

Apuntes de Física Atómica y Molecular

(Transcritos a L^AT_EX por Xavier Aznar)

Índice general

Índice alfabético	5
Capítulo 1. Átomos monoeléctricos	6
Introducción	6
1.1. Resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno	6
1.2. Orbitales atómicos	14
1.3. Estudio de las propiedades de un átomo hidrogenoide	20
1.4. Espectro de un átomo hidrogenoide. Reglas de selección	24
1.5. Momentos angulares atómicos	30
1.6. Ecuación diferencial de tipo hipergeométrico	43
1.7. Polinomios hipergeométricos	48
1.8. Ortogonalidad de los polinomios hipergeométricos respecto a la función peso $\rho(\mu)$	54
1.9. Determinación de las soluciones acotadas de la ecuación hipergeométrica	56
1.10. Cálculo del cuadrado de la norma de y_k	59
1.11. Ortogonalidad de las funciones $\Theta_{l,m}$	61
1.12. Obtención de la parte radial $R(r)$ de la función de onda	64
1.13. Ortogonalidad de la función radial $R(r)$	73
1.14. Normalización de la función radial	75
1.15. Determinación de las primeras funciones radiales $R_{n,l}(r)$	83
1.16. Átomo no perturbado (libre)	85
1.17. Átomo perturbado por una onda electromagnética del espectro visible	86
1.18. Ecuaciones de evolución de a_1 y a_2	89
1.19. Cálculo de las integrales de la interacción dipolar	89
1.20. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales de los coeficientes $a(t)$	92
1.21. Condiciones iniciales: Igualdad entre las probabilidades de transición	95
1.22. Método general de integración para pequeñas perturbaciones	96

1.23.	Duración de las transiciones	100
1.24.	Anchura de la banda de frecuencias capaces de inducir transiciones	102
1.25.	Determinación del coeficiente B_{21} de Einstein	102
1.26.	Resumen	103

Índice alfabético

A

Armónicos esféricos $Y_{l,m}$, 12

F

Factor giromagnético $\gamma = \frac{e}{2m_e}$, 38

Fórmula de Rodrigues, 54

Función de distribución radial $P_{nl}(r)$, 16

M

Magnetón de Bohr $\beta_M = \frac{e\hbar}{2m_e}$, 39

N

Nodos, 16

Número cuántico principal n , 70

O

Orbital atómico, 14

P

Parte angular de la función de onda

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi), 12$$

Polinomios de Laguerre $L_{n-l-1}^{2l+1}\left(2\frac{Z}{an}r\right)$,
13

Polinomios hipergeométricos $y_k(\mu)$, 54

Puntos nodales, 16

S

Superficie nodal, 16

Átomos monoeléctricos

Introducción

Aunque entre los átomos de la clasificación periódica el Hidrógeno y sus isótopos son los únicos que poseen un solo electrón, el estudio de estos sistemas tiene una importancia capital para la Física Cuántica. Ello es debido a que la ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta de manera exacta más que para los átomos o *iones hidrogenoides*, es decir, aquellos que pueden ser asimilados a un núcleo con carga Ze y un electrón atraído por él. Sin embargo, las soluciones obtenidas para éstos sirven de base para el estudio de problemas más complejos, tales como átomos polielectrónicos y moléculas.

1.1. Resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno

Consideremos el movimiento del electrón alrededor del núcleo inmóvil, tomando éste como el origen del sistema de referencia. Si no tenemos en cuenta el *spin* del electrón, el hamiltoniano \mathcal{H} del sistema se puede escribir de la siguiente manera:

$$(1.1.1) \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r)$$

donde la energía potencial $V(r)$ es la correspondiente a la interacción coulombiana entre el núcleo, de carga Ze y el electrón, de carga $-e$:

$$(1.1.2) \quad V(r) = -K \frac{Ze^2}{r}$$

donde $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ es la constante de Coulomb.

Puesto que el potencial de Coulomb posee simetría esférica, es preferible resolver el problema en coordenadas esféricas, porque en ellas es posible, como veremos, separar las variables en la ecuación de Schrödinger.

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

La relación entre coordenadas cartesianas y esféricas es la siguiente:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

El elemento de volumen $d\tau$ es, en este caso:

$$d\tau = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

En coordenadas esféricas, el operador laplaciano:

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

tiene la siguiente expresión:

$$(1.1.4) \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Utilizando las expresiones (1.1.1) y (1.1.4), la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\mathcal{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

se escribe

$$(1.1.5) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + K \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

Esta ecuación en derivadas parciales puede ser resuelta por separación de variables. Supongamos que la función $\psi(r, \theta, \varphi)$ se puede factorizar de la siguiente manera:

$$(1.1.6) \quad \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

Sustituyendo (1.1.6) en (1.1.5) y multiplicando por $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$ se obtiene la siguiente igualdad:

$$(1.1.7) \quad \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 \left(E + K \frac{Ze^2}{r} \right) = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

El primer término de esta igualdad es únicamente función de la variable r , mientras que el segundo lo es de las variables θ y φ . Ahora bien, como estas variables son independientes, para que esta igualdad se verifique,

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

es necesario que ambos miembros sean iguales a la misma constante C . Esta condición nos proporciona la siguiente ecuación diferencial ordinaria para $R(r)$:

$$(1.1.8) \quad \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 \left(E + K \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0$$

Un procedimiento análogo nos permite separar las variables θ y φ . De la igualdad:

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = C$$

se deduce, multiplicando por $\sin^2 \theta$ y agrupando términos, la siguiente expresión:

$$(1.1.9) \quad \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + C \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

El primer miembro de esta ecuación no depende más que de θ y el segundo no depende más que de φ . Por lo tanto esta igualdad sólo se verifica si ambos miembros son iguales a una cierta constante k , que supondremos real. La ecuación diferencial que debe verificar la función $\Phi(\varphi)$ es, por lo tanto

$$-\frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = k$$

Vamos a demostrar a continuación que las condiciones físicas impuestas a la función de onda obligan a que la constante k sea positiva.

La función de onda $\psi(r, \theta, \varphi)$ debe ser única para todo punto del espacio. Por lo tanto, fijadas las coordenadas (r, θ) , la función $\Phi(\varphi)$ ha de verificar las dos relaciones siguientes:

$$\Phi(\varphi = 0) \equiv \Phi(\varphi = 2\pi)$$

$$\Phi(\varphi = \pi) \equiv \Phi(\varphi = -\pi)$$

puesto que se verifican las siguientes identidades entre los puntos correspondientes:

$$(r, \theta, 0) \equiv (r, \theta, 2\pi)$$

$$(r, \theta, \pi) \equiv (r, \theta, -\pi)$$

Supongamos que la constante k sea estrictamente negativa. La ecuación diferencial resulta ser:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} - |k| \Phi = 0$$

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Poniendo $\omega = |k|$ por simplicidad de escritura, la solución $\Phi(\varphi)$ se escribe como sigue:

$$\Phi(\varphi) = Ae^{\omega\varphi} + Be^{-\omega\varphi}$$

Si hacemos que se cumpla la segunda condición de unicidad, tenemos:

$$Ae^{\omega\pi} + Be^{-\omega\pi} = Ae^{-\omega\pi} + Be^{\omega\pi} \Rightarrow A(e^{\omega\pi} - e^{-\omega\pi}) = B(e^{\omega\pi} - e^{-\omega\pi})$$

Como $\omega \neq 0$, de esta ecuación se deduce que $A = B$. Aplicando ahora la primera condición de unicidad, resulta:

$$2A = A(e^{2\omega\pi} + e^{-2\omega\pi}) \Rightarrow A = A \cosh(2\omega\pi)$$

ecuación que sólo se cumple si $A = 0$, puesto que

$$\cosh(2\omega\pi) > 1 \quad \forall \omega \neq 0$$

Por consiguiente, si k es negativa, la única solución posible de la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + k\Phi = 0$$

que cumple la condición de unicidad impuesta por la Física Cuántica, es la solución trivial $\Phi(\varphi) = 0$. En consecuencia, *es necesario adoptar el valor positivo para la constante k* . De aquí en adelante pondremos

$$k = m^2$$

donde m es un número real.

Las ecuaciones diferenciales que han de verificar las funciones $\Phi(\varphi)$ y $\Theta(\theta)$ son ahora:

$$(1.1.10) \quad -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + C \sin^2\theta = m^2$$

que podemos reescribir bajo la forma:

$$(1.1.11) \quad \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$$

$$(1.1.12) \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0$$

En resumen, mediante este procedimiento hemos separado las variables r , θ y φ . Vamos a continuación a integrar las tres ecuaciones diferenciales ordinarias (1.1.8), (1.1.11) y (1.1.12) que han resultado de aplicar este método de factorización.

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

1.1.1. Resolución de la ecuación para Φ . Las raíces del polinomio característico de la ecuación (1.1.11) son imaginarias puras:

$$\mathcal{P}^2 + m^2 = 0 \Rightarrow \mathcal{P} = \pm i m$$

La solución general de dicha ecuación es, por lo tanto:

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$$

Aplicando la primera condición de unicidad, obtenemos

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi) \Rightarrow A + B = Ae^{i2\pi m} + Be^{-i2\pi m}$$

Multiplicando por $e^{i\pi m}$ los dos miembros de la última ecuación, resulta;

$$Ae^{i\pi m} + Be^{i\pi m} = A^{-i\pi m} + Be^{-i\pi m} \Rightarrow A \sin(m\pi) = -B \sin(m\pi)$$

Aplicando la segunda condición de unicidad:

$$\begin{aligned} \Phi(\pi) = \Phi(-\pi) \Rightarrow Ae^{im\pi} + Be^{-im\pi} &= Ae^{-im\pi} + Be^{im\pi} \Rightarrow \\ \Rightarrow A \sin(m\pi) &= B \sin(m\pi) \end{aligned}$$

Por lo tanto, se ha de cumplir simultáneamente la relación:

$$A \sin(m\pi) = \pm B \sin(m\pi)$$

Esto quiere decir que ambos miembros de la igualdad han de ser nulos.

Supongamos, primeramente, que $\sin(mx) \neq 0$, es decir, el número real m no es entero. En estas condiciones obtenemos:

$$A = B = 0 \quad (\text{solución trivial})$$

Supongamos, por el contrario, que A o B son distintos de cero, es decir que existe una solución distinta de la trivial. Esto quiere decir, forzosamente, que se ha de anular $\sin(m\pi)$. Por lo tanto:

$$\sin(m\pi) = 0 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

m es un número entero

La condición de unicidad impuesta a la función de onda conduce a la conclusión de que la constante m ha de ser un número entero.

El conjunto infinito numerable de las exponenciales

$$e^{im\varphi} \quad \text{donde } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

es una **base** para las soluciones de la ecuación diferencial en Φ que verifiquen las condiciones de unicidad de la función de onda. En efecto: por una parte, cualquier solución puede expresarse como combinación lineal

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

de dichas exponenciales y, por otra, exponenciales de distinto m son ortogonales entre sí. Veamos esta última cuestión:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} (e^{im'\varphi})^* d\varphi &= \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \left[\frac{1}{i(m-m')} e^{i(m-m')\varphi} \right]_0^{2\pi} = \\ &= \frac{1}{i(m-m')} (e^{i(m-m')2\pi} - 1) = 0; \quad \forall (m-m') \neq 0 \end{aligned}$$

Si se trata del mismo número entero m , tenemos:

$$|e^{im\varphi}|^2 = \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} (e^{im\varphi})^* d\varphi = \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \Rightarrow |e^{im\varphi}| = \sqrt{2\pi}$$

La norma de esta función es, por lo tanto $\sqrt{2\pi}$ cualquiera que sea m . La **base** $\Phi_m(\varphi)$ **normalizada** de las soluciones $\Phi(\varphi)$ es, por consiguiente:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}; \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

1.1.2. Resolución de la ecuación para Θ . Polinomios de Legendre.

La ecuación

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

puede escribirse como una ecuación hipergeométrica (Ver Apéndice II, 1.6) haciendo el siguiente cambio de variable:

$$\begin{aligned} \cos \theta = \mu &\Rightarrow \sin \theta = \sqrt{1 - \mu^2} \\ d\theta &= -\frac{d\mu}{\sqrt{1 - \mu^2}} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \frac{d}{d\mu} \left((1 - \mu^2) \frac{d\Theta}{d\mu} \right) = (1 - \mu^2) \frac{d^2 \Theta}{d\mu^2} - 2\mu \frac{d\Theta}{d\mu}$$

Y la ecuación diferencial se transforma en:

$$(1 - \mu^2) \frac{d^2 \Theta}{d\mu^2} - 2\mu \frac{d\Theta}{d\mu} + \frac{C(1 - \mu^2) - m^2}{1 - \mu^2} \Theta = 0$$

Esta ecuación es muy conocida en la teoría de ecuaciones diferenciales (ver Apéndice II, 1.6) y no tiene soluciones finitas más que cuando se verifican las siguientes condiciones entre los parámetros C y m :

$$(1.1.13) \quad C = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$(1.1.14) \quad -l \leq m \leq l$$

Estas soluciones finitas $\Theta_{l,m}(\mu)$ se escriben (ver Apéndice II, 1.5.4):

$$\Theta_{l,m}(\mu) = \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} \left(\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \right)^{1/2} (1 - \mu^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{d\mu^{l-m}} (1 - \mu^2)^l$$

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

En el cuadro (1) se indican algunas funciones $\Theta_{l,m}(\mu)$ y su correspondiente expresión en función de θ :

$\Theta_{l,m}(\mu)$	$\Theta_{l,m}(\theta)$
$\Theta_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$	$\Theta_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$\Theta_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\mu$	$\Theta_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$
$\Theta_{1,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}(1-\mu^2)^{1/2}$	$\Theta_{1,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta$
$\Theta_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\mu^2-1)$	$\Theta_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta-1)$
$\Theta_{2,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}(1-\mu^2)^{1/2}\mu$	$\Theta_{2,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta$
$\Theta_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}(1-\mu^2)$	$\Theta_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2\theta$

CUADRO 1. Funciones $\Theta_{l,m}(\mu)$ y $\Theta_{l,m}(\theta)$

El producto de las funciones $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$ constituye la *parte angular de la función de onda*:

$$(1.1.15) \quad Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

Las funciones $Y_{l,m}$ se denominan *funciones o armónicos esféricos* y sustituyendo $\Phi(\varphi)$ en (1.1.15) por su expresión normalizada, se escriben como sigue:

$$(1.1.16) \quad Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}(\theta) e^{im\varphi}$$

donde

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ m &= -l, -l+1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

1.1.3. Resolución de la ecuación para $R(r)$. Polinomios de Laguerre. Reescribamos la ecuación (1.1.8) de otra forma, reemplazando C por $l(l+1)$:

$$(1.1.17) \quad R'' + \frac{2}{r}R' + \left(\frac{2E}{aK\epsilon^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

en la que

$$(1.1.18) \quad a = \frac{\hbar^2}{Km_e e^2}$$

1.1. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Esta ecuación ha sido objeto de numerosos estudios matemáticos (ver Apéndice II, 1.5.4) y sus soluciones finitas y normalizadas son de la forma:

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n}} \left(\frac{2}{n} \frac{Z}{a}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l \exp\left(-\frac{Z}{an} r\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{Z}{an} r\right)$$

donde

$$L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{Z}{an} r\right) = \frac{1}{(n-l-1)!} \left(\frac{2}{a} \frac{Z}{n} r\right)^{-(2l+1)} \exp\left(2\frac{Z}{an} r\right) \times \\ \times \frac{d^{n-l-1}}{d\left(2\frac{Z}{an} r\right)^{n-l-1}} \left(\left(\frac{2}{a} \frac{Z}{n} r\right)^{n+l} \exp\left(-2\frac{Z}{an} r\right)\right)$$

verificando los números naturales n y l las siguientes relaciones:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

y donde la energía total E del átomo ha de ser negativa y estar cuantificada:

$$(1.1.19) \quad E = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

Para $Z = 1$ se obtiene la fórmula de Bohr para el átomo de hidrógeno.

A las funciones

$$L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{Z}{an} r\right)$$

se les denomina *polinomios de Laguerre* y son soluciones de una ecuación diferencial hipergeométrica.

OBSERVACIÓN 1. Hemos dicho más arriba que la energía total E corresponde a las soluciones acotadas de la ecuación de Schrödinger para los átomos hidrogenoides es negativa (cuando el origen del potencial de Coulomb se toma en el infinito). Esto tiene una interpretación mecanicista, intuitiva y sencilla, en el caso del átomo de Bohr: para que el electrón esté ligado al protón, es necesario que su energía cinética sea, en valor absoluto, inferior a su energía potencial electrostática. En una situación análoga a la que se obtiene en el caso del sistema planetario: si la energía mecánica total del planeta es nula o positiva, su órbita es abierta (hipérbola o parábola). Si, por el contrario, es negativa, su órbita es cerrada (elipse).

En el cuadro (2) se indican algunas de las funciones $R_{n,l}(r)$ normalizadas.

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right)$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a}\right)$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a}\right)$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - 2\frac{Zr}{3a} + 2\frac{Z^2 r^2}{27a^2}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right)$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{6a^2}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right)$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right)$

CUADRO 2. Funciones $R_{n,l}(r)$ normalizadas

1.2. Orbitales atómicos

La función de onda total de un átomo hidrogenoide depende de tres números cuánticos, n , l y m , cuya interdependencia y cuyos valores enteros provienen de las condiciones de finitud y continuidad de la función de onda:

$$(1.2.1) \quad \psi_{nlm} = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

La existencia de números cuánticos discontinuos es, por tanto, una consecuencia de las condiciones matemáticas impuestas a la función de onda. Este resultado de la Teoría Cuántica rigurosa representa un avance extraordinario respecto a la teoría de Bohr, en la que es *necesario* postular la idea de cuantificación.

A propuesta de Mulliken, a la función de onda (1.2.1), que corresponde a una cierta combinación de los tres números cuánticos n , l y m , se le denomina **orbital atómico** (OA). Este nombre trata de señalar la existencia de una analogía con las órbitas de Bohr (trayectorias que los electrones seguirían en torno al núcleo), permite al mismo tiempo diferenciar la noción clásica de *órbita* de la noción cuántica de *orbital*, que tiene un sentido estocástico.

La significación física del número cuántico principal n aparece clara en el apartado anterior, sobre todo si nos fijamos en la fórmula que proporciona la energía del sistema. El sentido físico de los números cuánticos

1.2. ORBITALES ATÓMICOS CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

l y m lo explicaremos más adelante. En la clasificación de los estados electrónicos de los átomos, cada valor del número cuántico l viene designado por una letra (ver cuadro (3)):

l	Notación	Origen espectroscópico
0	s	<i>sharp</i>
1	p	<i>principal</i>
2	d	<i>diffuse</i>
3	f	<i>fundamental</i>
4	g	-
5	h	-

CUADRO 3. Letras asignadas a los números cuánticos l

A la función para $l = 0$, se le denomina función s , a la correspondiente a $l = 1$, función p , etc. Las cuatro primeras notaciones provienen de los nombres dados a las líneas espectrales atómicas de las diversas series del átomo de Hidrógeno.

Vamos a estudiar a continuación algunas particularidades de los orbitales atómicos.

Veamos cuál es la probabilidad de presencia del electrón en el espacio comprendido entre dos esferas de radios r y $r + dr$. La probabilidad de presencia en el volumen elemental $d\tau$ es:

$$\text{Probabilidad de presencia en } d\tau = |\psi_{nlm}|^2 d\tau$$

En el volumen elemental comprendido entre las dos esferas será, por lo tanto:

$$\text{Probabilidad}(r, r + dr) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Sacando fuera de la integral la función que sólo depende de la variable r queda:

$$\text{Probabilidad}(r, r + dr) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

Pero:

$$Y_{lm} = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) = \Theta_{l,m}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi)$$

Por lo tanto:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^\pi |\Theta_{l,m}(\cos \theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi$$

La primera integral se puede escribir también como:

$$\int_0^\pi |\Theta_{l,m}(\cos \theta)|^2 \sin \theta d\theta = - \int_0^\pi |\Theta_{l,m}(\cos \theta)|^2 d(\cos \theta) = \int_{-1}^{+1} |\Theta_{l,m}(\mu)|^2 d\mu$$

donde hemos hecho el cambio de variable $\cos \theta = \mu$. En el Apéndice II, 1.5.4 se demuestra que la última integral es igual a la unidad, porque hemos escogido los polinomios $\Theta_{l,m}(\mu)$ normalizados en el intervalo $(-1, 1)$.

Por otra parte, en el apartado (1.1.1) hemos tomado también las funciones $\Phi_m(\varphi)$ normalizadas, con lo que queda:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

y, consecuentemente:

$$(1.2.2) \quad \text{Probabilidad}(r, r + dr) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = P_{nl}(r) dr$$

donde la función $P_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$ se le denomina *función de distribución radial*. En las figuras (1) y (2) se pueden ver las formas de la función radial $R_{nl}(r)$ y de la función de distribución radial $P_{nl}(r)$ para algunas combinaciones de los números n y l . Los puntos en los que la parte radial se anula se denominan *puntos nodales* o simplemente *nodos*. Una superficie en que la parte radial se anula en todos sus puntos se denomina, por analogía, *superficie nodal*.

Se puede ver en la figura (1) que las funciones $1s$, $2p$ y $3d$ no tienen nodos, puesto que no atraviesan el eje r . Las funciones $2s$ y $3p$ tienen cada una un nodo y la función $3s$ posee dos. Se deduce fácilmente que el número de nodos de la parte radial siempre es igual a $n - l - 1$.

La probabilidad de presencia del electrón en un punto cualquiera del espacio es función no sólo de la variable r , sino también de los valores de los ángulos θ y φ . Depende, por lo tanto, de la parte angular Y_{lm} . Examinemos más detalladamente dicha parte angular de la función de onda. Estas funciones son complejas debido a la contribución de $\Phi(\varphi)$ y en la mayoría de los casos es más cómodo utilizar funciones reales. Como las funciones Y_{lm} e $Y_{l,-m}$ son degeneradas, su combinación lineal es también solución de la ecuación de Schrödinger con el mismo valor propio de la energía. Podemos definir a partir de ellas unas nuevas funciones angulares Y'_{lm} e Y''_{lm}

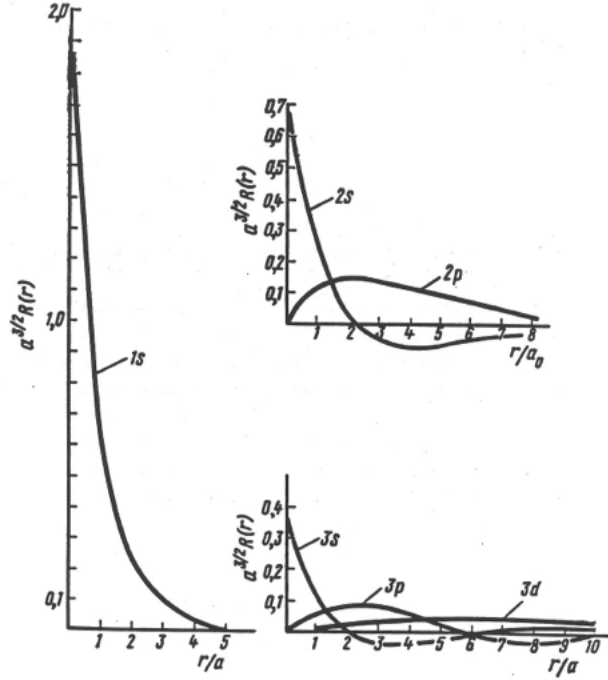


FIGURA 1. Forma de las funciones radiales para el átomo de Hidrógeno

de la siguiente manera:

$$(1.2.3) \quad \begin{aligned} Y'_{lm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l,m} + Y_{l,-m}) \\ Y''_{lm} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{l,m} - Y_{l,-m}) \end{aligned}$$

Con esta nueva definición, tenemos dos series de soluciones reales para los armónicos esféricos:

$$(1.2.4) \quad Y_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}(\theta) \begin{cases} \cos(m\varphi) \\ \sin(m\varphi) \end{cases}$$

donde ahora $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ y $m = 0, 1, 2, \dots, l$.

Se puede admitir, sin perder generalidad, que las funciones reales que contienen $\sin(m\varphi)$ corresponden a las que anteriormente asignábamos a los valores negativos de m , mientras que las que contienen $\cos(m\varphi)$, corresponden a las que asignábamos a los valores positivos.

En el cuadro (4) se indican algunas funciones angulares correspondientes a diferentes combinaciones de los números cuánticos l y m . En

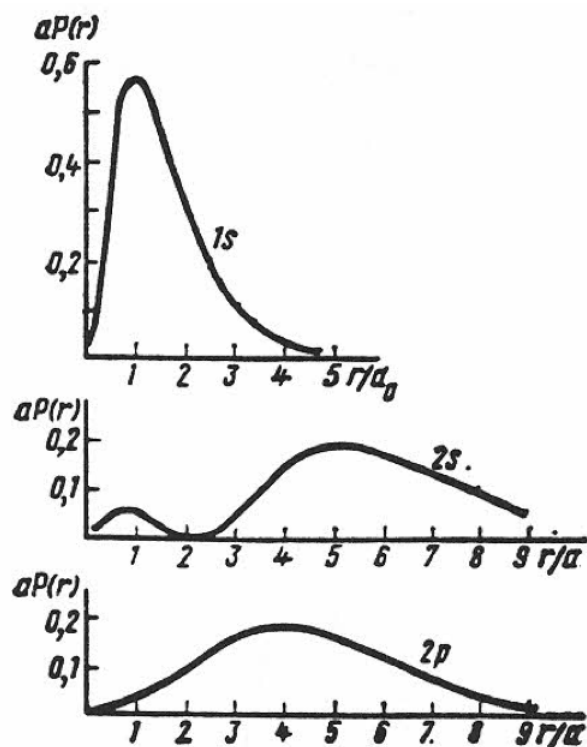


FIGURA 2. Funciones de distribución radial del átomo de Hidrógeno

ella se ordenan dichas funciones y sus combinaciones lineales atribuyéndoles una orientación según los ejes cartesianos. Esto se hace teniendo en cuenta las relaciones:

$$\cos \theta = \frac{z}{r}; \quad \sin \theta \sin \varphi = \frac{y}{r}; \quad \sin \theta \cos \varphi = \frac{x}{r}$$

En la figura (3) se representan los diagramas de las partes angulares del cuadro (4). Corresponden a superficies en cuyos puntos el valor numérico de un determinado armónico esférico es siempre el mismo.

Si proyectamos las superficies de la figura (3) sobre los planos coordenados, obtenemos los diagramas más simples indicados en la figura (4).

El armónico esférico del orbital s es independiente de las variables θ y φ , por lo que la probabilidad de presencia del electrón es la misma en todos los puntos que se encuentran a la misma distancia r del núcleo. Viene representado por una esfera.

El orbital p_z tiene la forma de una cosinusoide volúmica, alargada según el eje z . Su signo viene determinado por el de la función $\cos \theta$. Además,

1.2. ORBITALES ATÓMICOS

l	m	Y_{lm}	Combinación lineal	Notación
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	-	s
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$	-	p_z
1	-1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{1,1} - Y_{1,-1})$	p_y
1	1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,1} + Y_{1,-1})$	p_x
2	0	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	-	d_{z^2}
2	1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin (2\theta) \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,1} + Y_{2,-1})$	d_{xz}
2	-1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin (2\theta) \sin \varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{2,1} - Y_{2,-1})$	d_{yz}
2	2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos (2\varphi)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,2} + Y_{2,-2})$	$d_{x^2-y^2}$
2	-2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin (2\varphi)$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{2,2} - Y_{2,-2})$	d_{xy}

CUADRO 4. Partes angulares de la función de onda para el átomo de Hidrógeno

es nulo en todo el plano $\{xy\}$ al ser en este caso $\theta = \pi/2$, por lo que dicho plano es nodal. Las mismas propiedades tienen los orbitales p_x y p_y , alargados según los ejes x e y y cuyos planos nodales son $\{yz\}$ y $\{xz\}$ respectivamente.

Los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} y $d_{x^2-y^2}$ poseen cada uno dos planos nodales perpendiculares entre sí, mientras que los orbitales s y d_{z^2} no tienen ninguno. El número total de nodos y de planos nodales de todo orbital atómico es igual a $n - 1$.

Pasemos ahora a describir la función total del orbital atómico de un átomo hidrogenoide. En la tabla (5) se indican dichas funciones en su versión real y normalizada para algunos valores de n , l y m .

La representación gráfica de una función de onda total es difícil de realizar porque depende de tres variables r , θ y φ . Nos vemos obligados a servirnos de varias curvas para una sola función. En la figura (5) se indica un ejemplo de representación para el orbital $2p_x$. Aunque la imagen que proporciona sobre la función no sea lo suficientemente clara, la representación contiene todo lo necesario para evaluar $\psi(r, \theta, \varphi)$ en todo punto del espacio:

1.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE UN ÁTOMO HIDROGENOIDE

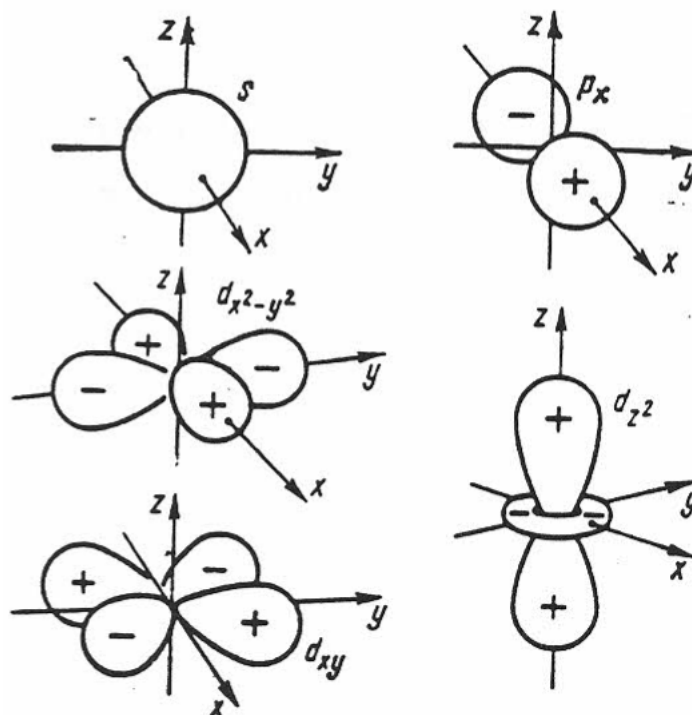


FIGURA 3. Diagramas de las partes angulares de la función de onda del átomo de Hidrógeno

Las curvas de contorno espaciales de ψ y ψ^2 en función de dos variables (dejando la tercera fija) constituyen el mejor medio de representar la función de onda total. En la figura (5) son representados los valores de ψ en función de las coordenadas x e y para $z = 0$. Estas curvas se establecen por ordenador y existen programas que permiten, además de calcular la función, elegir la escala y la proyección adecuadas y dibujar su superficie con ayuda de un *plotter*.

1.3. Estudio de las propiedades de un átomo hidrogenoide

Conocida la función de onda de un sistema, se puede hacer el estudio de toda la propiedad del mismo que tenga una representación cuántica. Es decir, cuando a dicha propiedad le corresponde un determinado operador A , el valor esperado de la misma en el estado ψ es:

$$\langle A \rangle = \int_{\tau} \psi^* A \psi d\tau$$

donde τ representa todo el espacio en el que está definida la función de onda. En este capítulo mostraremos algunos ejemplos de esto.

1.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

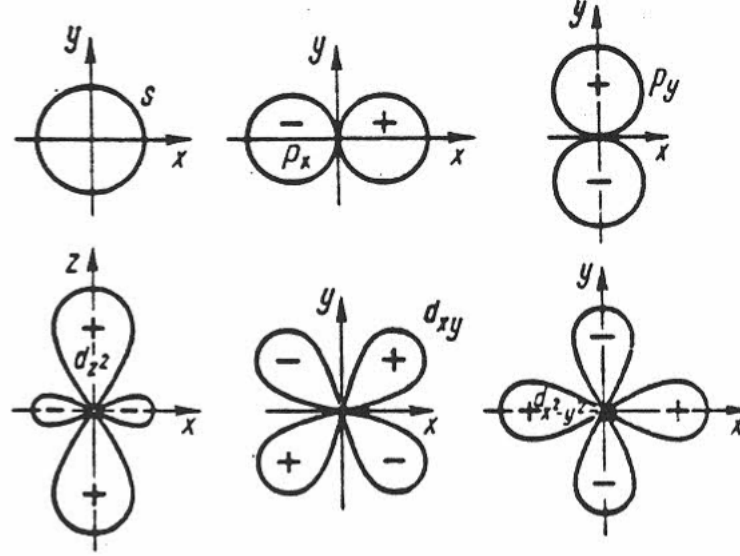


FIGURA 4. Diagrama de las partes angulares de la función de onda del átomo de Hidrógeno sobre los planos coordenados.

1.3.1. Cálculo de la distancia media del electrón al núcleo. Veamos, a modo de ejemplo, cómo se determina la distancia media del electrón al protón en el átomo de Hidrógeno, en el caso en que éste se encuentre en su estado fundamental $1s$. La función de onda es:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} e^{-r/a}$$

Como el operador que corresponde a la distancia electrón-protón es simplemente *multiplicar por r* , tendremos:

$$\langle r \rangle = \int_{\tau} \psi_{1s}^* r \psi_{1s} d\tau = \frac{1}{\pi} a^{-3} \int_0^{\infty} r^3 e^{-2r/a} dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Las dos últimas integrales son inmediata y su producto vale 4π . La primera integral aparece frecuentemente en cálculos de este tipo y se integra por partes. La fórmula general es:

$$\int x^n e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \left(x^n - \frac{n x^{n-1}}{\alpha} + \frac{n(n-1) x^{n-2}}{\alpha^2} - \dots + \frac{(-1)^n n!}{\alpha^n} \right)$$

Aplicándolo a nuestro caso obtenemos

$$\int_0^{\infty} r^3 e^{-r/a} dr = \frac{3}{8} a^4$$

1.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

n	l	m	Notación	Función
1	0	0	$1s$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} A^{3/2} e^{-Ar}$
2	0	0	$2s$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} A^{3/2} (2 - Ar) e^{-\frac{A}{2}r}$
2	1	0	$2p_z$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} A^{5/2} r e^{-\frac{A}{2}r} \cos \theta$
2	1	1	$2p_x$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} A^{5/2} r e^{-\frac{A}{2}r} \sin \theta \cos \varphi$
2	1	-1	$2p_y$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} A^{5/2} r e^{-\frac{A}{2}r} \sin \theta \sin \varphi$
3	0	0	$3s$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} A^{3/2} (27 - 18Ar + 2A^2r^2) e^{-\frac{Ar}{3}}$
3	1	0	$3p_z$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} A^{5/2} (6 - Ar) r e^{-\frac{Ar}{3}} \cos \theta$
3	1	1	$3p_x$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} A^{5/2} (6 - Ar) r e^{-\frac{Ar}{3}} \sin \theta \cos \varphi$
3	1	-1	$3p_y$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} A^{5/2} (6 - Ar) r e^{-\frac{Ar}{3}} \sin \theta \sin \varphi$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} A^{7/2} r^2 e^{-\frac{Ar}{3}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	1	$3d_{xz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} A^{7/2} r^2 e^{-\frac{Ar}{3}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} A^{7/2} r^2 e^{-\frac{Ar}{3}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} A^{7/2} r^2 e^{-\frac{Ar}{3}} \sin^2 \theta \cos(2\varphi)$
3	2	-2	$3d_{xy}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} A^{7/2} r^2 e^{-\frac{Ar}{3}} \sin^2 \theta \sin(2\varphi)$

CUADRO 5. Funciones de onda de un átomo hidrogenoide

con lo que finalmente:

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2}a$$

Por consiguiente, la distancia media que separa el electrón del protón en el estado fundamental del átomo de Hidrógeno es 1,5 veces mayor que el radio de la primera órbita de Bohr. De una manera general, para otros estados y otros átomos (hidrogenoides) la distancia media viene dada por la expresión:

$$(1.3.1) \quad \langle r \rangle = a \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right]$$

1.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

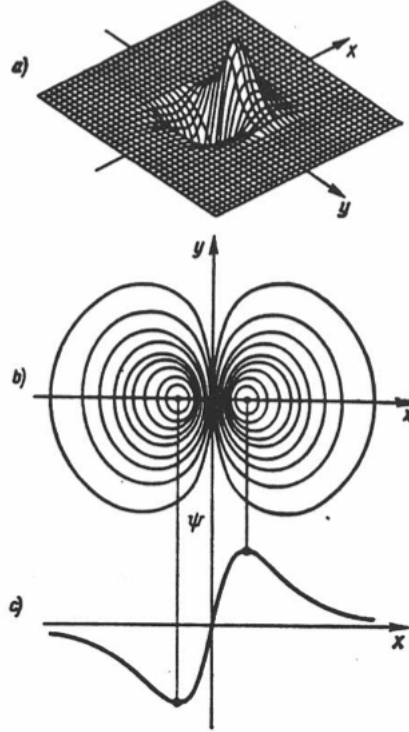


FIGURA 5. Diferentes representaciones de la función de onda total $2p_x$ a) Representación tridimensional b) Curvas de contorno en el plano $\{xy\}$ (lugares geométricos de los puntos que corresponden a los mismos valores de ψ) c) Variación de la función de onda a lo largo del eje x .

Resulta interesante comparar la distancia media $\langle r \rangle$ del electrón al protón, en el estado fundamental del átomo de Hidrógeno, con su distancia más probable. Esta última corresponde a la distancia para la cual la *función de distribución radial* es máxima. En el estado $1s$, dicha función es:

$$P_{10}(r) = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2\frac{r}{a}}$$

El valor de r para el cual P_{10} es máxima resulta ser:

$$\frac{dP_{10}}{dr} = \frac{8}{a^3} \left(1 - \frac{r}{a}\right) r e^{-2\frac{r}{a}} = 0 \Rightarrow \begin{cases} r = 0 \\ r = a \\ r = \infty \end{cases}$$

Evidentemente, para $r = 0$ la función de distribución radial es siempre nula, ya que $R(r)$ está acotada en todo el espacio. A dicho punto le corresponde un mínimo de dicha función. Lo mismo sucede cuando r tiene

a infinito, al ser dominante el infinitésimo exponencial. El máximo corresponde, finalmente, al radio de la primera órbita de Bohr. Es decir, la distancia más probable del electrón al núcleo en el orbital atómico $1s$ coincide con el radio de Bohr, pero no coincide con la distancia media $\langle r \rangle$ del electrón en dicho estado. La (2) permite ver las razones de esta no coincidencia. La densidad de probabilidad definida por la función $P(r)$ no es simétrica con respecto a su máximo, que se produce para $r = a$, y existe una probabilidad bastante elevada de encontrar el electrón a distancias superiores a $2a$, lo que hace que la distancia media $\langle r \rangle$ sea siempre superior a la más probable.

1.4. Espectro de un átomo hidrogenoide. Reglas de selección¹

La absorción y emisión de un cuanto luminoso se rige por la condición de Bohr:

$$(1.4.1) \quad h\nu = E_k - E_l$$

donde E_k y E_l son los niveles de energía que corresponden a los estados caracterizados por las funciones ψ_k y ψ_l .

Hemos visto que la energía del átomo hidrogenoide viene dada por la fórmula (1.1.19) y que depende sólo del número cuántico principal. Si el átomo se encuentra en un estado al que corresponde el número cuántico n , su energía será:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

En estas condiciones puede interaccionar una onda electromagnética (ver Apéndice III, 1.15.4) de frecuencia ν , *absorbiendo* un cuanto $h\nu$ y pasando al estado caracterizado por el número cuántico $n' > n$, siempre que se verifique la relación:

$$h\nu = \frac{Z^2 e^4 m_e}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Análogamente, si se encuentra en el estado correspondiente al número cuántico n' , puede pasar al estado n *emitiendo* un cuanto de luz $h\nu$.

En la figura (6) se indican los posibles niveles energéticos del átomo de Hidrógeno ($Z = 1$) y la curva correspondiente a la energía potencial.

¹Con objeto de desarrollar algunos de los conceptos que intervienen en este Apartado, estudiamos en el Apéndice III, 1.5.4 la interacción entre una onda electromagnética luminosa y un átomo sencillo, constituido por dos niveles energéticos solamente. En dicho estudio se justifica, en el marco de la aproximación semiclásica, la existencia de las transiciones inducidas (emisión y absorción) que tanta importancia han tenido en el desarrollo de la Ciencia.

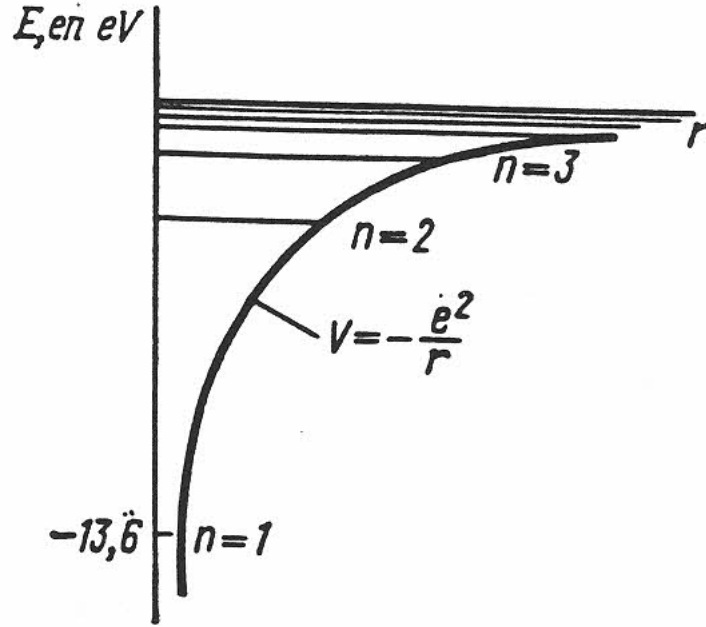


FIGURA 6. Energía potencial y niveles de energía del átomo de Hidrógeno.

Las transiciones entre estos niveles son las responsables del espectro de emisión del átomo, cuyas líneas más importantes, determinadas experimentalmente, indicamos en el cuadro (6).

Las longitudes de onda del cuadro #tablaV están relacionadas con las frecuencias ν de transición por la expresión $\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Las intensidades de las líneas son relativas, habiendo tomado como referencia la intensidad de la línea α de la serie de Lyman ($\lambda = 121,5668 \text{ nm}$).

Los espectros atómico no vienen caracterizados solamente por la energía de transición de los cuantos emitidos o absorbidos, sino además por las probabilidades de que estos fenómenos se produzcan. La intensidad de las líneas observadas depende de esta probabilidad, a la que se denomina también *fuerza de oscilador*.

En la aproximación dipolar (ver ##Apéndice III), la probabilidad f_{kl} de que se produzca una transición espontánea entre el estado $\psi \equiv \psi_{nlm}$ y el estado $\psi \equiv \psi_{n'l'm'}$ depende de la energía de transición, ΔE_{kl} , y del momento dipolar de transición $D_{kl'}$ (fórmula de Mulliken y Rieke):

$$f_{kl} = K \Delta E_{kl} D_{kl}^2$$

<u>Longitud de onda (nm)</u>		<u>Intensidad relativa</u>
92.6226		15
93.0748		20
93.7803		30
94.9743	δ	50
97.2537	γ	100
102.5722	β	300
121.5668	} α	1000
121.5674		500
Lyman		
<hr/>		
383.5384		5
388.9049		6
397.0072		8
410.174	δ	15
434.047	γ	30
486.133	β	80
656.272	} α	120
656.2852		180
Balmer		
<hr/>		
954.597		5
1004.94	δ	7
1093.81	γ	12
1281.81	β	20
1875.10	α	40
Paschen		
<hr/>		
2165.53		5
2625.15		8
4051.16		15
4652.51		4
7457.8		6
12368.5		3

CUADRO 6. Líneas de emisión del átomo de Hidrógeno

donde K es una constante que depende del sistema de unidades utilizado, $\Delta E_{kl} = E_k - E_l$, y el término dipolar viene definido como:

$$D_{kl} = \sum_0^p \int_{\tau} \psi^* r_j \psi_l d\tau$$

donde r_j es el radio vector del electrón j -ésimo del átomo.

Las transiciones para las cuales $D_{kl} = 0$ se llaman prohibidas en la aproximación dipolar. Su intensidad es nula y las líneas correspondientes no aparecen en el espectro. Es, por lo tanto, de gran importancia en espectroscopía el determinar las *reglas de selección* que cada aproximación impone, puesto que ello nos permitirá asignar las líneas observadas experimentalmente a transiciones entre niveles energéticos.

Es necesario señalar que transiciones *prohibidas* en una determinada aproximación, la dipolar por ejemplo, pueden no serlo en otra aproximación de orden mayor (cuadrupolar, octopolar, etc) y ser responsable de líneas de emisión o absorción. Su probabilidad de transición es, en general, mucho menor que la correspondiente a las transiciones inducidas por la integración dipolar, lo que exige la utilización de técnicas muy sensibles para poder observarlas.

Veamos cómo se establecen las reglas de selección en la aproximación dipolar. Descomponiendo el vector r_j en sus componentes (x, y, z) , tenemos que calcular las integrales:

$$\begin{aligned}\int_{\tau} \psi_k^* x \psi_l d\tau &= D_{n'l'm',nlm}^x \\ \int_{\tau} \psi_k^* y \psi_l d\tau &= D_{n'l'm',nlm}^y \\ \int_{\tau} \psi_k^* z \psi_l d\tau &= D_{n'l'm',nlm}^z\end{aligned}$$

Cada una de estas tres integrales representa la probabilidad de que se produzca una absorción (o emisión) de luz polarizada según uno de los ejes coordenados. Calculemos la última de las integrales descomponiendo las funciones de onda en su parte radial y su parte angular y recordando que $z = r \cos \theta$:

$$\int_{\tau} \psi_k^* z \psi_l d\tau = \int_0^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_0^{\pi} \Theta_{l'm'} \Theta_{lm} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^* \Phi_m d\varphi$$

Como hemos visto en el apartado (1.1.1), la última integral es igual a la unidad para $m = m'$ y se anula para $m \neq m'$. Por lo tanto, *en la aproximación dipolar, la regla de selección para el número cuántico m es:*

$$m' - m = \Delta m = 0$$

Poniendo ahora $m = m'$ para las transiciones *permitidas* tenemos:

$$\int_{\tau} \psi_k^* z \psi_l d\tau = \int_0^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_0^{\pi} \Theta_{l'm} \Theta_{lm} \cos \theta \sin \theta d\theta$$

Calculemos ahora la integral en θ . Haciendo el cambio de variables $\cos \theta = \mu$, dicha integral se transforma en:

$$\int_0^\pi \Theta_{l'm} \Theta_{lm} \cos \theta \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 \Theta_{l'm} \Theta_{lm} \mu d\mu$$

Ahora bien, en el Apéndice II, 1.5.4 se indica la siguiente relación de recurrencia entre las funciones $\Theta(\mu)$:

$$\mu \Theta_{lm} = \left(\frac{(l+1)^2 - m^2}{4(l+1)^2 - 1} \right)^{1/2} \Theta_{l+1,m} + \left(\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \right)^{1/2} \Theta_{l-1,m}$$

Sustituyendo en la integral, queda:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l'm} \Theta_{lm} \mu d\mu = \int_{-1}^1 \Theta_{l'm} (A \Theta_{l+1,m} + B \Theta_{l-1,m}) d\mu$$

donde A y B son constantes.

Puesto que las funciones $\Theta(\mu)$ son ortogonales (ver Apéndice II, 1.5.4), la integral será distinta de cero sólo cuando se verifique una de las siguientes relaciones:

$$\begin{cases} l' = l - 1 \\ l' = l + 1 \end{cases}$$

lo que permite enunciar de la siguiente manera la *regla de selección en la aproximación dipolar para el número cuántico l* :

$$\Delta l = \pm 1$$

Es más fácil evaluar la integral en la variable r , pero se puede indicar que, para las transiciones dipolares, no existe ninguna restricción concerniente al número cuántico principal n .

Las reglas de selección $\Delta m = 0$; $\Delta l = \pm 1$ se refieren a las transiciones en las que se absorbe o emite luz linealmente polarizada según el eje z . Si sobre el átomo no actúa ningún campo externo que introduzca una dirección privilegiada (com por ejemplo un campo magnético, en el caso del efecto Zeeman, o un campo eléctrico, en el caso del efecto Stark) no cabe distinguir entre los ejes x , y o z . Se dice que el átomo es *libre* y se observa experimentalmente que, en un gas constituido por este tipo de átomos, la emisión *espontánea* no está polarizada y la absorción de la luz linealmente polarizada es la misma en cualquier dirección del espacio. Cualquiera de éstas puede ser, por lo tanto, el eje z . En el átomo libre no se puede deshacer esta ambigüedad, por lo que se admite como dirección z la del campo eléctrico inductor de la transición o la del campo eléctrico emitido por el átomo.

Si exteriormente se fija una dirección privilegiada se escoge ésta como el eje z . En este caso veamos a qué reglas de selección conduce a la inducción debida a un campo eléctrico luminoso polarizado circularmente y propagándose según el eje z . Es decir, un campo eléctrico que se puede descomponer en dos componentes según los ejes del eje x e y , desfasadas entre ellas un ángulo $\pi/2$. Las integrales de momento dipolar de transición que es necesario calcular son ahora:

$$\begin{aligned}\int_{\tau} \psi_k^* x \psi_l d\tau &= D_{n'l'm',nlm}^x \\ \int_{\tau} \psi_k^* y \psi_l d\tau &= D_{n'l'm',nlm}^y\end{aligned}$$

Calculemos la primera:

$$\int_{\tau} \psi_k^* x \psi_l d\tau = \int_0^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_0^{\pi} \Theta_{l'm'} \Theta_{lm} \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^* \Phi_m \cos \varphi d\varphi$$

La última de las integrales resulta ser:

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \Phi_{m'} \Phi_m \cos \varphi d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} \left(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \right) d\varphi = \\ &= \frac{1}{4\pi} \left(\int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{i(m+1)\varphi} d\varphi + \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{i(m-1)\varphi} d\varphi \right)\end{aligned}$$

La cantidad encerrada entre paréntesis es distinta de cero sólo cuando se cumple una de estas dos condiciones:

$$\begin{cases} m' = m + 1 \\ m' = m - 1 \end{cases}$$

Por lo tanto, en la aproximación dipolar la regla de selección para la luz circularmente polarizada para el número cuántico m es:

$$\Delta m = \pm 1$$

Análogamente se demuestra que la regla de selección para l es la misma que en el caso anterior.

Generalmente todas las direcciones del espacio son equivalentes y la única regla de selección aplicada se refiere al número cuántico l . Es decir:

$$\Delta l = \pm 1$$

Así, los espectros de los átomos con un sólo electrón pueden interpretarse como transiciones del estado s al estado p ; del estado p a los estados s y d ; del estado d a los estados p y f ; etc. Las demás transiciones son *prohibidas* y no se observan experimentalmente.

1.5. MOMENTOS ANGULARES ATÓMICOS Y MOLECULARES

Una consecuencia importante de las reglas de selección es que los átomos hidrogenoides son a veces incapaces de volver rápidamente al estado fundamental una vez excitados. Por ejemplo, la transición del estado ψ_{200} al estado ψ_{100} no es posible más que por una intervención exterior o por colisiones con otros átomos. Tales estados de excitación de larga vida se denominan *metaestables*.

1.5. Momentos angulares atómicos

La noción de momento angular tiene una gran importancia cuando se trata de clasificar los diferentes estados de los sistemas atómicos y moleculares. El momento angular permite esclarecer el sentido físico de los momentos cuánticos l y m .

1.5.1. Operadores L^2 y L_z . De las relaciones de correspondencia entre las magnitudes mecánicas clásicas y sus correspondientes operadores cuánticos se deducen los operadores L_x , L_y y L_z :

$$\begin{aligned}L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}$$

El cuadrado del momento angular es el operador:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Puesto que la función de onda viene expresada en coordenadas esféricas, conviene obtener la expresión de estos operadores en dichas coordenadas para determinar más fácilmente sus valores propios. Para ello procederemos de la siguiente manera:

En el Apéndice I hemos obtenido las expresiones de los operadores $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ en función de las derivadas respecto a r , θ y φ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\end{aligned}$$

1.5. MOMENTOS ANGULARES PARA ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Utilizando estas expresiones obtenemos fácilmente:

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

Aplicando dos veces el operador L_x obtenemos L_x^2 :

$$\begin{aligned} L_x^2 &= -\hbar^2 \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left(\sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \varphi \cos \varphi (1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cot \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \cot \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \cot^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned}$$

Análogamente

$$\begin{aligned} L_y^2 &= -\hbar^2 \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left(\cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi (1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cot \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \right. \\ &\quad \left. - 2 \cot \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \cot^2 \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ L_z^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

Por lo tanto, el operador L^2 puede escribirse como sigue:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + (1 + \cot^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Ahora bien, teniendo en cuenta que:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) = \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

y que:

$$1 + \cot^2 \theta = \frac{\sin^2 \theta + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \frac{1}{\sin^2 \theta}$$

podemos escribir, finalmente:

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Según nos enseña la Mecánica Cuántica, si dos operadores conmutan, se pueden medir simultáneamente los observables que representan. Por

1.5. MOMENTOS ANGULARES ESPACIALES COMO MONOELECTRÓNICOS

el contrario, si no conmutan es imposible determinar al mismo tiempo dichos valores. Veamos cuales son las reglas de conmutación de los operadores definidos más arriba.

Para determinar el conmutador de los operadores L_x y L_y es conveniente operar con las coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned}
 [L_x, L_y] &= L_x L_y - L_y L_x = \\
 &= -\hbar^2 \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right\} = \\
 &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - \right. \\
 &\quad \left. - zy \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - x \frac{\partial}{\partial y} - xz \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \right) = \\
 &\quad -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -\hbar^2 \frac{L_z}{i\hbar} = i\hbar L_z
 \end{aligned}$$

Por rotación circular de las coordenadas cartesianas se obtiene inmediatamente:

$$\begin{aligned}
 [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\
 [L_z, L_x] &= i\hbar L_y
 \end{aligned}$$

De estas relaciones de conmutación se deduce que no se pueden medir simultáneamente dos componentes del momento angular. Es decir, no se puede determinar de una manera exacta la dirección espacial del vector momento angular.

Veamos ahora cuáles son las relaciones de conmutación entre L^2 y los operadores L_x, L_y, L_z :

$$[L^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z] + [L_z^2, L_z]$$

Calculemos los conmutadores del segundo término de la igualdad. El último de ellos es inmediato:

$$[L_z^2, L_z] = (L_z L_z) L_z - L_z (L_z L_z) = 0$$

Veamos ahora los otros dos conmutadores. El primero de ellos:

$$[L_x^2, L_z] = L_x L_x L_z - L_z L_x L_x$$

Pero para cualquier pareja de operadores se verifica:

$$AB = [A, B] + BA$$

1.5. MOMENTOS ANGULARES PARA ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Por lo tanto

$$\begin{aligned} L_x L_x L_z &= L_x ([L_x, L_z] + L_z L_x) = -L_x [L_z, L_x] + L_x L_z L_x = \\ &= -i\hbar L_x L_y + ([L_x, L_z] + L_z L_x) L_x = \\ &= -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x + L_z L_x L_x \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión el conmutador, queda:

$$[L_x^2, L_z] = -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x$$

Por otra parte:

$$[L_y^2, L_z] = L_y L_y L_z - L_z L_y L_y$$

$$\begin{aligned} L_y L_y L_z &= L_y ([L_y, L_z] + L_z L_y) = i\hbar L_y L_x + ([L_y, L_z] + L_z L_y) L_y = \\ &= i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y + L_z L_y L_y \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$[L_y^2, L_z] = i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y$$

Finalmente el conmutador $[L^2, L_z]$ resulta ser:

$$[L^2, L_z] = 0$$

Análogamente se obtienen los otros dos conmutadores:

$$[L^2, L_x] = 0$$

$$[L^2, L_y] = 0$$

Teniendo en cuenta estos resultados, se pueden medir simultáneamente el valor del módulo y el de una componente del momento angular. Además, si dos operadores conmutan tienen las mismas funciones propias. En efecto; sean los operadores L^2 y L_z y supongamos que ψ sea una función propia de L^2 para el autovalor a no degenerado:

$$L^2 \psi = a \psi$$

Aplicando el conmutador $[L^2, L_z]$ a la función ψ tenemos:

$$[L^2, L_z] \psi = 0 \Rightarrow L^2 (L_z \psi) = L_z (L^2 \psi) = a L_z \psi$$

Por lo tanto la función $L_z \psi$ es función propia de L^2 para el valor propio a . Esto quiere decir que $L_z \psi$ coincide con ψ , en cuyo caso el operador L_z sería el operador identidad, o bien es proporcional a dicha función:

$$L_z \psi = b \psi$$

1.5. MOMENTOS ANGULARES PARA ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

lo que quiere decir que ψ es también función propia del operador L_z para el autovalor b . Vamos a aprovechar esta propiedad para calcular las funciones propias y los valores propios de los operadores L^2 y L_z .

1.5.2. Sentido físico de los números cuánticos l y m . Los números cuánticos l y m intervienen en los valores propios de los operadores L^2 y L_z por lo que vamos a determinar cuáles són las funciones propias de estos operadores. Para ello demostraremos que conmutan con el operador hamiltoniano \mathcal{H} :

$$[L^2, \mathcal{H}] = 0 \quad ; \quad [L_z, \mathcal{H}] = 0$$

Si esto es así, las funciones ψ_{nlm} , que son funciones propias del operador \mathcal{H} serán las funciones propias de L^2 y L_z .

Para demostrar dichas relaciones de conmutación recordemos que el hamiltoniano puede escribirse como sigue:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - K \frac{Ze^2}{r} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - K \frac{Ze^2}{r}$$

donde el operador $\mathbf{p}^2 \equiv (p_x, p_y, p_z)$ viene definido como

$$p_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial k} \quad ; \quad k = x, y, z$$

Con estos convenios, los operadores L_x , L_y , L_z pueden expresarse de la siguiente manera:

$$L = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = (L_x, L_y, L_z) \Rightarrow \begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$

Por otra parte, se pueden verificar fácilmente las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [p_k, p_q] &= 0 \quad ; \quad [p_k, p_q^2] = 0 \quad ; \quad \forall (k, q) \\ [k, p_q] &= 0 \quad ; \quad [k, p_q^2] = 0 \quad ; \quad k \neq q \end{aligned}$$

Veamos ahora cual es el conmutador $[k, p_k]$. Para ello veamos su acción sobre una función $f(x, y, z)$:

$$\begin{aligned} [k, p_k] &= k(p_k f) - p_k(kf) = -i\hbar \left(k \frac{\partial f}{\partial k} - \frac{\partial}{\partial k} (kf) \right) = \\ &= -i\hbar \left(k \frac{\partial f}{\partial k} - f - k \frac{\partial f}{\partial k} \right) = i\hbar f \end{aligned}$$

Por lo tanto: $[k, p_k] = i\hbar$ para $k = x, y, z$.

1.5. MOMENTOS ANGULARES ESPINORIOS EN LOS ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Calculemos, así mismo, el conmutador $[k, p^2]$

$$\begin{aligned} [k, p^2] &= [k, p_k^2] = kp_k p_k - p_k p_k = (p_k k + [k, p_k]) p_k - p_k p_k k = \\ &= p_k k p_k + i\hbar p_k - p_k p_k k = p_k (p_k k + [k, p_k]) + i\hbar p_k - p_k p_k k \\ [k, p^2] &= 2i\hbar p_k \end{aligned}$$

Apliquemos estos resultados al cálculo del conmutador $[L_z, \mathcal{H}]$:

$$\begin{aligned} [L_z, \mathcal{H}] &= (xp_y - yp_x) \left(\frac{p^2}{2m_e} - K \frac{Ze^2}{r} \right) - \left(\frac{p^2}{2m_e} - K \frac{Ze^2}{r} \right) (xp_y - yp_x) = \\ &= \frac{1}{2m_e} (xp_y p^2 - p^2 xp_y - yp_x p^2 + p^2 yp_x) + \\ &\quad KZe^2 \left(yp_x \frac{1}{r} - xp_y \frac{1}{r} + \frac{1}{r} xp_y - \frac{1}{r} yp_x \right) \end{aligned}$$

Determinemos el primer paréntesis aplicando las relaciones de conmutación anteriormente obtenidas:

$$\begin{aligned} xp_y p^2 - p^2 xp_y &= xp^2 p_y - (xp^2 - [x, p^2]) p_y = 2i\hbar p_x p_y \\ p^2 yp_x - yp_x p^2 &= (yp^2 - [y, p^2]) p_x - yp^2 p_x = -2i\hbar p_y p_x \end{aligned}$$

Como $[p_x, p_y] = 0$, este primer paréntesis se anula. Calculemos ahora el segundo. Para ello apliquémoslo a la función $f(x, y, z)$:

$$\begin{aligned} yp_x \frac{f}{r} &= -i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{f}{r} \right) = -i\hbar \left(\frac{y}{r} \frac{\partial f}{\partial x} - yx \frac{f}{r^3} \right) = \\ &= \frac{1}{r} yp_x + i\hbar yx \frac{f}{r^3} \\ -xp_y \frac{f}{r} &= i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{f}{r} \right) = i\hbar \left(\frac{x}{r} \frac{\partial f}{\partial y} - xy \frac{f}{r^3} \right) = \\ &= -\frac{1}{r} xp_y - i\hbar xy \frac{f}{r^3} \end{aligned}$$

Utilizando estos resultados se ve claramente que la acción del segundo paréntesis sobre la función $f(x, y, z)$ es nula. El operador $[L_z, \mathcal{H}]$ es, por lo tanto, nulo.

Análogamente se demuestra que:

$$[L_x, \mathcal{H}] = 0; \quad ; \quad [L_y, \mathcal{H}] = 0$$

Utilizando estas reglas de conmutación se obtiene fácilmente el conmutador $[L^2, \mathcal{H}]$:

$$[L^2, \mathcal{H}] = [L_x^2, \mathcal{H}] + [L_y^2, \mathcal{H}] + [L_z^2, \mathcal{H}]$$

Pero:

$$[L_x^2, \mathcal{H}] = L_x L_x \mathcal{H} - \mathcal{H} L_x L_x = 0$$

1.5. MOMENTOS ANGULARES PARA LOS ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

puesto que \mathcal{H} y L_x conmutan. Lo mismo sucede para los otros dos conmutadores, lo que conduce al resultado anunciado: $[L^2, \mathcal{H}] = 0$.

Hemos llegado, por lo tanto, a la conclusión de que las funciones propias del hamiltoniano \mathcal{H} , determinadas al resolver la ecuación de Schrödinger son también las de los operadores L^2 y L_z . Por lo tanto, se han de verificar las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} L^2 \psi &= L^2 \psi \\ L_z \psi &= L_z \psi \end{aligned}$$

donde L^2 y L_z son, respectivamente, el cuadrado del módulo del momento angular del electrón y su coordenada según el eje z . Utilizando las expresiones de los operadores en coordenadas esféricas, tenemos para la primera ecuación diferencial:

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi = L^2 \psi$$

Recordando que $\psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$, y teniendo en cuenta que en el paréntesis sólo existen derivadas respecto a las variables (θ, φ) , se obtiene fácilmente la ecuación:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{L^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}$$

Comparando esta ecuación con la (1.1.9) del Apartado (1.1), vemos inmediatamente que se ha de cumplir la siguiente relación entre los parámetros que en ellas intervienen:

$$C = \frac{L^2}{\hbar^2}$$

Como hemos visto que para que las funciones $\Theta(\varphi)$ esté acotadas la constante C ha de tomar los valores naturales $l(l+1)$, tenemos cuantificados los valores propios de L^2 :

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \iff L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Se ve por lo tanto que el número cuántico l , llamado habitualmente *número cuántico orbital*, determina el valor del módulo del momento angular que está cuantificado. Para los estados s , en que $l = 0$, el momento angular es nulo. El orbital posee simetría esférica, no dependiendo de los ángulos θ , azimutal, ni φ , ecuatorial.

Veamos ahora cuales son los autovalores de L_z . Puesto que dicho operador es, en coordenadas esféricas:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

1.5. MOMENTOS ANGULARES PARA ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

sólo actúa sobre la función $\Phi(\varphi)$, por lo que se ha de verificar:

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = L_z \Phi$$

Utilizando la expresión de las funciones $\Phi_m(\varphi)$, que son las soluciones que corresponden a la ecuación de Schrödinger, tenemos:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \varphi} (\Phi_m) = \frac{im}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Rightarrow L_z = m\hbar$$

El número cuántico $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ caracteriza el valor de la proyección del momento angular sobre el eje z escogido. En el caso del átomo libre el eje elegido puede tener cualquier dirección en el espacio, pero en ciertas condiciones experimentales este eje puede venir determinado por una ligadura externa (por ejemplo, por un campo eléctrico exterior).

Naturalmente, los operadores L_z y L_z^2 tienen las mismas funciones propias puesto que conmutan, y los valores propios de L_z^2 se obtienen fácilmente:

$$L_z^2 \psi = L_z (L_z \psi) = L_z L_z \psi = L_z^2 \psi = \hbar^2 m^2 \psi$$

Es de notar que el valor del observable correspondiente a L^2 es siempre mayor que el máximo valor del observable correspondiente a L_z^2 , que se obtiene para $m = l$:

$$\hbar^2 l(l+1) > \hbar^2 l^2$$

Si así no fuera y hubiese una dirección para la cual coincidieran ambos valores, tendríamos

$$L^2 = L_z^2$$

Ahora bien:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \Rightarrow L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \Rightarrow L_x^2 + L_y^2 = 0$$

Pero como L_x^2, L_y^2 son cantidades positivas, han de ser ambas nulas, de manera que, al menos para esa dirección, se podrían determinar simultáneamente los valores de los observables correspondientes a los operadores L_x, L_y, L_z , en contra de lo que nos indican sus relaciones de conmutación. Por el contrario, si $L^2 > L_z^2$, la suma $L_x^2 + L_y^2$ es distinta de cero, pudiendo tomar una infinidad de valores las proyecciones L_x, L_y del momento angular sobre los ejes x e y . La dirección del mismo está indeterminada, preservándose así el principio de incertidumbre de Heisenberg, aunque sea siempre paralelo a una de las generatrices de un cono de revolución en torno al eje z , de manera que forme con éste siempre el mismo ángulo

1.5. MOMENTOS ANGULARES MECÁNICOS Y MAGNÉTICOS EN LOS ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

θ , tal que

$$\cos \theta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$$

1.5.3. Momento orbital magnético atómico. Los momentos magnéticos de los átomos están ligados a sus momentos angulares mecánicos. Aunque la expresión del momento magnético electrónico puede ser obtenida con el formalismo de la Electrodinámica Cuántica, aquí vamos a establecerla de manera algo más sencilla partiendo de las analogías clásicas.

Supongamos que el electrón gira en torno al núcleo describiendo una órbita circular de radio r con velocidad angular constante. Si v es el módulo de su velocidad lineal, el electrón describe la órbita un número $\frac{v}{2\pi r}$ de veces por segundo. Esto equivale clásicamente a una espira circular de radio r , por la que pasase una intensidad de corriente I :

$$I = -\frac{ev}{2\pi r}$$

donde $-e$ es la carga del electrón.

Esta espira crea, a distancias muy superiores a su radio, un campo magnético que puede ser calculado como si se tratara del campo creado por un dipolo magnético de momento $\vec{\mu}$, cuyo módulo sea

$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{rev}{2}$$

cuya dirección sea perpendicular a la espira y cuyo sentido sea el de atravesarla de sur a norte.

Multiplicando numerador y denominador por la masa m_e del electrón, podemos relacionar el momento magnético con el momento angular:

$$\mu = -\frac{em_e r v}{2m_e} = -\frac{e}{2m_e} L = -\gamma L$$

donde el *factor giromagnético* $\gamma = e/2m_e$ representa la relación entre el momento magnético y el momento angular mecánico.

A partir de este razonamiento se puede definir el operador momento magnético $\vec{\mu}$ mediante el operador momento angular mecánico L definido más arriba:

$$\vec{\mu} = -\gamma L$$

Este operador $\vec{\mu}$ describirá la respuesta del átomo a la aplicación de un campo magnético externo B . Puesto que los operadores $\vec{\mu}$ y L están relacionados por un número, es decir, son *proporcionales*, sus funciones propias serán las mismas y sus autovalores, proporcionales:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \Rightarrow \mu = -\gamma \hbar \sqrt{l(l+1)} = -\beta_M \sqrt{l(l+1)}$$

1.5. MOMENTOS ANGULARES ESPIN Y ORBITALES EN ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

donde la magnitud $\beta_M = \gamma \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}$ es denominada *magnetón de Bohr*. Su valor en el sistema M.K.S es:

$$\beta_M = 9,274078 \text{ J T}^{-1}$$

La proyección μ_z del momento magnético originat $\vec{\mu}$ debido al movimiento orbital del electrón hace que el átomo adquiera una determinada energía E_M cuando está en presencia de un campo magnético externo B . Según la Electrodinámica Clásica, esta energía vale:

$$E_M = -\mu B \cos \alpha$$

donde α es el ángulo que forman los vectores $\vec{\mu}$ y B .

Si atribuimos a este observable E_M un operador cuántico \mathcal{E}_M que consista simplemente en multiplicar *escalarmente* el operador $\vec{\mu}$ por el campo magnético B , considerado como un vector clásico (aproximación semi-clásica), el hamiltoniano \mathcal{H}_{pM} del átomo perturbado por la presencia de un campo vendrá dado por:

$$\mathcal{H}_{pM} = \mathcal{H} + \mathcal{E}_M$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger será distinta de la que hemos llevado a cabo en el apartado (1.1) y en el Apéndice II, 1.5.4; los niveles de energía del átomo perturbado serán también distintos de los anteriormente obtenidos para el átomo no perturbado, pero, en primera aproximación, se pueden obtener sin más que sumas a estos últimos la energía E_M . Esto es debido a que la acción de B sobre el hamiltoniano es una pequeña perturbación. En efecto; supongamos que el campo B tiene la dirección del eje z y apunta en el sentido positivo (hipótesis siempre posible en el caso del átomo libre, puesto que todas las direcciones del espacio son equivalentes). En estas condiciones la energía E_M puede expresarse como sigue:

$$E_M = -\mu_z B$$

donde μ_z es la componente de $\vec{\mu}$ sobre el eje z . Puesto que los valores propios μ_z del operador correspondiente a la proyección de $\vec{\mu}$ sobre el eje z son:

$$\mu_z = -m\beta_M$$

los valores propios del operador perturbador \mathcal{E}_M serán:

$$E_M = m\beta_M B$$

Supongamos un campo magnético del orden de 10^4 gauss = 1 T; teniendo en cuenta el valor del magnetón de Bohr, resulta una energía E_M del orden de 10^{-23} Julios, es decir, del orden de 10^{-5} electrón-voltios, cien

1.5. MOMENTOS ANGULARES ESPIN Y ORBITALES EN ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

mil veces menor que las energías correspondientes a la interacción coulombiana.

Por lo tanto, en el seno de un campo magnético B los niveles de energía de un átomo hidrogenoide vienen dados, además de por el número cuántico principal n , por el número cuántico magnético m :

$$E_{nm} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} + m\beta_M B$$

Como la diferencia entre dos niveles correspondientes a distinto número n es muy grande comparada con la correspondiente al mismo n , pero con distinto m , se suelen esquematizar los niveles del átomo haciendo una primera división que representa a los niveles del átomo no perturbado, sobre los que se superponen los subniveles debidos a la interacción con el campo magnético externo B (ver figura (7)).

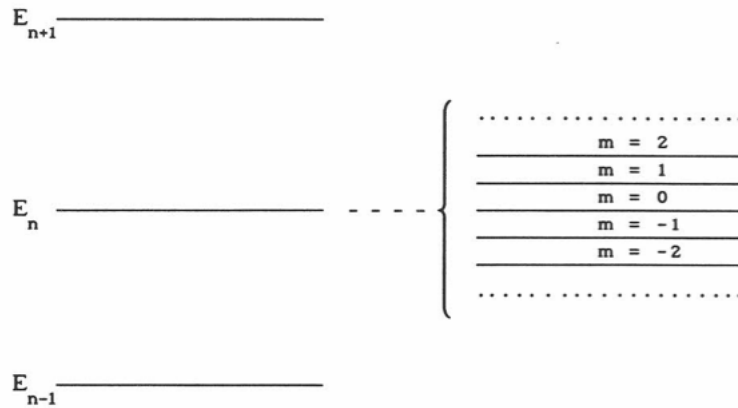


FIGURA 7. Esquema de niveles de energía de un átomo perturbado por un campo magnético estático.

1.5.4. Spin del electrón. Ciertos resultados experimentales (experimentos de Stern y Gerlach, estructura fina de los metales alcalinos, etc) condujeron a pensar que el movimiento del electrón no podía ser descrito con las coordenadas clásicas (x, y, z) y la cantidad de movimiento \mathbf{p} , como si se tratara de un punto material. Se hizo necesario recurrir a la introducción de un momento angular y un momento magnético intrínsecos. En 1925, Goudsmit y Uehlenbeck hicieron la hipótesis de que el electrón poseía un movimiento orbital intrínseco \mathbf{S} , independiente de su movimiento orbital, que se denomina *spin*. El nombre proviene de que se trató de hacer una analogía con el movimiento de rotación de un planeta en torno a

1.5. MOMENTOS ANGULARES ESPINÓMICOS EN LOS MONOELECTRÓNICOS

su eje. La analogía no puede ser llevada muy lejos y el operador S de spin es exclusivamente una contribución cuántica.

El operador momento angular total J del electrón se escribe como sigue:

$$J = L + S$$

pero el operador S no actúa sobre funciones que dependan de las coordenadas cartesianas o de sus derivadas, sino sobre nuevas funciones del espacio de Hilbert.

Por analogía con los operadores L^2 , L_x , L_y , L_z se supone la existencia de los operadores S^2 , S_x , S_y , S_z a los que se les atribuye las relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} S^2 &= S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \\ [S_x, S_y] &= i\hbar S_z \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y \\ [S_x^2, S^2] &= [S_y^2, S^2] = [S_z^2, S^2] = 0 \end{aligned}$$

Según los datos experimentales, sólo existen dos orientaciones posibles para el spin del electrón en el seno de un campo magnético B : orientación *paralela* y la *antiparalela*. Al operador S_z le corresponden dos funciones propias, que se denominan $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$, cuyos valores propios son:

$$\begin{aligned} S_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2}\hbar |\alpha\rangle \\ S_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar |\beta\rangle \end{aligned}$$

Análogamente, los valores propios de S^2 , que tiene las mismas funciones propias que L_z son:

$$\begin{aligned} S^2 |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 |\alpha\rangle \\ S^2 |\beta\rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 |\beta\rangle \end{aligned}$$

Como en el caso del momento angular, el “módulo” de S es mayor que el valor absoluto de la proyección de S sobre el eje z :

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar > |S_z| = \frac{1}{2}\hbar$$

Por analogía con el momento magnético orbital se introduce el momento magnético $\vec{\mu}_s$ de spin electrónico:

$$\vec{\mu}_s = g\gamma S$$

donde $\gamma = \frac{e}{2m_e}$ es el factor giromagnético definido precedentemente mientras que g es un factor ajustable con el experimento. La proyección del

1.5. MOMENTOS ANGULARES ESPINÓMICOS COMO MONOELECTRÓNICOS

momento magnético de spin sobre el eje z se puede escribir:

$$\vec{\mu}_{sz} = g\gamma S_z$$

Para dar cuenta de los resultados experimentales es preciso suponer que $g = 2$, con lo que los valores propios μ_{sz} de la proyección del momento magnético de spin sobre el eje z , serán:

$$\mu_{sz} = g\gamma \left(\pm \frac{1}{2} \right) \hbar = 2m_s\gamma\hbar = \pm\beta_M$$

donde hemos puesto $m_s = \pm 1/2$, al que llamamos número cuántico magnético de spin.

Dirac ha demostrado que el factor $g = 2$ se deduce del tratamiento relativista del electrón. Recientes investigaciones teóricas y experimentales muestran que, en realidad, es ligeramente superior a 2 en el caso del electrón libre ($g = 2,0023$). Por otra parte, en electrones ligados a campos cristalinos, tales como los centros de color F , se observan factores g ligeramente inferiores a 2, e incluso presentando una cierta anisotropía.

Apéndice II

Soluciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial central: Armónicos esféricos

1.6. Ecuación diferencial de tipo hipergeométrico

El problema que nos ocupa es el de encontrar las soluciones $\psi(\vec{r})$ de la ecuación diferencial:

$$(1.6.1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

que estén acotadas en todo el espacio (para todo valor finito de $|\vec{r}|$) y que verifiquen la condición de normalización:

$$(1.6.2) \quad \int_{\tau} |\psi(\vec{r})|^2 d\tau = 1$$

Vamos a demostrar que dichas soluciones sólo existen para valores cuantificados de la energía E .

Hemos visto en la sección 1.1 que utilizando las coordenadas esféricas (r, θ, φ) la función de onda puede factorizarse:

$$\psi(\vec{r}) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

donde las funciones de una variable $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$ verifican las ecuaciones diferenciales:

$$(1.6.3) \quad \frac{d}{dr} (r^2) \frac{dR}{dr} + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + K \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0$$

$$(1.6.4) \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

$$(1.6.5) \quad \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

Ya hemos resuelto en el apartado 1.1.1 la ecuación 1.6.5 en $\Phi(\varphi)$ y hemos encontrado que sus soluciones unívocas, acotadas y normalizadas son:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Vamos a buscar ahora las soluciones acotadas y normalizadas de la ecuación 1.6.4 para $\Theta(\theta)$.

Haciendo el cambio de variable $\cos \theta = \mu$, esta ecuación se transforma fácilmente en:

$$(1 - \mu^2) \frac{d^2 \Theta}{d\mu^2} - 2\mu \frac{d\Theta}{d\mu} + \frac{-C\mu^2 + C - m^2}{1 - \mu^2} \Theta = 0$$

que en el intervalo abierto $(-1, 1)$ en que está definida puede escribirse de la siguiente manera:

$$(1.6.6) \quad \Theta'' - \frac{2\mu}{1-\mu^2} \Theta'(\mu) + \frac{-C\mu^2 + C - m^2}{1-\mu^2} \Theta = 0$$

Esta ecuación es del tipo de las denominadas *ecuaciones diferenciales especiales* de la Física Matemática, que se escriben genéricamente como sigue:

$$(1.6.7) \quad \sigma(\mu) \Theta'' + \eta(\mu) \Theta' + \frac{\omega(\mu)}{\sigma(\mu)} \Theta = 0$$

donde $\sigma(\mu)$, $\omega(\mu)$ y $\eta(\mu)$ son polinomios en μ , los dos primeros de grado igual o inferior a 2 y el último de grado igual o inferior a uno. En nuestro caso, $\sigma(\mu) = 1 - \mu^2$ es positivo en todo el intervalo y se anula en los extremos, que son las únicas singularidades de la ecuación.

Con objeto de simplificar la ecuación 1.6.7, vamos a efectuar una transformación de la forma:

$$\Theta(\mu) = g(\mu) y(\mu)$$

que nos proporcione una ecuación para $y(\mu)$ más sencilla que la de $\Theta(\mu)$. Sustituyendo en la ecuación diferencial 1.6.7, queda:

$$\sigma(gy)'' + \eta(gy)' + \frac{\omega}{\sigma}(gy) = 0$$

Realizando las derivadas

$$(gy)' = g'y + gy' \Rightarrow (gy)'' = g''y + 2g'y' + gy''$$

Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación diferencial y dividiendo por $g(\mu)$, que hemos de escoger sin singularidades en el intervalo abierto $(-1, 1)$, tenemos:

$$\sigma y'' + \left(2\sigma \frac{g'}{g} + \eta\right) y' + \left(\sigma \frac{g''}{g} + \eta \frac{g'}{g} + \frac{\omega}{\sigma}\right) y = 0$$

El coeficiente de la derivada segunda de y es un polinomio de grado igual o inferior a 2. Si hacemos que el coeficiente de la derivada primera sea un polinomio de grado igual o inferior a 1, y que el coeficiente de la función sea una constante, habremos simplificado la ecuación. Es decir:

$$\left(2\sigma \frac{g'}{g} + \eta\right) = \tau(\mu) \quad (\text{polinomio de grado } \leq 1)$$

$$\left(\sigma \frac{g''}{g} + \eta \frac{g'}{g} + \frac{\omega}{\sigma}\right) = \lambda \quad (\text{constante})$$

En estas condiciones la ecuación diferencial se transforma en

$$(1.6.8) \quad \sigma y'' + \tau y' + \lambda y = 0$$

1.6. ECUACIÓN DIFERENCIAL DE TIPO HIPERGEOMÉTRICA

A esta ecuación se le denomina *hipergeométrica*. Determinadas sus soluciones acotadas $y(\mu)$ en $(-1, 1)$, la función

$$\Theta(\mu) = g(\mu)y(\mu)$$

será solución acotada de la ecuación 1.6.7 en el intervalo $(-1, 1)$ siempre que $g(\mu)$ esté acotada en dicho intervalo.

Antes de determinar las soluciones $y(\mu)$ vamos a demostrar que el cambio funcional $\Theta(\mu) \rightarrow y(\mu)$ es siempre posible.

De la relación:

$$\left(2\sigma \frac{g'}{g} + \eta\right) = \tau(\mu)$$

se obtiene la ecuación diferencial que debe verificar $g(\mu)$:

$$\frac{g'}{g} = \frac{\tau - \eta}{2\sigma} = \frac{\chi(\mu)}{\sigma(\mu)}$$

donde $\chi(\mu) = \frac{\tau - \eta}{2}$ ha de ser un polinomio de grado igual o inferior a 1. Como, por otra parte, $\sigma(\mu)$ es un polinomio de grado igual o inferior a 2, la integral

$$\int \frac{\chi}{\sigma} d\mu$$

existe siempre. Por lo tanto:

$$\log g(\mu) = \int \frac{\chi(\mu)}{\sigma(\mu)} d\mu$$

Veamos ahora qué condiciones ha de cumplir $\chi(\mu)$ para que el coeficiente de la función $y(\mu)$ en la ecuación diferencial 1.6.8 sea una constante:

$$\lambda = \sigma \frac{g''}{g} + \sigma \frac{g'}{g} + \frac{\omega}{\sigma}$$

Como se verifica la relación:

$$\left(\frac{g'}{g}\right)' = \frac{g''}{g} - \left(\frac{g'}{g}\right)^2 \Rightarrow \frac{g''}{g} = \left(\frac{g'}{g}\right)' + \left(\frac{g'}{g}\right)^2$$

y por otra parte:

$$\left(\frac{g'}{g}\right) = \frac{\chi}{\sigma} \Rightarrow \left(\frac{g'}{g}\right)' = \frac{\chi'\sigma - \chi\sigma'}{\sigma^2}$$

sustituyendo en la expresión de λ , tenemos:

$$\lambda = \sigma \left(\frac{\chi'\sigma - \chi\sigma'}{\sigma^2} + \frac{\chi^2}{\sigma^2} \right) + \eta \frac{\chi}{\sigma} + \frac{\omega}{\sigma}$$

Por lo tanto:

$$\lambda\sigma = \chi^2 + (\eta - \sigma')\chi + \omega + \chi'\sigma$$

En esta ecuación desconocemos las dos constantes que definen el polinomio $\chi(\mu)$ y el parámetro λ . Identificando los coeficientes de los dos polinomios a izquierda y derecha del signo igual, que son, a lo sumo, de grado 2, tendremos un número de ecuaciones suficientes para determinar estas tres constantes.

Podemos despejar el polinomio $\chi(\mu)$ como si se tratase de una ecuación de segundo grado en χ :

$$\chi'' + (\eta - \sigma')\chi + (\omega - h\sigma) = 0$$

donde $h = \lambda - \chi'$ es una constante, por ser χ un polinomio de grado igual o inferior a 1. Por lo tanto:

$$\chi = \frac{\sigma' - \eta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma' - \eta}{2}\right)^2 - \omega + h\sigma}$$

Ahora bien, como $\chi(\mu)$ es un polinomio de grado igual o inferior a 1, el radicando debe ser el cuadrado de un polinomio de grado uno o una constante. Esto nos permite determinar h . Tendremos, en general, más de una solución, pero escogida una de ellas, determinamos $\chi(\mu)$ y, a partir de éste, $\tau(\mu)$ y $g(\mu)$, con lo que tenemos asegurada la transformación de la ecuación 1.6.7 en $\Theta(\mu)$ en una 1.6.8 de tipo hipergeométrico en $y(\mu)$.

Para fijar ideas, vamos a aplicar esto a nuestro caso particular. De la ecuación 1.6.7, obtenemos:

$$\sigma = 1 - \mu^2 \quad \eta = -2\mu \quad \omega = -C\mu^2 + C - m^2$$

Por lo tanto, el radicando de la ecuación en χ será:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\sigma' - \eta}{2}\right) - \omega + h\sigma &= \left(\frac{-2\mu + 2\mu}{2}\right)^2 + C\mu^2 - C + m^2 + h - h\mu^2 = \\ &= (C - h)\mu^2 - C + m^2 + h \end{aligned}$$

Si escogemos la solución de que el radicando sea una constante, se ha de anular el coeficiente de μ^2 :

$$C = h$$

Obtenemos así dos soluciones para $\chi(\mu)$:

$$\chi(\mu) = \pm m$$

El polinomio $\tau(\mu)$ será:

$$\tau(\mu) = \eta(\mu) + 2\chi(\mu) = -2\mu \pm 2m$$

Si por el contrario adoptamos la solución de que el radicando sea el cuadrado de un polinomio de grado 1, C ha de ser distinto de h y el discriminante de dicho radicando ha de ser nulo:

$$-4(C-h)(-C+m^2+h)=0$$

Por lo tanto:

$$h = C - m^2$$

de donde se obtiene:

$$\chi(\mu) = \pm m\mu$$

El polinomio $\tau(\mu)$ es en este caso:

$$\tau(\mu) = -2\mu \pm 2m\mu$$

Cualquiera de las cuatro soluciones para $\tau(\mu)$ conducen a una ecuación hipergeométrica, pero, por razones que aclararemos más adelante, elegiremos aquellas soluciones que cumplan las siguientes condiciones:

1. $\tau(\mu)$ admite al menos un cero en el intervalo abierto $(-1, 1)$.
2. $\tau'(\mu)$ es negativa en dicho intervalo.

Para $m \geq 0$, sólo la solución

$$\tau(\mu) = -2(m+1)\mu$$

verifica dichas condiciones, ya que las soluciones $\tau(\mu) = -2(\mu \pm m)$ no poseen ceros para $m > 1$, y la solución $\tau(\mu) = -2(1-m)\mu$ tiene derivada positiva para $m > 1$.

Para $m < 0$ sólo la solución:

$$\tau(\mu) = -2(1-m)\mu$$

verifica las dos condiciones.

Si expresamos las soluciones en función del valor absoluto de m , los dos polinomios $\tau(\mu)$ escogidos resultan ser el mismo. Por lo tanto, estudiaremos el caso en el que $m \geq 0$, con la primera solución:

$$\tau(\mu) = -2(m+1)\mu$$

y el estudio será válido para el caso en que $m < 0$, sin más que utilizar en lugar de m su valor absoluto.

Con estas hipótesis nuestra ecuación hipergeométrica resulta ser:

$$\begin{aligned} (1-\mu^2)y'' - 2(m+1)\mu y' + (C+m(m+1))y &= 0 \\ (1.6.9) \quad \lambda = h + \chi' = h - m = C - m^2 - m &= C - m(m+1) \end{aligned}$$

1.7. POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS

siendo la función $g(\mu)$ de transformación:

$$\log g(\mu) = \int \frac{-m\mu}{1-\mu^2} d\mu = \frac{m}{2} \log(1-\mu^2) \Rightarrow g(\mu) = (1-\mu^2)^{m/2}$$

Por lo tanto, la función $\Theta(\mu)$ resulta ser:

$$\Theta(\mu) = (1-\mu^2)^{m/2} y(\mu)$$

1.7. Polinomios hipergeométricos

Vamos a buscar ahora unas soluciones particulares de la ecuación hipergeométrica 1.6.8:

$$\sigma y'' + \tau y' + \lambda y = 0$$

que tienen la importante propiedad de ser las únicas soluciones acotadas y de cuadrado sumable en el intervalo $(-1, 1)$.

Demostremos primeramente que las derivadas de cualquier orden de una solución $y(\mu)$ de la ecuación hipergeométrica verifican también una ecuación del mismo tipo.

Derivando la ecuación diferencial obtenemos:

$$\sigma' y'' + \sigma y''' + \tau' y' + \tau y'' + \lambda y' = 0$$

Poniendo $v_1 = y'$ resulta

$$\sigma v_1'' + (\tau + \sigma') v_1' + (\lambda + \tau') v_1 = 0$$

Puesto que σ y τ son polinomios de grado igual o inferior a 2 e igual o inferior a 1, respectivamente, el coeficiente $(\tau + \sigma')$ es un polinomio a lo sumo de grado 1, y $(\lambda + \tau')$ es una constante. La función v_1 , derivada primera de $y(\mu)$ verifica por tanto una ecuación de tipo hipergeométrico:

$$\sigma v_1'' + \tau_1 v_1' + \varepsilon_1 v_1 = 0$$

con

$$\tau_1 = \tau + \sigma' \quad ; \quad \varepsilon_1 = \lambda + \tau'$$

Por recurrencia demostramos que las derivadas de cualquier orden $v_2 = v_1'$, \dots , $v_j = y^{(j)}$ verifican una ecuación de tipo hipergeométrico:

$$\sigma v_j'' + \tau_j v_j' + \varepsilon_j v_j = 0$$

donde:

$$v_j = y^{(j)} = \frac{d^j y(\mu)}{d\mu^j}$$

1.7. POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS Y MONOELECTRÓNICOS

Determinemos los coeficientes $\tau_j(\mu)$ y ε_j :

$$\begin{aligned}
 v_2 = v'_1 = y'' &\Rightarrow \sigma v''_2 + \tau_2 v'_2 + \varepsilon_2 v_2 = 0 \Rightarrow \\
 &\tau_2 = \tau_1 + \sigma' = \tau + 2\sigma' \\
 &\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \tau'_1 = \lambda + 2\tau' + \sigma'' \\
 v_3 = v'_2 = y''' &\Rightarrow \sigma v''_3 + \tau_3 v'_3 + \varepsilon_3 v_3 = 0 \Rightarrow \\
 &\tau_3 = \tau_2 + \sigma' = \tau + 3\sigma' \\
 &\varepsilon_3 = \varepsilon_2 + \tau'_2 = \lambda + 3\tau' + 3\sigma'' \\
 &\vdots \\
 v_j = v'_{j-1} = y^{(j)} &\Rightarrow \sigma v''_j + \tau_j v'_j + \varepsilon_j v_j = 0 \Rightarrow \\
 &\tau_j = \tau_{j-1} + \sigma' = \tau + j\sigma' \\
 &\varepsilon_j = \varepsilon_{j-1} + \tau'_{j-1} = \lambda + j\tau' + \frac{j(j-1)}{2}\sigma''
 \end{aligned}
 \tag{1.7.1}$$

Por otra parte, siempre que $\varepsilon_1 \neq 0$, para $i = 0, 1, 2, \dots, j-1$, es fácil ver que si v_j verifica la ecuación diferencial hipergeométrica, es la derivada j -ésima de una función $y(\mu)$, solución de la ecuación hipergeométrica de tipo 1.6.8 para el valor $\lambda = \varepsilon_0$ del parámetro, y donde el polinomio τ_j y la constante ε_j vienen dados por las relaciones expresadas en 1.7.1.

En efecto, supongamos que se verifica la ecuación:

$$\sigma v''_j + \tau_j v'_j + \varepsilon_j v_j = 0$$

y construyamos el polinomio τ_{j-1} , de grado igual o inferior a 1 y la constante ε_{j-1} de la siguiente forma:

$$\tau_{j-1} = \tau_j - \sigma' \quad \varepsilon_{j-1} = \varepsilon_j - \tau'_{j-1}$$

Esto siempre es posible, puesto que conocemos σ' , τ_j y ε_j . Sustituyamos en la ecuación diferencial que verifica v_j :

$$\sigma v''_j + (\tau_{j-1} + \sigma') v'_j + (\varepsilon_{j-1} + \tau'_{j-1}) v_j = 0$$

Reagrupando los términos en la ecuación obtenemos fácilmente:

$$(\sigma v_j)' + (\tau_{j-1} v_j)' = -\varepsilon_{j-1} v_j$$

Si ε_{j-1} es distinto de cero, la integral del segundo miembro nos proporciona la primitiva de v_j que llamamos v_{j-1} :

$$\begin{aligned}
 -\varepsilon_{j-1} \int v_j d\mu &= -\varepsilon_{j-1} v_{j-1} = \sigma v'_j + \tau_{j-1} v_j \Rightarrow \\
 v_{j-1} &= -\frac{1}{\varepsilon_{j-1}} (\sigma v'_j + \tau_{j-1} v_j)
 \end{aligned}$$

1.7. POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS

Por lo tanto, siempre que ε_{j-1} sea distinto de cero, existe v_{j-1} tal que su derivada es la función v_j . Consecuentemente, sustituyendo v_j y su derivada por v'_{j-1} y v''_{j-1} respectivamente, en la última ecuación, tenemos:

$$\sigma v''_{j-1} + \tau_{j-1} v'_{j-1} + \varepsilon_{j-1} v_{j-1} = 0$$

que es la ecuación hipergeométrica que verifica la primitiva de v_j , siempre que ε_{j-1} sea distinto de cero.

Por recurrencia, demostramos que si v_j verifica las relaciones 1.7.1 y todos los $\varepsilon_i \neq 0$ para $i = 0, 1, 2, \dots, j-1$, es que se trata de la derivada j -ésima de una función $y(\mu)$ que verifica la ecuación hipergeométrica. Esta propiedad permite construir una familia de soluciones particulares de dicha ecuación.

En efecto. Sea k un valor particular del índice j para el que se verifica la ecuación:

$$\sigma v''_k + \tau_k v'_k + \varepsilon_k v_k = 0$$

donde las expresiones:

$$\begin{cases} \tau_k = \tau + k\sigma' \\ \varepsilon_k = \lambda_k + k\tau' + \frac{k(k-1)}{2}\sigma'' \end{cases}$$

la relacionan con la ecuación hipergeométrica que verifica la función $y_k(\mu)$, para un valor dado $\lambda_k \neq 0$ del parámetro λ :

$$\sigma y''_k + \tau y'_k + \lambda_k y_k = 0$$

y siendo v_k la derivada k -ésima de y_k .

Elijamos el valor de λ_k de manera que haga nulo el valor del coeficiente ε_k :

$$(1.7.2) \quad \lambda_k = -k\tau' - \frac{k(k-1)}{2}\sigma''$$

Es decir, estamos interesados en las soluciones particulares que corresponden a los valores λ_k del parámetro λ , dados por la ecuación 1.7.2.

Demostraremos que bajo ciertas condiciones que han de cumplir las constantes σ'' y τ' , con esta elección de λ_k todos los coeficientes ε_i para $i = 0, 1, 2, \dots, k-1$ son distintos de cero. Supongamos que $\varepsilon_i = 0$ para un valor $i < k$. Esto quiere decir que se verifican simultáneamente las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \lambda_k + i\tau' + \frac{i(i-1)}{2}\sigma'' &= 0 \\ \lambda_k + k\tau' + \frac{k(k-1)}{2}\sigma'' &= 0 \end{aligned}$$

1.7. POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS Y ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Por lo tanto, los dos números naturales k e i verifican la misma ecuación de segundo grado:

$$\begin{aligned}\sigma'' k^2 + (2\tau' - \sigma'') k + 2\lambda_k &= 0 \\ \sigma'' i^2 + (2\tau' - \sigma'') i + 2\lambda_k &= 0\end{aligned}$$

Es decir, se trata de las dos posibles raíces positivas de dicha ecuación. Estudiemos estas raíces.

Si $\sigma'' = 0 = \tau'$, esto quiere decir que λ_k es igual a cero. Este valor no lo incluimos en el estudio, pero la integración de la ecuación hipergeométrica en este caso es fácil de hacer teniendo en cuenta que σ es, a lo sumo, un polinomio de primer grado y τ es una constante.

Si $\sigma'' = 0$ pero $\tau' \neq 0$, resulta:

$$k = -\frac{\lambda_k}{\tau'} = i$$

lo que quiere decir que existe solución única para k .

Estudiamos ahora el caso en que $\sigma'' \neq 0$ (en nuestro problema, tanto σ'' como τ' son distintas de cero). Podemos, por lo tanto, reescribir las ecuaciones de segundo grado como sigue:

$$\begin{cases} k^2 + \left(\frac{2\tau'}{\sigma''} - 1\right) k + 2\frac{\lambda_k}{\sigma''} = 0 \\ i^2 + \left(\frac{2\tau'}{\sigma''} - 1\right) i + 2\frac{\lambda_k}{\sigma''} = 0 \end{cases}$$

Restando ambas ecuaciones resulta:

$$k^2 - i^2 + \left(\frac{2\tau'}{\sigma''} - 1\right) (k - i) = 0$$

Poniendo ahora $k = p + 1$, donde p es un número natural, obtenemos:

$$p \left(2i + p - 1 + \frac{2\tau'}{\sigma''} \right) = 0$$

Esta ecuación se verifica para $p = 0$, que corresponde al caso en que $i = k$ o bien cuando:

$$\left(2i + p - 1 + \frac{2\tau'}{\sigma''} \right) = 0$$

En este último caso, entre τ' y σ'' tiene que existir la relación:

$$\frac{2\tau'}{\sigma''} = -(2i - p - 1)$$

Es decir, τ' y σ'' han de tener signo contrario y su cociente ha de ser semientero. En nuestro caso particular ambas constantes tienen signo negativo, por lo que existe una sola raíz. *Para un valor del parámetro λ*

1.7. POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS Y SISTEMAS MONOELECTRÓNICOS

dado por la ecuación 1.7.2 todos los coeficientes ε_i para $i < k$ son distintos de cero.

OBSERVACIÓN. No queremos decir que si no se verifican las condiciones anteriores para τ' y σ'' existan dos raíces, sino que nosotros no hemos sido capaces de demostrar lo contrario.

Puesto que todos los ε_i son distintos de cero para $i < k$, existe la función $y_k(\mu)$ cuya derivada k -ésima verifica la ecuación diferencial:

$$\sigma v_k'' + \tau_k v_k' = 0$$

Esta ecuación admite como solución particular que $v_k = \text{constante}$, pero como se trata de la derivada k -ésima de la función $y_k(\mu)$, esta última es un polinomio en μ de grado k . Vamos a determinar dicho polinomio. Sea v_i la derivada i -ésima del mismo, para $i < k$. Por lo demostrado anteriormente se han de verificar las dos ecuaciones diferenciales:

$$\sigma y'' + \tau y' + \lambda_k y = 0$$

$$\sigma v_i'' + \tau_i v_i' + \varepsilon_i v_i = 0$$

Multipliquemos la primera ecuación por la función $\rho(\mu)$, definida positiva en el intervalo $(-1, 1)$:

$$\sigma \rho y'' + \tau \rho y' + \lambda_k \rho y = 0$$

y hagamos que se verifique la siguiente relación:

$$\sigma \rho y'' + \tau \rho y' = (\sigma \rho y')'$$

es decir, que la función $\rho(\mu)$ cumpla la siguiente ecuación diferencial:

$$\sigma \rho y'' + \tau \rho y' = \sigma' \rho y' + \sigma \rho' y' + \sigma \rho y'' \Rightarrow (\sigma \rho)' = \tau \rho$$

Multiplcando la segunda ecuación por la función $\rho_i(\mu)$ con las mismas condiciones, obtenemos

$$(\sigma \rho_i)' = \tau_i \rho_i$$

Por lo tanto, nuestras ecuaciones diferenciales se transforman en estas otras:

$$\begin{cases} (\sigma \rho y')' + \lambda_k \rho y = 0 \\ (\sigma \rho_i v_i')' + \varepsilon_i \rho_i v_i = 0 \end{cases}$$

Busquemos ahora la relación que deben guardar las funciones $\rho(\mu)$ y $\rho_i(\mu)$.

Como $\tau_i = \tau + i\sigma'$, tenemos:

$$\frac{(\sigma \rho_i)'}{\rho_i} = \tau_i = \tau + i\sigma' = \frac{(\sigma \rho)'}{\rho} + i\sigma'$$

1.7. POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS Y MONOELECTRÓNICOS

Efectuando las derivadas de los numeradores y dividiendo por σ , queda:

$$\frac{\rho'_i}{\rho_i} = \frac{\rho'}{\rho} + i \frac{\sigma'}{\sigma}$$

Integrando esta ecuación, resulta:

$$\rho_1(\mu) = \sigma' \rho(\mu) \Rightarrow \rho_{i+1}(\mu) = \sigma \rho_i(\mu)$$

Aplicando este resultado a la ecuación diferencial:

$$(\sigma \rho_i v'_i)' + \varepsilon_i \rho_i v_i = 0 \quad i < k$$

obtenemos, puesto que $\varepsilon_i \neq 0$:

$$\rho_i v_i = -\frac{1}{\varepsilon_i} (\sigma \rho_i v'_i)' = -\frac{1}{\varepsilon_i} (\rho_{i+1} v_{i+1})'$$

Desarrollemos esta fórmula, de tipo recurrente, desde un valor del índice $i = j < k$ hasta $i = k - 1$:

$$\begin{aligned} \rho_i v_i &= \underbrace{\left(-\frac{1}{\varepsilon_j}\right) \left(-\frac{1}{\varepsilon_{j+1}}\right) \left(-\frac{1}{\varepsilon_{j+2}}\right) \cdots \left(-\frac{1}{\varepsilon_{k-1}}\right)}_{(k-j) \text{ factores}} (\rho_k v_k)^{(k-j)} = \\ &= \frac{\overbrace{(-\varepsilon_0)(-\varepsilon_1)(-\varepsilon_2) \cdots (-\varepsilon_{j-1})}^{j \text{ factores}}}{\underbrace{(-\varepsilon_0)(-\varepsilon_1)(-\varepsilon_2) \cdots (-\varepsilon_{j-1})(-\varepsilon_j) \cdots (-\varepsilon_{k-1})}_{k \text{ factores}}} (\rho_k v_k)^{(k-j)} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \rho_j v_j = \frac{A_j}{A_k} (\rho_k v_k)^{(k-j)} \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} A_j &= (-1)^j \prod_0^{j-1} \varepsilon_i & A_k &= (-1)^k \prod_0^{k-1} \varepsilon_i \\ \varepsilon_i &= \lambda_k + i\tau' + \frac{i(i-1)}{2} \sigma'' \end{aligned}$$

Puesto que v_k es una constante,

$$(\rho_k v_k)^{(k-j)} = v_k \rho_k^{(k-j)}$$

Por otra parte, si escribimos el polinomio $y_k(\mu)$ en su forma habitual:

$$y_k = a_k \mu^k + b_k \mu^{k-1} + c_k \mu^{k-2} + \cdots$$

tenemos:

$$v_k = \frac{d^k y_k}{d\mu^k} = a_k (k(k-1)(k-2) \cdots 1) = a_k k!$$

Como además,

$$\rho_k = \sigma^k \rho$$

1.8. ORTOGONALIDAD DE LOS POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS RESPECTO A LA FUNCIÓN PESO $\rho(\mu)$. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

obtenemos finalmente la fórmula de Rodrigues para la derivada de orden j del polinomio y_k :

$$(1.7.3) \quad v_j = y_k^{(j)} = \frac{A_j}{A_k} \frac{a_k k!}{\sigma^j \rho} \frac{d^{k-j}}{d\mu^{k-j}} (\sigma^k \rho)$$

Como A_j y A_k dependen de λ_k , los escribiremos de la siguiente manera:

$$(1.7.4) \quad A_j = A_{jk} \quad ; \quad A_k = A_{kk} \quad ; \quad \text{con } A_{0k} = \lambda_k$$

Llamando también B'_k a la constante

$$B'_k = \frac{a_k k!}{A_{kk}}$$

la fórmula de Rodrigues queda en su forma usual:

$$(1.7.5) \quad \frac{d^j y_k}{d\mu^j} = \frac{A_{jk} B'_k}{\sigma^j \rho} \frac{d^{k-j}}{d\mu^{k-j}} (\sigma^k \rho)$$

Para $j = 0$ obtenemos el polinomio y_k :

$$(1.7.6) \quad y_k = \frac{B_k}{\rho} \frac{d^k}{d\mu^k} (\sigma^k \rho)$$

donde $B_k = B'_k A_{0k} = B'_k \lambda_k$ es una constante.

Los polinomios y_k , soluciones particulares de la ecuación hipergeométrica se denominan *polinomios hipergeométricos*. Existe una infinidad de polinomios y_k ($k = 0, 1, 2, \dots$) que son soluciones de dicha ecuación para los diferentes valores λ_k del parámetro λ , dados por la ecuación:

$$\lambda_k = -k\tau' - \frac{k(k-1)}{2} \sigma''$$

1.8. Ortogonalidad de los polinomios hipergeométricos respecto a la función peso $\rho(\mu)$

Vamos a estudiar ahora en qué condiciones los polinomios y_k son ortogonales respecto a la función de peso $\rho(\mu)$ en el intervalo $(-1, 1)$. Hacemos esto porque, si así fuera, cualquier función $y(\mu)$ continua y acotada en el intervalo $(-1, 1)$ podría ser desarrollada como combinación lineal de dichos polinomios:

$$y(\mu) = \sum_0^{\infty} c_k y_k$$

TEOREMA. Si una función $\rho(\mu)$ verifica la siguiente condición en los extremos del intervalo $(-1, 1)$:

$$\rho \mu^k \Big|_{\mu=-1,1} = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

**1.8. ORTOGONALIDAD DE LOS POLINOMIOS HIPERGEOMÉTRICOS
RESPECTO A LA FUNCIÓN PESO $\rho(\mu)$. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS**

los polinomios y_k son ortogonales en dicho intervalo, respecto al peso $\rho(\mu)$.

Es decir:

$$\int_{-1}^1 y_i y_j \rho d\mu = 0 \quad \text{para } i \neq j \quad (\lambda_i \neq \lambda_j)$$

DEMOSTRACIÓN. Veamos primeramente que es posible elegir la función $\rho(\mu)$ de tal manera que verifique las condiciones exigidas en los extremos del intervalo.

Hemos elegido la función $\rho(\mu) > 0$ en el intervalo $(-1, 1)$, por lo que el producto $\sigma\rho$ ha de tener, al menos, un máximo en dicho intervalo, puesto que se anula en los extremos. (Si sólo tuviera un mínimo sería porque σ es negativo en todo el intervalo. Bastaría cambiar de signo a toda la ecuación hipergeométrica para que el polinomio que multiplica a y'' fuera siempre positivo). Por lo tanto, la derivada primera del producto $\sigma\rho$ ha de anularse para un determinado valor μ_M de μ en el interior del intervalo:

$$(\sigma\rho)'_{\mu=\mu_M} = 0$$

Ahora bien, de la ecuación diferencial definitoria de ρ obtenemos

$$(\sigma\rho)'_{\mu=\mu_M} = \tau(\mu_M)\rho(\mu_M)$$

Por lo tanto, como $\rho(\mu_M) \neq 0$, el polinomio $\tau(\mu)$ ha de poseer al menos un cero en el intervalo $(-1, 1)$. Para que se trate de un máximo, la derivada segunda ha de ser negativa:

$$(\sigma\rho)''_{\mu=\mu_M} = (\tau'\rho + \tau\rho')_{\mu=\mu_M} = \tau'\rho(\mu_M) < 0$$

Como $\rho(\mu_M)$ es mayor que cero, la derivada primera de $\tau(\mu)$, que es una constante, ha de ser negativa.

Estas dos condiciones son, precisamente, las que utilizamos para elegir entre los posibles polinomios $\chi(\mu)$ el que nos definía el polinomio $\tau(\mu)$. Por lo tanto, en nuestro caso se verifican las condiciones exigidas a la función $\rho(\mu)$ para que se cumpla el teorema de ortogonalidad.

Calculemos ahora la integral:

$$\int_{-1}^1 y_i y_j \rho d\mu$$

Para ello consideramos las ecuaciones:

$$\begin{aligned} (\sigma\rho y'_i)' + \lambda_i \rho y_i &= 0 \\ (\sigma\rho y'_j)' + \lambda_j \rho y_j &= 0 \end{aligned}$$

1.9. DETERMINACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACOTADAS DE LA ECUACIÓN HIPERGEOMÉTRICA

CHARACTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Multipliquemos la primera por y_j , la segunda por y_i y restemos la una de la otra:

$$(\lambda_i - \lambda_j) \rho y_i y_j = y_i (\sigma \rho y_j') - y_j (\sigma \rho y_i')$$

Integrando obtenemos

$$(\lambda_i - \lambda_j) \int_{-1}^1 y_i y_j \rho d\mu = \int_{-1}^1 [y_i (\sigma \rho y_j') - y_j (\sigma \rho y_i')] d\mu$$

Desarrollemos el integrando de la segunda integral:

$$\begin{aligned} y_i (\sigma \rho y_j') - y_j (\sigma \rho y_i') &= \\ &= y_i (\sigma' \rho y_j' + \sigma \rho' y_j' + \sigma \rho y_j'') - y_j (\sigma' \rho y_i' + \sigma \rho' y_i' + \sigma \rho y_i'') = \\ &= (\sigma' \rho + \sigma \rho') (y_i y_j' - y_j y_i') + \sigma \rho (y_i y_j'' - y_j y_i'') \end{aligned}$$

Pero el segundo paréntesis de las derivadas de y_i e y_j es la derivada del primero (wronskiano):

$$(y_i y_j' - y_j y_i')' = y_i' y_j' + y_i y_j'' - y_j' y_i' - y_j y_i''$$

Consecuentemente, el integrando de la segunda integral puede escribirse como sigue:

$$y_i (\sigma \rho y_j') - y_j (\sigma \rho y_i') = \frac{d}{d\mu} [\sigma \rho (y_i y_j' - y_j y_i')]$$

Por lo tanto:

$$(\lambda_i - \lambda_j) \int_{-1}^1 y_i y_j \rho d\mu = [\sigma \rho (y_i y_j' - y_j y_i')]_{\mu=-1}^{\mu=1}$$

Como tanto y_i como y_j y sus derivadas son polinomios en μ , el segundo miembro de la igualdad se anula para los extremos del intervalo, debido a la condición impuesta a la función $\rho(\mu)$. Por lo cual

$$(\lambda_i - \lambda_j) \int_{-1}^1 y_i y_j \rho d\mu = 0$$

Si λ_i es distinto a λ_j los polinomios y_i e y_j son ortogonales respecto al peso ρ . □

1.9. Determinación de las soluciones acotadas de la ecuación hipergeométrica

Es evidente que los polinomios hipergeométricos y_k son soluciones acotadas, en el intervalo cerrado $(-1, 1)$ de la ecuación hipergeométrica.

Supongamos que existe una solución $y(\mu)$ de la ecuación hipergeométrica, acotada y no trivial, para un valor de λ distinto de todos los valores λ_k que proporcionan los polinomios hipergeométricos. Haciendo el mismo

1.9. DETERMINACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACOTADAS DE LA ECUACIÓN HIPERGEOMÉTRICA. CAPÍTULO 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

razonamiento que en el apartado anterior llegamos a la siguiente expresión:

$$(\lambda_k - \lambda) y y_k \rho = \frac{d}{d\mu} [\sigma \rho (y_k y' - y y'_k)]$$

Integremos ahora entre los valores μ_1 y μ_2 ($\mu_1 < \mu_2$) del intervalo $(-1, 1)$:

$$(\lambda_k - \lambda) \int_{\mu_1}^{\mu_2} y y_k \rho d\mu = [\sigma \rho (y_k y' - y y'_k)]_{\mu_1}^{\mu_2}$$

Si hacemos tender μ_1 y μ_2 hacia -1 y 1 respectivamente, tendremos:

$$(\lambda_k - \lambda) \int_{-1}^1 y y_k \rho d\mu = C_2 - C_1$$

donde:

$$\begin{aligned} C_2 &= \lim_{\mu \rightarrow 1} \sigma \rho (y_k y' - y y'_k) \\ C_1 &= \lim_{\mu \rightarrow -1} \sigma \rho (y_k y' - y y'_k) \end{aligned}$$

Demostraremos ahora que las constantes C_2 y C_1 son, forzosamente, nulas, si $y(\mu)$ es acotada. Para ello escribiremos la relación:

$$\frac{d}{d\mu} \left(\frac{y}{y_k} \right) = \frac{y_k y' - y y'_k}{y_k^2}$$

Integremos esta ecuación entre μ_0 y μ de manera que $\mu_0 < \mu < 1$:

$$\begin{aligned} \left[\frac{y}{y_k} \right]_{\mu_0}^{\mu} &= \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{y_k y' - y y'_k}{y_k^2} d\mu \Rightarrow \\ &\Rightarrow y(\mu) = y_k(\mu) \left\{ \frac{y(\mu_0)}{y_k(\mu_0)} + \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{y_k y' - y y'_k}{y_k^2} d\mu \right\} \end{aligned}$$

Elijamos μ_0 de manera que entre su valor y el extremo 1 del intervalo no exista ningún cero del polinomio y_k . Esto siempre es posible puesto que el número de ceros de dicho polinomio está, forzosamente, limitado. Por lo tanto:

$$\lim_{\mu \rightarrow 1} y(\mu) = y_k(1) \frac{y(\mu_0)}{y_k(\mu_0)} + y_k(1) \left\{ \lim_{\mu \rightarrow 1} \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{y_k y' - y y'_k}{y_k^2} d\mu \right\}$$

Ahora bien, si $y(\mu)$ es continua y está acotada en todo el intervalo, se debe cumplir:

$$\lim_{\mu \rightarrow 1} \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{y_k y' - y y'_k}{y_k^2} d\mu < \infty$$

y al estar y_k acotada, el integrando varía como $(y_k y' - y y'_k)$. Por lo tanto:

$$\lim_{\mu \rightarrow 1} (y_k y' - y y'_k) < \infty$$

1.9. DETERMINACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACOTADAS DE LA ECUACIÓN HIPERGEOMÉTRICA

CAPÍTULO 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

De la expresión de C_2 deducimos:

$$\lim_{\mu \rightarrow 1} (y_k y' - y y'_k) = \lim_{\mu \rightarrow 1} \frac{C_2}{\sigma \rho}$$

Pero al tender μ hacia 1, el producto $\sigma \rho$ tiende a cero, por lo que si el límite del paréntesis ha de ser finito, forzosamente ha de ser nula la constante C_2 .

De idéntica manera se demuestra que C_1 ha de ser nula. Consecuentemente, si $y(\mu)$ es una solución acotada y no trivial de la ecuación hipergeométrica, ha de ser también ortogonal a todos los polinomios hipergeométricos que genera dicha ecuación diferencial:

$$(\lambda_k - \lambda) \int_{-1}^1 y y_k \rho d\mu = 0 \quad (\lambda \neq \lambda_k)$$

Ahora bien, puesto que $y(\mu)$ es una función continua y acotada, podemos desarrollarla como combinación lineal de los polinomios y_k :

$$y(\mu) = \sum_0^{\infty} c_k y_k$$

En efecto, multipliquemos por $y_k \rho$ dicho desarrollo e integremos en el intervalo $(-1, 1)$:

$$\int_{-1}^1 y y_k \rho d\mu = \sum_0^{\infty} \int_{-1}^1 y_j c_k y_k \rho d\mu = c_k \int_{-1}^1 y_k^2 \rho d\mu$$

ya que y_j e y_k son ortogonales. Puesto que y e y_k también lo son y el integrando de la última integral es positivo en todo el intervalo, la única posibilidad de que se verifique la igualdad es que el coeficiente c_k del desarrollo de $y(\mu)$ sea nulo. Esto es válido para todos los coeficientes c_k del desarrollo, lo que quiere decir que la función $y(\mu)$ es idénticamente nula. Esto se expresa diciendo que el sistema constituido por los polinomios hipergeométricos es completo, en el sentido de que si una función continua y acotada es ortogonal a todos ellos, dicha función es idénticamente nula.

Hemos llegado por tanto a la importante conclusión de que **las únicas soluciones continuas y acotadas, no triviales, de la ecuación hipergeométrica son los polinomios hipergeométricos definidos por la fórmula de Rodrigues.**

Esto tiene una importante implicación en nuestra diferencial particular:

$$(1 - \mu^2) y'' - 2(m+1) \mu y' + (C - m(m+1)) y = 0$$

1.10. CÁLCULO DEL CUADRADO DE LA NORMA DE y_k EN ELECTRONICOS

en lo que se refiere a los valores que puede tomar el parámetro C para que las soluciones sean continuas y acotadas. Los valores posibles de λ_k son:

$$\lambda_k = -k\tau' - \frac{k(k-1)}{2}\sigma''$$

Como en nuestro caso:

$$\tau' = -2(m+1) \quad \sigma'' = -2$$

los valores de λ_k que proporcionan las soluciones acotadas son:

$$\lambda_k = 2(m+1)k + k(k-1)$$

Por otra parte:

$$\lambda_k = C - m(m+1)$$

Consecuentemente:

$$\begin{aligned} C &= 2(m+1)k + k(k-1) + m(m+1) = \\ &= (m+1)(k+m) + k(m+k) = \\ &= (k+m)(k+m+1) \end{aligned}$$

Poniendo $l = k + m$, resulta:

$$C = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad ; \quad m \leq l$$

Como veremos más adelante, el parámetro C está relacionado con la energía E del sistema atómico en el estado ψ . Por lo tanto, la cuantificación de la energía proviene de las condiciones matemáticas impuestas a la función de onda: estar unívocamente definida (número m) y ser continua y acotada en todo el espacio (número l).

1.10. Cálculo del cuadrado de la norma de y_k

El cuadrado d_k^2 de la norma de y_k , respecto al peso $\rho(\mu)$, se define de la siguiente manera:

$$d_k^2 = \int_{-1}^1 y_k^2 \rho d\mu$$

Aplicando la fórmula de Rodrigues tenemos:

$$y_k = \frac{B_k}{\rho} \frac{d^k}{d\mu^k} (\sigma^k \rho) = \frac{B_k}{\rho} (\sigma^k \rho)^{(k)}$$

donde el símbolo (k) significa la derivada k -ésima. Por lo tanto:

$$d_k^2 = \int_{-1}^1 y_k \frac{B_k}{\rho} (\sigma^k \rho)^{(k)} \rho d\mu = B_k \int_{-1}^1 y_k (\sigma^k \rho)^{(k)} d\mu$$

1.10. CÁLCULO DEL CUADRO DE LA TONDA EN ELECTRONICA

Integrando por partes, tenemos:

$$\int_{-1}^1 y_k (\sigma^k \rho)^{(k)} d\mu = \left[(\sigma^k \rho)^{(k-1)} y_k \right]_{-1}^1 - \int_{-1}^1 y'_k (\sigma^k \rho)^{(k-1)} d\mu$$

Ahora bien, las derivadas de orden j , para $j < k$, de y_k son también polinomios hipergeométricos, cuya fórmula es:

$$v_j = \frac{d^j y_k}{d\mu^j} = \frac{A_{jk} B'_k}{\sigma^j \rho} (\sigma^k \rho)^{(k-j)}$$

De esta fórmula se deduce:

$$(\sigma^k \rho)^{(k-j)} = \frac{1}{A_{jk} B'_k} \sigma^j \rho v_j$$

En el caso de $j = 1$, tenemos

$$(\sigma^k \rho)^{(k-1)} = \frac{1}{A_{1k} B'_k} \sigma \rho v_1$$

Utilizando este resultado, obtenemos:

$$\left[(\sigma^k \rho)^{(k-1)} y_k \right]_{-1}^1 = \frac{1}{A_{1k} B'_k} [\sigma \rho v_1 y_k]_{-1}^1$$

Como tanto v_1 como y_k son polinomios en μ , la función encerrada en el corchete que se anula en los extremos del intervalo $(-1, 1)$, debido a las condiciones impuestas a la función $\rho(\mu)$. Nos queda, pues:

$$\int_{-1}^1 y_k (\sigma^k \rho)^{(k)} d\mu = - \int_{-1}^1 y'_k (\sigma^k \rho)^{(k-1)} d\mu = - \int_{-1}^1 v_1 (\sigma^k \rho)^{(k-1)} d\mu$$

Repitiendo el proceso de integración k veces, obtenemos:

$$\int_{-1}^1 y_k (\sigma^k \rho)^{(k)} d\mu = (-1)^k v_k \int_{-1}^1 \sigma^k \rho d\mu$$

Por lo tanto:

$$(1.10.1) \quad d_k^2 = (-1)^k v_k B_k \int_{-1}^1 \sigma^k \rho d\mu$$

Como, por otra parte, como vimos en las ecuaciones 1.7.3 y 1.7.4

$$v_k = a_k k! = B'_k A_{kk} = \frac{B_k}{\lambda_k} A_{kk} \quad ; \quad A_{kk} = (-1)^k \prod_{i=0}^{k-1} \varepsilon_i$$

queda finalmente:

$$d_k^2 = \frac{B_k^2}{\lambda_k} \left(\prod_{i=0}^{k-1} \varepsilon_i \right) \int_{-1}^1 \sigma^k \rho d\mu$$

donde ε_i tiene por expresión:

$$\varepsilon_i = \lambda_k + i\tau' + \frac{i(i-1)}{2} \sigma''$$

1.11. Ortogonalidad de las funciones $\Theta_{l,m}$

Hemos visto que las funciones:

$$\Theta_{l,m} = g(\mu) y_{l,m} \quad l = k + m$$

son soluciones de la ecuación diferencial que verifica $\Theta(\mu)$. Por estar la función de transformación $g(\mu)$ acotada en el intervalo $(-1, 1)$, las funciones $\Theta_{l,m}$ son las únicas soluciones acotadas de nuestra ecuación diferencial. Veamos en qué se traduce la ortogonalidad de los polinomios $y_{l-m} \equiv y_k$ respecto al peso $\rho(\mu)$ en relación con las funciones $\Theta_{l,m}$. Para ello calculemos la integral:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l,m} \Theta_{l',m} d\mu$$

donde $l = k + m$ y $l' = k' + m$:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l,m} \Theta_{l',m} d\mu = \int_{-1}^1 g y_{l-m} y_{l'-m} d\mu$$

En nuestro caso particular, las funciones $g(\mu)$ y $\rho(\mu)$ tienen por expresión:

$$g(\mu) = (1 - \mu)^{m/2} \quad ; \quad \rho(\mu) = (1 - \mu)^m \Rightarrow g^2 = \rho$$

Por lo tanto

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l,m} \Theta_{l',m} d\mu = \int_{-1}^1 y_{l-m} y_{l'-m} \rho d\mu$$

Debido a la ortogonalidad de los polinomios hipergeométricos respecto al peso ρ , las funciones $\Theta_{l,m}$ resultan ortogonales respecto al peso unidad.

Es conveniente elegir las funciones $\Theta_{l,m}$ de manera que estén normalizadas. Por lo tanto:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l,m}^2 d\mu = 1$$

Como por otra parte, tenemos:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l,m}^2 d\mu = \int_{-1}^1 y_{l-m}^2 \rho d\mu$$

tenemos que ajustar las constantes multiplicativas del polinomio hipergeométrico de manera que el cuadrado de su norma sea la unidad:

$$\int_{-1}^1 y_{l-m}^2 \rho d\mu = \int_{-1}^1 y_k^2 \rho d\mu = \frac{B_k^2}{\lambda_k} \prod_{i=0}^{k-1} \varepsilon_i \int_{-1}^1 \sigma^k \rho d\mu = 1$$

Esta ecuación nos permite determinar, en cada caso, el coeficiente $B_k^2/\lambda_k \equiv B_{l-m}^2/\lambda_{l-m}$.

1.11. ORTOGONALIDAD DE LAS FUNCIONES MONOELECTRÓNICAS

En nuestro caso:

$$\int_{-1}^1 \sigma^k \rho d\mu = \int_{-1}^1 \sigma^{l-m} \rho d\mu = \int_{-1}^1 (1 - \mu^2)^{l-m} (1 - \mu^2)^m d\mu = \int_{-1}^1 (1 - \mu^2)^l d\mu$$

Haciendo el cambio de variable $\mu = \cos \theta$:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (1 - \mu^2)^l d\mu &= \int_{\pi}^0 (\sin^2 \theta)^l (-\sin \theta) d\theta = \int_0^{\pi} (\sin \theta)^{2l+1} d\theta = \\ &= \int_0^{\pi} (1 - \cos^2 \theta) (\sin \theta)^{2l-1} d\theta = \int_0^{\pi} (\sin \theta)^{2l-1} d\theta - \\ &\quad - \int_0^{\pi} \cos \theta (\sin \theta)^{2l-1} d(\sin \theta) \end{aligned}$$

Ahora bien:

$$\int_0^{\pi} \cos \theta (\sin \theta)^{2l-1} d(\sin \theta) = \left[\frac{1}{2l} (\sin \theta)^{2l} \cos \theta \right]_0^{\pi} + \frac{1}{2l} \int_0^{\pi} (\sin \theta)^{2l+1} d\theta$$

La cantidad entre corchetes se anula en los extremos del intervalo, con lo que llamando I_j a la integral:

$$I_j = \int_0^{\pi} (\sin \theta)^j d\theta$$

obtenemos la siguiente relación, poniendo $j = 2l + 1$:

$$I_{2l+1} = I_{2l-1} - \frac{1}{2l} I_{2l+1} \Rightarrow I_{2l+1} = \frac{2l}{2l+1} I_{2l-1}$$

o bien:

$$I_j = \frac{j-1}{j} I_{j-2} \quad j \text{ impar}$$

Aplicando esta relación de recurrencia desde $j = 2l + 1$ hasta el valor de $l = 0$:

$$I_j = \left(\frac{j-1}{j} \right) \left(\frac{j-3}{j-2} \right) \left(\frac{j-5}{j-4} \right) \cdots \left(\frac{j-(j-2)}{j-(j-3)} \right) I_{j-(j-1)}$$

Multiplicando arriba y abajo por el numerador queda:

$$I_j = \frac{[(j-1)(j-3)(j-5) \cdots (j-(j-2))]^2}{j!} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta$$

Pero para $j = 2l + 1$ se verifica:

$$(j-1)(j-3)(j-5) \cdots (j-(j-2)) = (2l)(2l-2)(2l-4) \cdots 2 = 2^l l!$$

Por lo tanto:

$$I_{2l+1} = 2 \frac{(2^l l!)^2}{(2l+1)!}$$

Calculemos ahora el producto de los coeficientes ε_1 . En nuestro caso:

$$\varepsilon_i = \lambda_k + i\tau' + \frac{i(i-1)}{2} \sigma'' \quad i = 0, 1, 2, \dots, k-1$$

1.11. ORTOGONALIDAD DE LAS FUNCIONES MONOELECTRÓNICAS

donde:

$$\lambda_k = -k\tau' - \frac{k(k-1)}{2}\sigma'' \quad ; \quad \tau' = -2(m+1) \quad \sigma'' = -2$$

Sustituyendo y haciendo operaciones:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= 2(m+1)k + k(k-1) - 2(m+1)i - i(i-1) = \\ &= 2(m+1)(k-i) + (k+i)(k-i) - (k-i) = \\ &= (k-i)(k+2m+1+i) \end{aligned}$$

Recordando que $k = l - m$, queda:

$$\varepsilon_i = [(l-m) - i][(l+m+1) + i] \quad i = 0, 1, 2, \dots, l-m-1$$

Desarrollemos el productorio de ε_i :

$$\prod_0^{l-m-1} \varepsilon_i = \prod_0^{l-m-1} [(l-m) - i] \prod_0^{l-m-1} [(l+m+1) + i]$$

Ahora bien:

$$\begin{aligned} \prod_0^{l-m-1} [(l-m) - i] &= (l-m)((l-m)-1)((l-m)-2) \cdots \\ &\quad \cdots \underbrace{((l-m) - (l-m-1))}_{=1} = (l-m)! \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \prod_0^{l-m-1} [(l+m+1) + i] &= (l+m+1)((l+m+1)+1)((l+m+1)+2) \cdots \\ &\quad \cdots \underbrace{((l+m+1) + (l-m-1))}_{=2l} \end{aligned}$$

Multiplicando y dividiendo esta última expresión por $(l+m)!$, obtenemos:

$$\prod_0^{l-m-1} [(l+m+1) + i] = \frac{(2l)!}{(l+m)!}$$

con lo que el productorio de ε_i resulta ser:

$$\prod_0^{l-m-1} \varepsilon_i = \frac{(l-m)!}{(l+m)!} (2l)!$$

Utilizando estos resultados obtenemos el coeficiente B_k^2/λ_k :

$$\begin{aligned} \frac{B_k^2}{\lambda_k} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} (2l)! 2 \frac{(2^l l!)^2}{(2l+1)!} &= 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{B_k^2}{\lambda_k} &= \frac{1}{(2^l l!)^2} \frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\frac{B_k^2}{\lambda_k} \right)^{1/2} &= \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \end{aligned}$$

Tradicionalmente se toma para la raíz el signo dado por $(-1)^{l-m}$, por lo que la función $\Theta_{l,m}$ normalizada resulta ser:

$$\Theta_{l,m} = \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} (1-\mu^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{d\mu^{l-m}} (1-\mu^2)^l \quad \begin{matrix} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, 1, 2, \dots, l \end{matrix}$$

En la página 47 hemos visto que el resultado obtenido para $m \geq 0$ es válido también para $m < 0$ si en su lugar ponemos $|m|$. Con el fin de aligerar la escritura, escribiremos $|m| = m$. En estas condiciones la fórmula que nos proporciona la función $\Theta_{l,m}$ es la siguiente:

$$\begin{aligned} \Theta_{l,m} &= \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} (1-\mu^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{d\mu^{l-m}} (1-\mu^2)^l \\ l &= 0, 1, 2, \dots \\ m \leq l &\iff -l \leq m \leq l \end{aligned}$$

Finalmente, entre las funciones $\Theta(\mu)$ se cumple la siguiente relación de recurrencia, que aquí damos sin demostración:

$$\mu \Theta_{l,m} = \left(\frac{(l+1)^2 - m^2}{4(l+1)^2 - 1} \right)^{1/2} \Theta_{l+1,m} + \left(\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \right)^{1/2} \Theta_{l-1,m}$$

Esta relación se utiliza para deducir las reglas de selección de las transiciones entre niveles electrónicos del átomo.

1.12. Obtención de la parte radial $R(r)$ de la función de onda

La función de onda $\psi(r, \theta, \varphi)$ ha de estar normalizada, es decir:

$$\int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = 1$$

Ya hemos determinado las funciones angulares $\Theta_{l,m}(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$ de manera que verifiquen las condiciones de normalización y ortogonalidad siguientes:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \Theta_{l,m}^*(\mu) \Theta_{l',m}(\mu) d\mu &= \delta_{l,l'} \\ \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi &= \delta_{m,m'} \end{aligned}$$

donde $\mu = \cos \theta$.

La normalización de las funciones $\Theta_{l,m}(\mu)$ respecto al peso unidad, equivale a la normalización de las funciones $\Theta_{l,m}(\theta)$ respecto al peso $\sin \theta$. En efecto:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 |\Theta_{l,m}(\mu)|^2 d\mu &= \int_{\pi}^0 |\Theta_{l,m}(\theta)|^2 d(\cos \theta) = \\ &= - \int_{\pi}^0 |\Theta_{l,m}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = \int_0^{\pi} |\Theta_{l,m}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1 \end{aligned}$$

Por lo tanto, teniendo en cuenta que el elemento de volumen es:

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

la normalización de la función ψ exige que se verifique la relación:

$$\int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^{\pi} |\Theta_{l,m}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi = 1$$

Por consiguiente las funciones $R(r)$ buscadas han de verificar la condición de normalización siguiente:

$$\int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Por otra parte, han de ser soluciones de la ecuación diferencial:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{ZKe^2}{r} \right) - l(l+1) \right] R = 0$$

donde E es la energía total del electrón cuando el átomo se encuentra en el estado ψ , y $V = -ZKe^2/r$, su energía potencial. Haciendo intervenir la constante a definida de la siguiente manera:

$$a = \frac{\hbar^2}{mKe^2} = 0,529$$

obtenemos la ecuación:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(2 \frac{E}{aKe^2} r^2 + 2 \frac{Z}{a} r - l(l+1) \right) R = 0$$

Llamando, para simplificar la escritura:

$$\gamma = \frac{E}{aKe^2} \quad ; \quad \beta = \frac{Z}{a}$$

podemos escribir la ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dr}(rR') + (2\gamma r^2 + 2\beta r - l(l+1))R = 0$$

que es equivalente a:

$$r^2 R'' + 2rR' + (2\gamma r^2 + 2\beta r - l(l+1))R = 0$$

Dividiendo toda la ecuación por r , queda:

$$rR'' + 2R' + \frac{2\gamma r^2 + 2\beta r - l(l+1)}{r}R = 0$$

que es una ecuación del tipo:

$$\sigma R'' + \eta R' + \frac{\omega}{\sigma}R = 0$$

donde

$$\sigma = r$$

$$\eta = 2$$

$$\omega = 2\gamma r^2 + 2\beta r - l(l+1)$$

Esta ecuación se transforma en una hipergeométrica:

$$\sigma y'' + \tau y' + \lambda y = 0$$

mediante el cambio funcional $R(r) = g(r)y(r)$ donde

$$\log g(r) = \int \frac{\chi}{\sigma} dr \quad \tau = 2\chi + \eta$$

con

$$\chi = \frac{\sigma' - \eta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma' - \eta}{2}\right)^2 - \omega + h\sigma}$$

siendo $h = \lambda - \chi'$.

La función $\chi(r)$ ha de ser una constante o un polinomio de primer grado. Puesto que $\sigma' = 1$, $\eta = 2$, si χ es constante, el polinomio encerrado en la raíz ha de ser también una constante, lo que proporciona sólo dos posibles valores para la distancia r . Esta posibilidad se desecha porque entonces no tendría sentido la ecuación diferencial. Por consiguiente, χ ha de ser un polinomio de primer grado. Esto implica que el radicando, polinomio de segundo grado en r , tenga que ser un cuadrado perfecto. Se ha de anular, por lo tanto, su discriminante. El radicando puede escribirse de la

siguiente manera:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\sigma' - \eta}{2}\right)^2 - \omega + h\sigma &= \frac{1}{4} - 2\gamma r^2 - 2\beta r + l(l+1) + hr = \\ &= -2\gamma r^2 + (h - 2\beta)r + \frac{(2l+1)^2}{4} \end{aligned}$$

Su discriminante es, por lo tanto:

$$(h - 2\beta)^2 + 2\gamma(2l+1)^2$$

Como ha de anularse, obtenemos:

$$h = 2\beta \pm \sqrt{-2\gamma}(2l+1)$$

Por consiguiente el polinomio χ será:

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{1}{2} \pm \sqrt{-2\gamma r^2 \pm \sqrt{-2\gamma}(2l+1)r + \frac{(2l+1)^2}{4}} \iff \\ &\iff \chi = -\frac{1}{2} \pm (A \pm B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{-2\gamma} \\ B &= \frac{2l+1}{2} \end{aligned}$$

Es decir, tenemos cuatro posibles soluciones para el polinomio χ :

$$\begin{aligned} \chi_1 &= -\frac{1}{2} + A + B \quad ; \quad \text{para } h = 2\beta + \sqrt{-2\gamma}(2l+1) \\ \chi_2 &= -\frac{1}{2} + A - B \quad ; \quad \text{para } h = 2\beta - \sqrt{-2\gamma}(2l+1) \\ \chi_3 &= -\frac{1}{2} - A - B \quad ; \quad \text{para } h = 2\beta + \sqrt{-2\gamma}(2l+1) \\ \chi_4 &= -\frac{1}{2} - A + B \quad ; \quad \text{para } h = 2\beta - \sqrt{-2\gamma}(2l+1) \end{aligned}$$

que proporcionan, a su vez, cuatro soluciones para $\tau = 2\chi + \eta$:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 2\sqrt{-2\gamma}r + 2(l+1) \\ \tau_2 &= 2\sqrt{-2\gamma}r - 2l \\ \tau_3 &= -2\sqrt{-2\gamma}r - 2l \\ \tau_4 &= -2\sqrt{-2\gamma}r + 2(l+1) \end{aligned}$$

De estas cuatro posibles soluciones veamos cuáles cumplen la condición de tener al menos un cero en el intervalo $(0, \infty)$ y de que su derivada sea negativa.

Polinomio $\tau_1 = 2\sqrt{-2\gamma}r + 2(l+1)$: Si

$$\tau_1(r_0) = 0 \Rightarrow r_0 = -\frac{l+1}{\sqrt{-2\gamma}}$$

Pero r_0 ha de ser real, por lo que el parámetro γ ha de ser negativo; por lo tanto:

$$r_0 = -\frac{l+1}{\sqrt{2|\gamma|}} < 0$$

Esta solución por tanto, **no es válida**, puesto que la variable r , distancia a la que se encuentra el electrón, es definida positiva.

Polinomio $\tau_2 = 2\sqrt{-2\gamma}r - 2l$: Si

$$\tau_2(r_0) = 0 \Rightarrow r_0 = \frac{l}{\sqrt{2|\gamma|}} > 0; \gamma < 0$$

Pero:

$$\tau'_2(r) = 2\sqrt{-2\gamma} = 2\sqrt{2|\gamma|} > 0$$

Esta solución **no es válida**, porque su derivada es positiva.

Polinomio $\tau_3 = -2\sqrt{-2\gamma}r - 2l$: Si

$$\tau_3(r_0) = 0 \Rightarrow r_0 = -\frac{l}{\sqrt{2|\gamma|}} < 0; \gamma < 0$$

Esta solución **no es válida**, por ser r_0 negativo.

Polinomio $\tau_4 = -2\sqrt{-2\gamma}r + 2(l+1)$: Si

$$\tau_4(r_0) = 0 \Rightarrow r_0 = \frac{l+1}{\sqrt{2|\gamma|}} > 0; \gamma < 0$$

Además:

$$\tau'_4(r) = -2\sqrt{-2\gamma} = -2\sqrt{2|\gamma|} < 0$$

Solución **válida**.

Resumiendo; de las cuatro soluciones posibles, la única que hace que $\tau(r)$ tenga un cero en el intervalo de definición de la variable r , y que su derivada sea negativa es:

$$\tau = -2\sqrt{-2\gamma}r + 2(l+1) \quad \text{con } \gamma < 0$$

Como, por otra parte, en este caso se cumplen las condiciones:

$$\tau' \neq 0 \quad \sigma'' = 0$$

la existencia de los polinomios hipergeométricos y_k está asegurada (ver página II-12#REF)

1.12. OBTENCIÓN DE LA PARTE RADIAL $R(R)$ DE LA FUNCIÓN DE ONDA

CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Estas soluciones y_k , acotadas en el intervalo $(0, \infty)$ sólo se obtienen para el parámetro γ negativo. Es decir:

$$\gamma = \frac{E}{aKe^2} < 0 \Rightarrow E < 0$$

La energía total E correspondiente a las soluciones acotadas de la ecuación de Schrödinger para los átomos hidrogenoides es negativa (cuando el origen del potencial de Coulomb se toma en el infinito). Esto tiene una interpretación mecanicista, intuitiva y sencilla, en el caso del átomo de Bohr; para que el electrón esté ligado al protón, es necesario que su energía cinética sea, en valor absoluto, inferior a su energía potencial electrostática. Es una situación análoga a la que se obtiene en el caso del sistema planetario: si la energía mecánica total del planeta es nula o positiva, su órbita es abierta (hipérbola o parábola). Si, por el contrario, es negativa, su órbita es cerrada (elipse).

Para cada posible valor de la energía E del electrón obtenemos una función y_k , que es un polinomio hipergeométrico dado por la fórmula de Rodrigues. Antes de explicitar dicho polinomio, veamos qué valores puede tomar la energía E .

El parámetro λ_k corresponde a la solución y_k ha de verificar las dos ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned}\lambda_k &= -k\tau' - \frac{k(k-1)}{2}\sigma'' \quad k = 0, 1, 2, \dots \\ \lambda_k &= h + \chi' = 2\beta - \sqrt{2|\gamma|}(2l+1) - \sqrt{2|\gamma|}\end{aligned}$$

Por lo tanto, recordando que $\sigma'' = 0$ e igualando, obtenemos

$$-k(-2\sqrt{2|\gamma|}) = 2\beta - 2\sqrt{2|\gamma|}(l+1)$$

de donde se deduce:

$$\sqrt{2|\gamma|} = \frac{\beta}{k+l+1}$$

Llamando $n = k + l + 1$ resulta:

$$\sqrt{2|\gamma|} = \frac{\beta}{n} \quad \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ k = 0, 1, 2, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \end{cases}$$

De esta fórmula se obtienen los posibles valores de la energía:

$$|\gamma| = \frac{\beta^2}{2n^2} \Rightarrow |E| = aKe^2 \frac{\beta^2}{2n^2}$$

Es decir, como la energía es negativa:

$$E = -aK e^2 \frac{\beta^2}{2n^2}$$

con lo que, utilizando las constantes atómicas fundamentales, tenemos:

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m K^2 e^4}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} (13,6 \text{ eV})$$

Los niveles de energía están cuantificados y los designamos por E_n . Al número natural n se le denomina *número cuántico principal*; con él están relacionados los números cuánticos l y m de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= 0, 1, 2, \dots, l \end{aligned}$$

Por consiguiente, la clasificación natural de los niveles de energía se obtiene dando valores al número cuántico principal n ; a partir de él, dando valores a los números cuánticos l y m , obtenemos todas las funciones $\psi_{n,l,m}$ a las que corresponde el mismo valor E_n de la energía.

Volvamos ahora a las soluciones y_k correspondientes a los diferentes valores de λ_k . La fórmula de Rodrigues nos proporciona estos polinomios hipergeométricos:

$$y_k = \frac{B_k}{\rho} \frac{d^k}{dr^k} (\sigma^k \rho)$$

donde la función ρ verifica la ecuación diferencial:

$$(\sigma\rho)' = \tau\rho$$

de donde se deduce:

$$\log \rho = \int \frac{\tau}{\sigma} dr - \log \sigma$$

Como

$$\begin{aligned} \sigma &= r \\ \tau &= -2\sqrt{2|\gamma|}r + 2(l+1) = -2\frac{Z}{an}r + 2(l+1) \end{aligned}$$

obtenemos:

$$\rho = r^{2l+1} \exp\left(-2\frac{Z}{an}r\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Como puede verse, la función ρ depende de los números cuánticos n y l , por lo que no puede ser utilizada como función de peso para los distintos polinomios y_k asociados a los distintos valores de la energía E_n .

Los polinomios y_k tienen por expresión:

$$y_k = B_k r^{-(2l+1)} \exp\left(2\frac{Z}{an}r\right) \frac{d^k}{dr^k} \left[r^{k+2l+1} \exp\left(-2\frac{Z}{an}r\right) \right]$$

Llamando, por comodidad, $\alpha = 2l + 1$ y utilizando la nueva variable radial ζ^2

$$\zeta = 2 \frac{Z}{an} r$$

podemos escribir

$$y_k(\zeta) = \mathcal{B}_k \zeta^{-\alpha} e^{\zeta} \frac{d^k}{d\zeta^k} (\zeta^{\alpha+k} e^{-\zeta})$$

donde \mathcal{B}_k es una nueva constante, relacionada con B_k por la expresión:

$$\mathcal{B}_k = \left(\frac{a}{2} \frac{n}{Z}\right)^{-(2l+1)} \left(\frac{a}{2} \frac{n}{Z}\right)^{k+2l+1} B_k = \left(\frac{a}{2} \frac{n}{Z}\right)^k B_k$$

La función $y_k(\zeta)$ es, salvo un factor de proporcionalidad, un polinomio $L_k^\alpha(\zeta)$ en ζ , llamado de Laguerre, que se define como sigue:

$$L_k^\alpha(\zeta) = \frac{1}{k!} \zeta^{-\alpha} e^{\zeta} \frac{d^k}{d\zeta^k} (\zeta^{\alpha+k} e^{-\zeta})$$

Estos polinomios verifican, como puede verse fácilmente, la ecuación diferencial hipergeométrica:

$$\sigma_k (L_k^\alpha)'' + \tau_k (L_k^\alpha)' + \lambda_k' L_k^\alpha = 0$$

donde $\sigma_k = \zeta$, y el polinomio τ_k verifica la ecuación diferencial:

$$(\sigma_k \rho_k)' = \tau_k \rho_k$$

con:

$$\rho_k = \zeta^\alpha e^{-\zeta}$$

El polinomio τ_k se deduce fácilmente:

$$\tau_k = \frac{(\sigma_k \rho_k)'}{\rho_k} = \frac{(\zeta^{\alpha+1} e^{-\zeta})'}{\zeta^\alpha e^{-\zeta}} = \alpha + 1 - \zeta$$

Por otra parte, el nuevo parámetro λ_k' resulta ser:

$$\lambda_k' = -k\tau_k - \frac{k(k+1)}{2} \sigma_k'' = k$$

Por lo tanto, la ecuación hipergeométrica que verifican los polinomios $L_k^\alpha(\zeta)$ es la siguiente:

$$\zeta (L_k^\alpha)'' + (\alpha + 1 - \zeta) (L_k^\alpha)' + k L_k^\alpha = 0$$

Aquí el valor de $k = n - l - 1$ es fijo, lo que hace que tengamos una variable ζ determinada. Conservando esta variable, la ecuación anterior nos sugiere otra de la forma:

$$(1.12.1) \quad \zeta (L_i^\alpha)'' + (\alpha + 1 - \zeta) (L_i^\alpha)' + i L_i^\alpha = 0 \quad ; \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

²En los apuntes del profesor se utiliza una letra “r” caligráfica que no he sabido reproducir en $\mathbb{L}_\text{A}\text{T}_\text{E}_\text{X}$; por ello, utilizo la letra griega ζ como alternativa.

Los polinomios $L_i^\alpha(\zeta)$ son soluciones de esta ecuación diferencial para los distintos valores de i , aunque sólo uno de ellos, aquel en que $i = k = n - l - 1$, nos proporciona el polinomio y_k con el que construiremos la función $R(r)$ correspondiente al valor de la energía E_n . Sin embargo, estos polinomios $L_i^\alpha(\zeta)$ sí son ortogonales respecto a la función de peso ρ_k que les es común:

$$\rho_k = \zeta^\alpha e^{-\zeta}$$

puesto que ésta verifica las condiciones de contorno impuestas en el teorema de la página 54 :

$$\begin{aligned} \lim_{\zeta \rightarrow 0} \sigma_k \rho_k \zeta^j &= \lim_{\zeta \rightarrow 0} \zeta^{\alpha+j+1} e^{-\zeta} = 0 \\ \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \sigma_k \rho_k \zeta^j &= \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \zeta^{\alpha+j+1} e^{-\zeta} = 0 \end{aligned}$$

Estos polinomios $L_i^\alpha(\zeta)$ los utilizaremos más adelante para calcular la norma de la función radial $R(r)$. Pasemos ahora a calcular ésta última.

Tenemos que calcular la función $g(r)$ que nos hace pasar de la solución y_k a la función radial R_k :

$$\log g(r) = \int \frac{\chi}{\sigma} dr$$

Como:

$$\chi = -\frac{1}{2} - \sqrt{2|\gamma|} + \frac{2l+1}{2} = -\frac{Z}{an}r + l$$

obtenedremos:

$$g(r) = r^l \exp\left(-\frac{Z}{an}r\right)$$

Por lo tanto:

$$R_k(r) = g(r) y_k(r) = r^l \exp\left(-\frac{Z}{an}r\right) y_k$$

Podemos expresarlo en función de la variable ζ y de los números cuánticos n y l de la siguiente manera:

$$R_k(r) = R_{n,l}(r) = B_{n,l} \zeta^l e^{-\zeta/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\zeta)$$

donde ahora $B_{n,l}$ es una nueva constante que determinaremos por la condición de normalización de la función $R_{n,l}$.

Naturalmente, para cada valor de la energía E_n obtenemos una función $R_{n,l}(r)$ que se expresa a través de un polinomio de Laguerre de distinto grado $(n - l - 1)$ y de distinta variable radial $\zeta = 2Z/an$.

1.13. Ortogonalidad de la función radial $R(r)$

Lo que nos interesa es la ortogonalidad de las funciones de onda $\psi_{n,l,m}$:

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l} \Theta_{l,m} \Phi_m$$

Ahora bien, las funciones ψ de distinto número cuántico m son ortogonales, debido a la ortogonalidad de las funciones $\Phi_m(\varphi)$ respecto al peso unidad; las de distinto número l lo son también debido a la ortogonalidad de las funciones $\Theta_{l,m}(\theta)$ respecto al peso $(\sin \theta)$; nos interesa ahora estudiar respecto a qué peso son ortogonales las funciones $R_{n,l}(r)$ para distinto número n pero idéntico l , ya que si el número cuántico l es distinto, la ortogonalidad de las funciones de onda ya está asegurada. Para dicho estudio acudemos a la ecuación diferencial que debe verificar la función radial.

Sean $R_{n,l}$ y $R_{n',l}$ funciones que verifican la ecuación diferencial:

$$\sigma R'' + \eta R' + \frac{\omega}{\sigma} R = 0$$

con:

$$\begin{aligned} \sigma &= r \\ \eta &= 2 \\ \omega &= 2\gamma r^2 + 2\beta r - l(l+1) \end{aligned}$$

Sustituyendo y multiplicando por r obtenemos:

$$r^2 R'' + 2r R' + (2\gamma r^2 + 2\beta r - l(l+1)) R = 0$$

Recordando las expresiones de β y γ :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{Z}{a} \\ \gamma &= -\frac{Z^2}{a^2 n^2} \end{aligned}$$

vemos que, si bien β es independiente del número cuántico n , el parámetro γ no lo es. Teniendo en cuenta esto y particularizando para las funciones radiales $R_{n,l}(r)$ y $R_{n',l}(r)$ obtenemos las dos siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} r^2 R''_{n,l} + 2r R'_{n,l} + (2\gamma_n r^2 + 2\beta r - l(l+1)) R_{n,l} &= 0 \\ r^2 R''_{n',l} + 2r R'_{n',l} + (2\gamma_{n'} r^2 + 2\beta r - l(l+1)) R_{n',l} &= 0 \end{aligned}$$

1.13. ORTOGONALIDAD DE LAS FUNCIONES DE LOS ÁTOMOS DE UNO ELECTRÓNICOS

Multiplicando la primera ecuación por $R_{n',l}$ y la segunda por $R_{n,l}$ y restando la una de la otra, obtenemos:

$$r^2 (R''_{n,l} R_{n',l} - R''_{n',l} R_{n,l}) + 2r (R'_{n,l} R_{n',l} - R'_{n',l} R_{n,l}) = 2 \frac{Z^2}{a^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) R_{n,l} R_{n',l} r^2$$

Ahora bien:

$$(R''_{n,l} R_{n',l} - R''_{n',l} R_{n,l}) = \frac{d}{dr} (R'_{n,l} R_{n',l} - R'_{n',l} R_{n,l})$$

por lo que podemos escribir:

$$\frac{d}{dr} [r^2 (R'_{n,l} R_{n',l} - R'_{n',l} R_{n,l})] = 2 \frac{Z^2}{a^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) R_{n,l} R_{n',l} r^2$$

Integrando ambos miembros de la igualdad entre los límites 0 e ∞ , queda:

$$2 \frac{Z^2}{a^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \int_0^\infty R_{n,l} R_{n',l} r^2 dr = [r^2 (R'_{n,l} R_{n',l} - R'_{n',l} R_{n,l})]_0^\infty$$

Pero las funciones radiales y sus derivadas tienden a cero de manera exponencial cuando r tiende a infinito:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_{n,l} = \lim_{r \rightarrow \infty} r^l \exp \left(-\frac{Z}{an} r \right) y_{n,l} = 0$$

por ser $y_{n,l}$ un polinomio en r de grado $(n - l - 1)$.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R'_{n,l} = \lim_{r \rightarrow \infty} \exp \left(-\frac{Z}{an} r \right) \left[r^{l-1} y_{n,l} \left(l - \frac{Z}{an} r \right) + r^l y'_{n,l} \right] = 0$$

puesto que son polinomios todas las funciones encerradas entre paréntesis.

Por otra parte, cuando $r \rightarrow 0$, tenemos:

$$\lim_{r \rightarrow 0} R_{n,l} = \lim_{r \rightarrow 0} r^l y_{n,l}$$

que tiende a un valor finito (o se anula para $l = 0$) por tratarse de un polinomio en r de grado $(n - 1)$. Lo mismo sucede con su derivada.

Por consiguiente, la expresión

$$r^2 (R'_{n,l} R_{n',l} - R'_{n',l} R_{n,l})$$

se anula en los dos extremos del intervalo de integración. Consecuentemente, obtenemos la condición de ortogonalidad de las funciones radiales:

$$2 \frac{Z^2}{a^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \int_0^\infty R_{n,l} R_{n',l} r^2 dr = 0$$

Las funciones radiales son ortogonales respecto a la función peso r^2 si sus números cuánticos principales son distintos.

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA MONOELECTRÓNICA

Recordando la expresión de la energía E , podemos poner:

$$(E_n - E_{n'}) \int_0^\infty R_{n,l} R_{n',l} r^2 dr = 0$$

de donde se deduce que la función radial asegura la ortogonalidad de las funciones de onda correspondientes a los diferentes niveles energéticos. Esta ortogonalidad de las funciones $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ tiene como función de peso la función $r^2 \sin \theta$, por lo que podemos escribir las siguientes relaciones de ortogonalidad entre ellas:

$$\int_\tau \psi_{n,l,m}^* \psi_{n',l',m'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \int_\tau \psi_{n,l,m}^* \psi_{n',l',m'} d\tau = 0 \iff \begin{matrix} n \neq n' \\ l \neq l' \\ m \neq m' \end{matrix}$$

1.14. Normalización de la función radial

La normalización de la función de onda exigía que la función radial verificase la relación

$$\int_0^\infty |R_{n,l}|^2 r^2 dr = 1$$

Esto se consigue ajustando la constante $B_{n,l}$ que interviene en la expresión de $R_{n,l}(r)$ en función de los polinomios de Laguerre:

$$R_{n,l}(r) = B_{n,l} \zeta^l e^{-\zeta/2} L_k^\alpha(\zeta) \quad \begin{matrix} \zeta = 2 \frac{Z}{an} r \\ \alpha = 2l + 1 \\ k = n - l - 1 \end{matrix}$$

Sustituyendo en la integral que normaliza $R_{n,l}$ tenemos

$$\int_0^\infty |R_{n,l}|^2 r^2 dr = B_{n,l}^2 \int_0^\infty |L_k^\alpha(\zeta)|^2 \zeta^{2l} e^{-\zeta} r^2 dr$$

Poniendo r en función de ζ :

$$r^2 = \left(\frac{a}{2} \frac{n}{Z} \right)^2 \zeta^2 \quad dr = \frac{a}{2} \frac{n}{Z} d\zeta$$

y recordando que la función ρ_k tiene por expresión:

$$\rho_k = \zeta^\alpha e^{-\zeta}$$

obtenemos la siguiente expresión para la normalización de $R_{n,l}$:

$$B_{n,l}^2 \left(\frac{a}{2} \frac{n}{Z} \right)^3 \int_0^\infty |L_k^\alpha(\zeta)|^2 \rho_k \zeta d\zeta = 1$$

Como es natural, esta integral es distinta de cero puesto que el integrando es positivo en todo el intervalo de integración. Para calcularla vamos a utilizar algunas propiedades de los polinomios ortogonales clásicos, soluciones de ecuaciones hipergeométricas. Dicha integral podemos ponerla

bajo otra forma:

$$B_{n,l}^2 \int_0^\infty L_l^\alpha(\zeta) (\zeta L_k^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta = 1$$

en donde el integrando consiste en un polinomio hipergeométrico de grado k , $L_k^\alpha(\zeta)$, multiplicado por otro polinomio no hipergeométrico, de grado $k+1$, $\zeta L_k^\alpha(\zeta)$ y por la función de peso ρ_k correspondiente a los polinomios $L_i^\alpha(\zeta)$ que hemos definido en la ecuación 1.12.1 de la página 71. Vamos a demostrar a continuación que un polinomio cualquiera de grado j puede ser expresado como combinación lineal de polinomios ortogonales de grado igual o inferior a j . En estas condiciones, desarrollaríamos el polinomio $\zeta L_k^\alpha(\zeta)$ como combinación de los polinomios ortogonales $L_i^\alpha(\zeta)$ y la integral resultaría más fácil de calcular.

Sea $q_j(\zeta)$ un polinomio de grado j y desmoteamos que existen coeficientes $C_{i,j}$ de la expresión:

$$q_j(\zeta) = \sum_{i=0}^j C_{i,j} L_i^\alpha(\zeta)$$

y que, al menos, el coeficiente $C_{j,j}$ del polinomio de mayor grado es distinto de cero.

Si el grado j del polinomio a desarrollar es igual a cero, la demostración es inmediata, pues al tratarse de una constante, siempre la podemos poner proporcional a otra, el polinomio ortogonal de grado cero. En nuestro caso:

$$q_0 = C_{0,0} L_0^\alpha = C_{0,0} \frac{1}{0!} \zeta^{-\alpha} e^\zeta \frac{d^0}{d\zeta^0} (\zeta^\alpha e^{-\zeta}) = C_{0,0}$$

Si el grado j es mayor que cero, vamos a proceder por recurrencia. Supongamos que el desarrollo es posible para todo polinomio de grado inferior a j . Elijamos la constante $C_{j,j}$ del desarrollo de q_j de manera que el polinomio:

$$q_j(\zeta) - C_{j,j} L_j^\alpha(\zeta)$$

sea de grado inferior a j . Esto siempre es posible. En efecto; sean los polinomios $q_j(\zeta)$ y $L_j^\alpha(\zeta)$ en forma explícita los siguientes³:

$$\begin{aligned} q_j(\zeta) &= a_j \zeta^j + b_j \zeta^{j-1} + \dots \\ L_j^\alpha(\zeta) &= \mathcal{A}_j \zeta^j + \mathcal{B}_j \zeta^{j-1} + \dots \end{aligned}$$

Si escogemos $C_{j,j}$ de manera que se cumpla la relación:

$$a_j = C_{j,j} \mathcal{A}_j$$

³De nuevo, utilizamos \mathcal{A} , \mathcal{B} , etc porque no tenemos equivalente para las letras caligráficas en minúscula que se utilizan en el texto original de los apuntes del profesor.

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN ATÓMICA MONOELECTRÓNICA

lo cual es siempre posible, puesto que a_j y \mathcal{A}_j son ambos, forzosamente, distintos de cero, el polinomio diferencia es de grado igual o inferior a $(j-1)$. Llamémosle $q_{j-1}(\zeta)$:

$$q_{j-1}(\zeta) = q_j(\zeta) - C_{j,j} L_j^\alpha(\zeta)$$

Puesto que $q_{j-1}(\zeta)$ es de grado inferior a j , puede desarrollarse como una combinación lineal de polinomios ortogonales de grado inferior al suyo:

$$q_{j-1}(\zeta) = \sum_{i=0}^{j-1} C_{i,j-1} L_i^\alpha(\zeta)$$

Por consiguiente el desarrollo de $q_j(\zeta)$ siempre es posible:

$$q_j(\zeta) = C_{j,j} L_j^\alpha(\zeta) + \sum_{i=0}^{j-1} C_{i,j-1} L_i^\alpha(\zeta) = \sum_{i=0}^j C_{i,j} L_i^\alpha(\zeta)$$

Los coeficientes $C_{i,j}$ del desarrollo se calculan aprovechando la ortogonalidad de los polinomios $L_i^\alpha(\zeta)$. Multiplicando ambos miembros de la igualdad por $(L_i^\alpha(\zeta) \rho_k)$ e integrando en el intervalo $(0, \infty)$ tenemos:

$$\int_0^\infty q_j(\zeta) L_i^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta = C_{i,j} \int_0^\infty |L_i^\alpha(\zeta)|^2 \rho_k d\zeta = C_{i,j} d_i^2$$

donde d_i^2 es el cuadrado de la norma de $L_i^\alpha(\zeta)$ respecto a ρ_k . Por lo tanto:

$$C_{i,j} = \frac{1}{d_i^2} \int_0^\infty q_j(\zeta) L_i^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta$$

Volvamos ahora a nuestro problema de calcular la integral:

$$\int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) (\zeta L_k^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta$$

y desarrollemos el polinomio $\zeta L_k^\alpha(\zeta)$, de grado $k+1$, en función de los polinomios ortogonales $L_i^\alpha(\zeta)$ para $i = 0, 1, 2, \dots, k+1$:

$$\zeta L_k^\alpha(\zeta) = \sum_{i=0}^{k+1} C_{i,k+1} L_i^\alpha(\zeta)$$

donde los coeficientes del desarrollo serán:

$$C_{i,k+1} = \frac{1}{d_i^2} \int_0^\infty \zeta L_k^\alpha(\zeta) L_i^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta = \frac{1}{d_i^2} \int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) (\zeta L_i^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta$$

A su vez, el polinomio $\zeta L_i^\alpha(\zeta)$, de grado $i+1$, en su forma explícita, tiene por expresión:

$$\zeta L_i^\alpha(\zeta) = \mathcal{A}_{i+1} \zeta^{i+1} + \mathcal{B}_{i+1} \zeta + \dots$$

por lo que la integral se descompone en la siguiente suma de integrales:

$$\int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta L_i^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta = \mathcal{A}_{i+1} \int_0^\infty L_k^\alpha \zeta^{i+1} \rho_k d\zeta + \mathcal{B}_{i+1} \int_0^\infty L_k^\alpha \zeta^i \rho_k d\zeta + \dots$$

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDAS MONOELECTRÓNICAS

Pero el monomio ζ^p puede a su vez expresarse como combinación lineal de polinomios $L_j^\alpha(\zeta)$ para $j = 0, 1, 2, \dots, p$:

$$\zeta^p = \sum_{j=0}^p C'_{j,p} L_j^\alpha(\zeta)$$

Por lo tanto:

$$\int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) \zeta^p \rho_k d\zeta = \sum_{j=0}^p C'_{j,p} \int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) L_j^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta$$

y, en virtud de la ortogonalidad de los polinomios $L_j^\alpha(\zeta)$ respecto al peso ρ_k , estas integrales se anulan para todo $p < k$. Por consiguiente, en el desarrollo del polinomio ζL_i^α serán cero todos los coeficientes $C_{i,k}$ para los que se verifique la siguiente relación de índices:

$$i + 1 < k$$

Quedan, pues, sólo tres coeficientes en el desarrollo:

$$C_{k+1,k} \quad ; \quad C_{k,k} \quad ; \quad C_{k-1,k}$$

a los que llamaremos, para simplificar la escritura, a_k , b_k y c_k respectivamente. El polinomio en cuestión puede escribirse como:

$$(1.14.1) \quad \zeta L_k^\alpha(\zeta) = a_k L_{k+1}^\alpha(\zeta) + b_k L_k^\alpha(\zeta) + c_k L_{k-1}^\alpha(\zeta)$$

Entre tres polinomios ortogonales de grados consecutivos siempre existe una relación de recurrencia como la presente. Es decir, si conocemos dos polinomios ortogonales de grados consecutivos, podemos construir el que les sigue.

Vamos ahora a calcular, de manera general, los coeficientes de la relación de recurrencia. Sus expresiones son las siguientes:

$$\begin{aligned} a_k &= C_{k+1,k} = \frac{1}{d_{k+1}^2} \int_0^\infty \zeta L_k^\alpha(\zeta) L_{k+1}^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta \\ b_k &= C_{k,k} = \frac{1}{d_k^2} \int_0^\infty \zeta L_k^\alpha(\zeta) L_k^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta \\ c_k &= C_{k-1,k} = \frac{1}{d_{k-1}^2} \int_0^\infty \zeta L_k^\alpha(\zeta) L_{k-1}^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta \end{aligned}$$

Para llevar a cabo su cálculo, fijémonos en que el polinomio ortogonal $L_{k-1}^\alpha(\zeta)$, de grado $k-1$, también verifica una relación de recurrencia con el que le sigue y el que le precede:

$$\zeta L_{k+1}^\alpha(\zeta) = a_{k-1} L_k^\alpha(\zeta) + b_{k-1} L_{k-1}^\alpha(\zeta) + c_{k-1} L_{k-2}^\alpha(\zeta)$$

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA RELACIÓN DE RECURRENCIA MONOELECTRÓNICOS

donde el coeficiente a_{k-1} es:

$$a_{k-1} = C_{k,k-1} = \frac{1}{d_k^2} \int_0^\infty \zeta L_{k-1}^\alpha(\zeta) L_k^\alpha(\zeta) \rho_k d\zeta$$

Comparando esta expresión con la del coeficiente c_k de la relación de recurrencia que verifica $L_k^\alpha(\zeta)$ con su precedente y su siguiente, obtenemos:

$$c_k = a_{k-1} \frac{d_k^2}{d_{k-1}^2}$$

Por otra parte, expresando los polinomios de forma explícita:

$$\begin{aligned} L_k^\alpha(\zeta) &= \mathcal{A}_k \zeta^k + \mathcal{B}_k \zeta^{k-1} + \dots \\ L_{k+1}^\alpha(\zeta) &= \mathcal{A}_{k+1} \zeta^{k+1} + \mathcal{B}_{k+1} \zeta^k + \dots \\ L_{k-1}^\alpha(\zeta) &= \mathcal{A}_{k-1} \zeta^{k-1} + \mathcal{B}_{k-1} \zeta^{k-2} + \dots \end{aligned}$$

la relación de recurrencia puede escribirse como sigue:

$$\begin{aligned} \zeta L_k^\alpha(\zeta) &= \mathcal{A}_k \zeta^{k+1} + \mathcal{B}_k \zeta^k + \dots = \\ &= a_k \mathcal{A}_{k+1} \zeta^{k+1} + a_k \mathcal{B}_{k+1} \zeta^k + \dots \\ &\dots + b_k \mathcal{A}_k \zeta^k + b_k \mathcal{B}_k \zeta^{k-1} + \dots \\ &\dots + c_k \mathcal{A}_{k-1} \zeta^{k-1} + c_k \mathcal{B}_{k-1} \zeta^{k-2} + \dots \end{aligned}$$

Identificando los coeficientes de los monomios de grados $k+1$ y k obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_k &= a \mathcal{A}_{k+1} \\ \mathcal{B}_k &= a_k \mathcal{B}_{k+1} + b_k \mathcal{A}_k \end{aligned}$$

de donde se deduce:

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{\mathcal{A}_k}{\mathcal{A}_{k+1}} \\ b_k &= \frac{\mathcal{B}_k}{\mathcal{A}_k} - \frac{\mathcal{B}_{k+1}}{\mathcal{A}_{k+1}} \end{aligned}$$

Análogamente, el coeficiente a_{k-1} de la relación de recurrencia de $L_{k-1}^\alpha(\zeta)$ será:

$$a_{k-1} = \frac{\mathcal{A}_{k-1}}{\mathcal{A}_k}$$

por lo que el coeficiente c_k resulta ser:

$$c_k = \frac{\mathcal{A}_{k-1}}{\mathcal{A}_k} \frac{d_k^2}{d_{k-1}^2}$$

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN ATOMICA MONOELECTRÓNICA

Por lo tanto, si conocemos los coeficientes de los dos monomios de mayor grado de los polinomios ortogonales y sus normas respectivas, podemos calcular los coeficientes a_k , b_k y c_k de la relación de recurrencia.

El coeficiente \mathcal{A}_k del monomio de mayor grado se calcula fácilmente recorriendo a la fórmula de Rodrigues. En nuestro caso:

$$L_k^\alpha(\zeta) = \frac{1}{k!} \zeta^{-\alpha} e^\zeta \frac{d^k}{d\zeta^k} (\zeta^{\alpha+k} e^{-\zeta})$$

Derivando k veces obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d^{k-2}}{d\zeta^k} (\zeta^{\alpha+k} e^{-\zeta}) &= \frac{d^{k-1}}{d\zeta^{k-1}} ((-1) \zeta^{\alpha+k} e^{-\zeta} + (\alpha+k) \zeta^{\alpha+k-1} e^{-\zeta} + \dots) = \\ &= \frac{d^{k-2}}{d\zeta^{k-2}} ((-1)^2 \zeta^{\alpha+k} e^{-\zeta} - 2(\alpha+k) \zeta^{\alpha+k-1} e^{-\zeta} + \dots) = \\ &= e^{-\zeta} ((-1)^k \zeta^{\alpha+k} + \text{monomios de grado inferior a } (\alpha+k)) \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$L_k^\alpha(\zeta) = (-1)^k \frac{1}{k!} \zeta^k + \text{monomios de grado inferior a } k$$

Por consiguiente, el coeficiente \mathcal{A}_k tiene por expresión:

$$\mathcal{A}_k = (-1)^k \frac{1}{k!}$$

Análogamente:

$$\mathcal{A}_{k+1} = (-1)^{k+1} \frac{1}{(k+1)!}$$

de donde se deduce para a_k la expresión:

$$a_k = -(k+1)$$

El cálculo del coeficiente \mathcal{B}_k se puede realizar por el mismo procedimiento, pero una vez conocido \mathcal{A}_k resulta más simple llevarlo a cabo utilizando la ecuación diferencial hipergeométrica que verifica $L_k^\alpha(\zeta)$:

$$\zeta (L_k^\alpha)'' + (\alpha + 1 - \zeta) (L_k^\alpha)' + k L_k^\alpha = 0$$

donde:

$$\begin{aligned} L_k^\alpha &= \mathcal{A}_k \zeta^k + \mathcal{B}_k \zeta^{k-1} + \dots \\ (L_k^\alpha)' &= k \mathcal{A}_k \zeta^{k-1} + (k-1) \mathcal{B}_k \zeta^{k-2} + \dots \\ (L_k^\alpha)'' &= k(k-1) \mathcal{A}_k \zeta^{k-2} + (k-1)(k-2) \mathcal{B}_k \zeta^{k-3} + \dots \end{aligned}$$

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN ATOMICA MONOELECTRÓNICA

Identificando los coeficientes de los términos del mismo grado en ζ en la ecuación diferencial obtenemos:

$$\text{Grado } k : k\mathcal{A}_k - k\mathcal{A}_k = 0 \quad (\text{Identidad})$$

$$\text{Grado } (k-1) : k\mathcal{B}_k + (\alpha+1)k\mathcal{A}_k - (k-1)\mathcal{B}_k + k(k+1)\mathcal{A}_k = 0$$

De donde se deduce:

$$\mathcal{B}_k = -k(\alpha+k)\mathcal{A}_k$$

Análogamente:

$$\mathcal{B}_{k+1} = -(k+1)(\alpha+k+1)\mathcal{A}_{k+1}$$

Por lo tanto, el coeficiente b_k tiene por expresión:

$$b_k = (k+1)(\alpha+k+1) - k(\alpha+k) = 2k + \alpha + 1$$

Para calcular c_k necesitamos determinar el cuadrado de la norma de los polinomios hipergeométricos $L_k^\alpha(\zeta)$. Obtuvimos, de manera general, el correspondiente a un polinomio y_k en la ecuación 1.10.1 en la página 60:

$$d_k^2 = (-1)^k v_k B_k \int_a^b \sigma^k \rho d\mu$$

donde v_k es la derivada de orden k del polinomio y_k en μ y B_k , el coeficiente de la fórmula de Rodrigues, que para los polinomios $L_k^\alpha(\zeta)$ tiene por expresión:

$$\begin{aligned} v_k &= \mathcal{A}_k k! = (-1)^k \frac{1}{k!} k! = (-1)^k \\ B_k &= \frac{1}{k!} \end{aligned}$$

En nuestro caso, el cuadrado de la norma se calcula con facilidad, puesto que:

$$\int_a^b \sigma^k \rho d\mu = \int_0^\infty \zeta^{k+\alpha} e^{-\zeta} d\zeta$$

y según la fórmula de la página 25 del capítulo 1⁴, tenemos:

$$\int_0^\infty \zeta^{k+\alpha} e^{-\zeta} d\zeta = \frac{(-1)^{k+\alpha}}{(-1)^{k+\alpha}} (k+\alpha)!$$

Por consiguiente:

$$d_k^2 = (-1)^k (-1)^k \frac{1}{k!} (k+\alpha)! = \frac{(k+\alpha)!}{k!}$$

Análogamente:

$$d_{k-1}^2 = \frac{(k-1+\alpha)!}{(k-1)!}$$

⁴He sido incapaz de encontrar la fórmula a la que se hace referencia.

1.14. NORMALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA PARA MONOELECTRÓNICOS

por lo que la constante c_k resulta ser:

$$c_k = -k \frac{(k+\alpha)!(k-1)!}{k!(k-1+\alpha)!} = -(k+\alpha)$$

Resumiendo: el polinomio $(\zeta L_k^\alpha(\zeta))$ puede expresarse como:

$$\zeta L_k^\alpha(\zeta) = -(k+1) L_{k+1}^\alpha(\zeta) + (2k+\alpha+1) L_k^\alpha(\zeta) - (k+\alpha) L_{k-1}^\alpha(\zeta)$$

Ahora nos encontramos en condiciones de calcular la integral:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) (\zeta L_k^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta &= -(k+1) \int_0^\infty L_k^\alpha L_{k+1}^\alpha \rho_k d\zeta + \\ &+ (2k+\alpha+1) \int_0^\infty L_k^\alpha L_k^\alpha \rho_k d\zeta - (k+\alpha) \int_0^\infty L_k^\alpha L_{k-1}^\alpha \rho_k d\zeta \end{aligned}$$

La primera y la última de las integrales se anula, debido a la ortogonalidad de los polinomios $L_k^\alpha(\zeta)$, quedando:

$$\int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) (\zeta L_k^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta = (2k+\alpha+1) d_k^2 = (2k+\alpha+1) \frac{(k+\alpha)!}{k!}$$

Por consiguiente, la constante $B_{n,l}$ de la función radial normalizada:

$$B_{n,l}^2 = \left[\int_0^\infty L_k^\alpha(\zeta) (\zeta L_k^\alpha(\zeta)) \rho_k d\zeta \right]^{-1} \left(2 \frac{Z}{an} \right) = \left(2 \frac{Z}{an} \right)^3 \frac{k!}{(k+\alpha)!(2k+\alpha+1)}$$

Expresándolo en función de los números cuánticos n y l , obtenemos:

$$\begin{aligned} k! &= (n-l-1)! = \\ 2k+\alpha+1 &= 2n-2l-2+2l+1+1 = 2n \\ (k+\alpha)! &= (n-l-1+2l+1)! = (n+l)! \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$B_{n,l}^2 = \frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n} \left(2 \frac{Z}{an} \right)^3$$

Tomando el signo positivo de la raíz:

$$B_{n,l} = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n}} \left(2 \frac{Z}{an} \right)^{3/2}$$

Las funciones radiales $R(r)$ normalizadas pueden expresarse, finalmente, de la siguiente manera:

$$R_{n,l}(r) = B_{n,l} \zeta^l e^{-\zeta/2} L_k^\alpha(\zeta) \quad \zeta = 2 \frac{Z}{an} r$$

Es decir,

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n}} \left(2 \frac{Z}{an}\right)^{(2l+3)/2} \zeta^l \exp\left(-\frac{Z}{an}r\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(2 \frac{Z}{an}r\right)$$

donde:

$$L_{n-l-1}^{2l+1}\left(2 \frac{Z}{an}r\right) = \frac{1}{(n-l-1)!} \left(\frac{2}{a} \frac{Z}{n}\right)^{-(2l+1)} \exp\left(2 \frac{Z}{an}r\right) \times \\ \times \frac{d^{n-l-1}}{d\left(2 \frac{Z}{an}r\right)^{n-l-1}} \left[\left(2 \frac{Z}{an}r\right)^{n+l} \exp\left(-2 \frac{Z}{an}r\right)\right]$$

1.15. Determinación de las primeras funciones radiales $R_{n,l}(r)$

Aplicando la fórmula anterior vamos a calcular las primeras funciones radiales normalizadas.

1.15.1. Caso en que $n = 1, l = 0$

$$L_0^1\left(2 \frac{Z}{a}r\right) = \frac{1}{0!} \left(2 \frac{Z}{a}r\right)^{-1} \exp\left(2 \frac{Z}{a}r\right) \frac{d^0}{d\left(2 \frac{Z}{a}r\right)^0} \left[\left(2 \frac{Z}{a}r\right)^1 \exp\left(-2 \frac{Z}{a}r\right)\right] = 1$$

$$R_{1,0}(r) = \sqrt{\frac{0!}{1! \times 2}} \left(2 \frac{Z}{a}\right)^{3/2} r^0 \exp\left(-\frac{Z}{a}r\right) = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z}{a}r\right)$$

1.15.2. Caso en que $n = 2, l = 0$.

$$L_1^1\left(\frac{Z}{a}r\right) = \frac{1}{1!} \left(\frac{Z}{a}r\right)^{-1} \exp\left(\frac{Z}{a}r\right) \frac{d^1}{d\left(\frac{Z}{a}r\right)^1} \left[\left(\frac{Z}{a}r\right)^2 \exp\left(-\frac{Z}{a}r\right)\right] =$$

$$= 2 \left(1 - \frac{Z}{2a}r\right)$$

$$R_{2,0}(r) = \sqrt{\frac{1!}{2! \times 4}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} r^0 \exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right) 2 \left(1 - \frac{Z}{2a}r\right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Z}{2a}r\right) \exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right)$$

1.15.3. Caso en que $n = 2, l = 1$.

$$L_0^3\left(\frac{Z}{a}r\right) = 1$$

$$R_{2,1}(r) = \sqrt{\frac{0!}{3! \times 4}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r^1 \exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right)$$

1.15.4. Caso en que $n = 3, l = 0$.

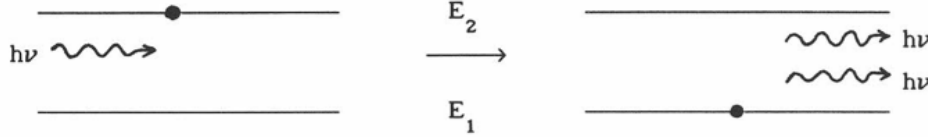
$$\begin{aligned} L_2^1\left(\frac{2Z}{3a}r\right) &= \frac{1}{2!} \left(\frac{2Z}{3a}r\right)^{-1} \exp\left(\frac{2Z}{a}r\right) \frac{d^2}{d\left(\frac{2Z}{3a}r\right)^3} \left[\left(\frac{2Z}{3a}r\right)^3 \exp\left(-\frac{2Z}{3a}r\right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left(6 - 6 \left(\frac{2Z}{3a}r\right) + \left(\frac{2Z}{3a}r\right)^2 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{3,0}(r) &= \sqrt{\frac{2!}{3! \times 6}} \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right) \times \\ &\quad \times \frac{1}{2} \left[6 - 6 \left(\frac{2Z}{3a}r\right) + \left(\frac{2Z}{3a}r\right)^2 \right] = \\ &= \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Z}{3a}r + \frac{2Z^2}{27a^2}r^2 \right) \exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right) \end{aligned}$$

1.16. ÁTOMO NO PERTURBADO (LIBRE) ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Transiciones estimuladas: tratamiento semiclásico

En 1926 Einsteins introdujo el mecanismo de la emisión estimulada para explicar la emisión del cuerpo negro de Planck.



Hizo la hipótesis de que en un sistema atómico en presencia de radiación electromagnética, la probabilidad de transición por unidad de tiempo de que se produzca el mecanismo de **emisión estimulada** o el de **absorción** es proporcional a la densidad de energía $u(\nu)$ de la radiación, e igual en ambos casos:

$$\text{Probabilidad de transición : } \underbrace{B_{21}(\nu)}_{\text{Emisión}} = \underbrace{B_{12}(\nu)}_{\text{Absorción}}$$

donde $B_{12} = B_{21}$ son constante para cada frecuencia de transición.

Vamos a justificar la existencia de ambas transiciones y la igualdad entre las probabilidades correspondientes. Para ello utilizaremos el tratamiento semiclásico de la interacción dipolar eléctrica, aplicándolo al caso simplificado de un átomo con sólo dos niveles de energía, que supondremos, además, son los niveles más bajos del átomo de Hidrógeno.

1.16. Átomo no perturbado (libre)

Sea un átomo de dos niveles estacionarios de energía E_1 y E_2 caracterizados por las funciones de onda:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right)\phi_1(x, y, z) \\ \psi_2 &= \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right)\phi_2(x, y, z)\end{aligned}$$

La ecuación de Schrödinger que deben verificar las funciones de onda es:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_k = \mathcal{H}_0\psi_k \quad k = 1, 2$$

donde

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(r)$$

es el hamiltoniano independiente del tiempo.

1.17. ÁTOMO PERTURBADO POR UNA ONDA ELECTROMAGNÉTICA DEL ESPECTRO VISIBLE CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

En dichos estados, la probabilidad de presencia del electrón en el punto (x, y, z) del espacio es independiente del tiempo:

$$\psi_k^* \psi_k = \exp\left(-i \frac{E_k}{\hbar} t\right) \phi_k^*(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E_k}{\hbar} t\right) \phi_k(x, y, z)$$

El valor esperado de cualquier observable M , que no dependa explícitamente del tiempo es estacionario:

$$\langle M \rangle = \int_{\tau} \psi_k^* M \psi_k d\tau = \int_{\tau} \phi_k^* M \phi_k d\tau$$

En particular, los valores de la energía total del átomo en cada estado son independientes del tiempo. En el estado ψ_k :

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle = \int_{\tau} \phi_k^* \mathcal{H}_0 \phi_k d\tau = E_k \int_{\tau} \phi_k^* \phi_k d\tau = E_k$$

EJEMPLO. En el caso del átomo de Hidrógeno:

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

y las funciones $\phi_1(x, y, z)$ y $\phi_2(x, y, z)$ para los estados $1s$ y $2p_x$ resultan ser, respectivamente,

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}} \quad \phi_2 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \frac{x}{a} e^{-\frac{r}{2a}}$$

donde $a = 0,529$ es el radio de Bohr.

OBSERVACIÓN. Por comodidad de escritura y para evitar confusiones, hemos llamado a al radio de Bohr, m a la masa del electrón y q a su carga.

Las energías de dichos estados resultan ser:

$$\begin{aligned} E_1 &= \int_{\tau} \phi_1^* \mathcal{H}_0 \phi_1 d\tau = \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \right) \frac{1}{1^2} \\ E_2 &= \int_{\tau} \phi_2^* \mathcal{H}_0 \phi_2 d\tau = \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \right) \frac{1}{2^2} \end{aligned}$$

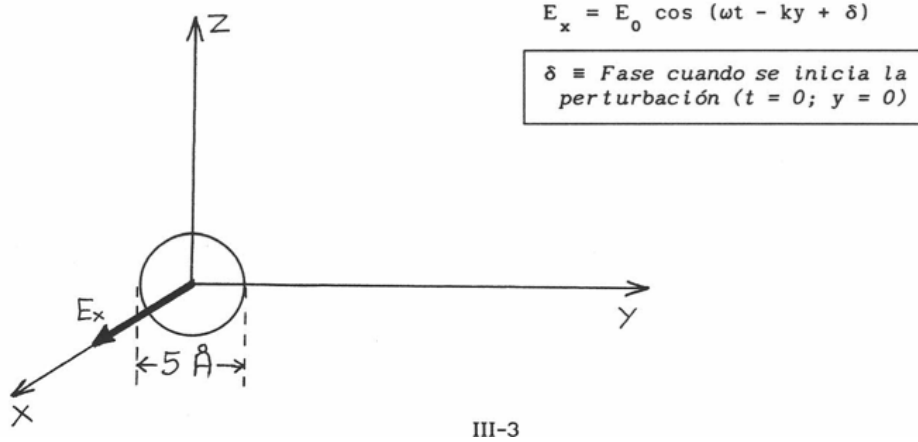
1.17. Átomo perturbado por una onda electromagnética del espectro visible

Sea una onda plana luminosa, de frecuencia angular ω , polarizada paralelamente al eje X , propagándose según el eje Y y que alcanza al átomo en el instante $t = 0$.

Como las dimensiones del átomo ($\simeq 5$) son muy inferiores a la longitud de onda ($\lambda \simeq 5000$) de la luz, podemos considerar que todo él se encuentra en el mismo plano de fase:

$$ky \simeq \frac{2\pi \times 5}{5000} \simeq 10^2 \text{ radianes} \Rightarrow E_x(y, t) \simeq E_x(t) = E_0 \cos(\omega t + \delta)$$

1.17. ÁTOMO PERTURBADO POR UNA ONDA ELECTROMAGNÉTICA
DEL ESPECTRO VISIBLE CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS



Es decir, suponemos que la distancia electrón-protón es muy inferior a la longitud de onda, aunque las integraciones sobre la variable r las llevemos a cabo entre cero e infinito. Más adelante comprobaremos que esta aproximación es válida.

1.17.1. Interacción dipolar eléctrica. En el átomo no perturbado, los centros de las distribuciones de cargas positivas y negativas coinciden. Cuando un campo eléctrico $\mathbf{E}(t)$ actúa sobre él, separa dichos centros de cargas, creando un dipolo. Tomando el origen de coordenadas en el núcleo del átomo, el dipolo creado es:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición del electrón. Si el campo $\mathbf{E}(t)$ es paralelo al eje x y llamamos $E_x(t)$ a su coordenada sobre el mismo, la energía potencial a que está sometido el electrón será:

$$W(t) = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -q E_x(t)$$

Veamos cuál es el orden de magnitud de esta perturbación, en relación con los niveles energéticos del átomo:

$$q = 1,602 \times 10^{-19} C$$

$$x \simeq 5$$

Para un haz láser de He-Ne, de 1 mW de potencia y 1 mm² de sección, tenemos:

$$I = 1 \frac{mW}{mm^2} = \epsilon_0 c \frac{E_0^2}{2} \Rightarrow E_0 \simeq 10^3 \frac{N}{C}$$

en el exterior de la cavidad láser.

**1.17. ÁTOMO PERTURBADO POR UNA ONDA ELECTROMAGNÉTICA
DEL ESPECTRO VISIBLE CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS**

En el interior es 100 veces mayor, por lo que tomando para el campo eléctrico el valor de $10^5 N/C$ el valor resultante para $W(t)$ sería del orden de $10^{-24} \text{ Julios} \simeq 10^{-5} \text{ eV}$, a comparar con los valores de E_1 y E_2 , o de su diferencia, que es del orden de 10 eV .

La energía de interacción dipolar es un millón de veces menor que la energía del átomo no perturbado.

1.17.2. Función de onda ψ del átomo perturbado . El hamiltoniano correspondiente al átomo perturbado es ahora:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W(t)$$

Como depende del tiempo, la nueva función ψ no corresponde a un estado estacionario, sino que evoluciona verificando la ecuación diferencial de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi$$

Si la perturbación no disocia el átomo, éste se encontrará antes de que aquella actúe y después de que cese de actuar, en los estados ψ_k correspondientes al hamiltoniano no perturbado. Es natural, por lo tanto, que busquemos las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo como combinaciones lineales de las funciones de onda de los estados estacionarios, aunque multiplicadas por coeficientes que dependan del tiempo y del estado inicial del átomo:

$$\psi = a_1(t) \psi_1 + a_2(t) \psi_2$$

Esto permite que se cumplan las condiciones iniciales del problema, sin más que hacer que a_1 y a_2 verifiquen las condiciones límite:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \begin{cases} a_1(t) = 1 \\ a_2(t) = 0 \end{cases} \leftrightarrow \text{Estado inicial } \psi_1$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \begin{cases} a_1(t) = 0 \\ a_2(t) = 1 \end{cases} \leftrightarrow \text{Estado inicial } \psi_2$$

Por otra parte, la normalización de la función ψ conduce a la relación

$$1 = \int \psi^* \psi d\tau = |a_1(t)|^2 + |a_2(t)|^2$$

por estar ψ_1 y ψ_2 normalizadas.

Si la perturbación cesa en el instante t , los cuadrados de los coeficientes $a_1(t)$ y $a_2(t)$ en dicho instante representan las probabilidades de encontrar el átomo en los estados ψ_1 y ψ_2 respectivamente.

1.19. CÁLCULO DE LAS INTEGRALES DE INTERACCIÓN DIPOLAR

Si en $t = 0$ el átomo estaba en ψ_2 : entonces $|a_1(t)|^2$ es la probabilidad de encontrarlo en el estado ψ_1 al cabo del tiempo t (probabilidad de que se produzca la **absorción**).

El problema se reduce, por tanto, a encontrar a_1 y a_2 en cada caso particular.

1.18. Ecuaciones de evolución de a_1 y a_2

Aplicando la ecuación de Schrödinger:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (a_1(t)\psi_1 + a_2(t)\psi_2) &= (\mathcal{H}_0 + W(t))(a_1(t)\psi_1 + a_2(t)\psi_2) \Rightarrow \\ \Rightarrow i\hbar \left(\frac{da_1}{dt}\psi_1 + \frac{da_2}{dt}\psi_2 \right) + a_1 i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + a_2 i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= \\ &= a_1 \mathcal{H}_0 \psi_1 + a_2 \mathcal{H}_0 \psi_2 + a_1 W(t)\psi_1 + a_2 W(t)\psi_2 \end{aligned}$$

puesto que \mathcal{H}_0 no actúa sobre funciones temporales.

Como ψ_1 y ψ_2 verifican la ecuación de Schrödinger, resulta:

$$i\hbar \left(\frac{da_1}{dt}\psi_1 + \frac{da_2}{dt}\psi_2 \right) = a_1 W(t)\psi_1 + a_2 W(t)\psi_2$$

Multiplicando a la izquierda por ψ_1^* e integrando en todo el espacio se despeja $\frac{da_1}{dt}$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} \underbrace{\int_{\tau} \psi_1^* \psi_1 d\tau}_{=1} + i\hbar \frac{da_2}{dt} \underbrace{\int_{\tau} \psi_1^* \psi_2 d\tau}_{=0} &= \\ &= a_1 \int_{\tau} \psi_1^* W(t) \psi_1 d\tau + a_2 \int_{\tau} \psi_1^* W(t) \psi_2 d\tau \end{aligned}$$

1.19. Cálculo de las integrales de la interacción dipolar

Vamos a calcular a continuación las integrales que intervienen en la determinación de los coeficientes $a_1(t)$ y $a_2(t)$ de la función de onda del átomo, perturbado por la interacción dipolar. Para ello tomamos como ejemplo los estados $(1s)$ y $(2p_x)$ del átomo de Hidrógeno.

1.19.1. Término de interacción dipolar entre ψ_1^* y ψ_1 .

$$\int_{\tau} \psi_1^* W \psi_1 d\tau = -qE_x(t) \exp\left(i\frac{E_1}{\hbar}t\right) \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right) \int_{\tau} \phi_1 x \phi_1 d\tau$$

donde hemos sacado fuera de la integral todas las funciones que no dependen de las coordenadas. La integral a calcular resulta:

$$\int_{\tau} \phi_1 x \phi_1 d\tau = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-2\frac{r}{a}} x r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$$

1.19. CÁLCULO DE LAS INTEGRACIONES DEMOSTRACIONES

Como $x = r \sin \theta \cos \varphi$, en el cálculo de la integral:

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = 0$$

por lo que finalmente:

$$\int_{\tau} \phi_1 x \phi_1 d\tau = 0$$

Este resultado es válido siempre que las funciones aparezcan a derecha e izquierda de W en la integral tengan la misma paridad en sus funciones $\sin \varphi$ (o $\cos \varphi$), ya que al ser multiplicadas por $\cos \varphi$ el integrando resulta ser una función impar, cuya integral se anula en el intervalo de integración de un periodo.

La interacción dipolar “prohíbe” las transiciones entre estados de la misma paridad.

1.19.2. Término de interacción dipolar entre ψ_1^* y ψ_2 .

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \psi_1^* W \psi_2 d\tau &= -E_x(t) \exp\left(i\frac{E_1}{\hbar}t\right) \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right) \int_{\tau} \phi_1 q x \phi_2 d\tau = \\ &= -E_x(t) e^{-i\omega_{21}t} \mu_{12} \end{aligned}$$

donde

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = 2\pi\nu_{21}$$

y donde hemos denominado μ_{12} al **momento dipolar de transición** entre los estados ψ_1 y ψ_2 :

$$\begin{aligned} \mu_{21} &= \int_{\tau} \phi_1 q x \phi_2 d\tau = \\ &= q \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}} x \frac{1}{a} e^{-\frac{r}{2a}} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = \\ &= \frac{q}{4\sqrt{2\pi a^4}} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\frac{3r}{2a}} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \end{aligned}$$

Como $x^2 = r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$, resulta:

$$\mu_{12} = \frac{q}{4\sqrt{2\pi a^4}} \int_0^{\pi} \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \int_0^{\infty} r^4 e^{-\frac{3r}{2a}} dr$$

1.19. CÁLCULO DE LAS INTEGRALES DE TRANSICIÓN DIFÍCILES

Las integrales que intervienen en la expresión de μ_{12} se calculan fácilmente:

$$\begin{aligned}\int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta &= \int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta d\theta = \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta = \\ &= \int_0^\pi \sin \theta d\theta - \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = [-\cos \theta]_0^\pi + \int_0^\pi \cos^2 \theta d(\cos \theta) = \\ &= [\cos \theta]_\pi^0 + \left[\frac{\cos^3}{3} \right]_0^\pi = \frac{4}{3} \\ \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi &= \pi \\ \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a}} dr &= \left[\frac{e^{-\frac{3r}{2a}}}{-\frac{3}{2a}} \left(r^4 + \dots + \frac{(-1)^4 4!}{\left(-\frac{3}{2a}\right)^4} \right) \right]_0^\infty = \frac{2^8}{3^4} a^5\end{aligned}$$

OBSERVACIÓN. Si en lugar de efectuar esta integración entre 0 y ∞ la llevamos a cabo entre 0 y 5, el valor que se obtiene difiere sólo en un uno por mil del anterior.

Por consiguiente, sustituyendo los valores de estas integrales en la expresión de μ_{12} y haciendo operaciones, obtenemos

$$\mu_{12} = 0,745 q a$$

Utilizando los valores de la carga electrónica y del radio de Bohr, obtenemos para el momento dipolar μ_{12} el valor:

$$\mu_{12} = 6,315 \times 10^{-30} C m$$

El término de interacción dipolar W_{12} entre los estados ψ_1 y ψ_2 :

$$W_{12} = \int_\tau \psi_1^* W \psi_2 d\tau$$

resulta ser:

$$W_{12} = -E_x(t) e^{-i\omega_{21}t} \mu_{12}$$

Análogamente se calcula el otro término de interacción dipolar entre estos dos estados:

$$W_{21} = -E_x(t) e^{i\omega_{21}t} \mu_{21}$$

En el caso presenta $\mu_{12} = \mu_{21}$ puesto que ϕ_1 y ϕ_2 son funciones reales.

El hecho de que los momentos dipolares de transición sean distintos de cero tiene una gran importancia, ya que posibilita las transiciones dipolares eléctricas entre los estados (*reglas de selección*).

1.20. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales de los coeficientes $a(t)$

Finalmente, utilizando los resultados anteriores el sistema de ecuaciones diferenciales que tenemos que resolver es:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} &= a_2 \int_{\tau} \psi_1^* W \psi_2 d\tau \\ i\hbar \frac{da_2}{dt} &= a_1 \int_{\tau} \psi_2^* W \psi_1 d\tau \end{aligned}$$

Es decir:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} &= -a_2 E_x(t) e^{-i\omega_{21}t} \mu_{12} \\ i\hbar \frac{da_2}{dt} &= -a_1 E_x(t) e^{-i\omega_{21}t} \mu_{12} \end{aligned}$$

Por otra parte, el campo $E_x(t)$ se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_x(t) = E_0 \cos(\omega t + \delta) = \frac{E_0}{2} (e^{i\delta} e^{i\omega t} + e^{-i\delta} e^{-i\omega t})$$

Por lo que resulta:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} &= -a_2 \frac{E_0 \mu_{12}}{2} (e^{i\delta} e^{i(\omega - \omega_{21})t} + e^{-i\delta} e^{-i(\omega - \omega_{21})t}) \\ i\hbar \frac{da_2}{dt} &= -a_1 \frac{E_0 \mu_{12}}{2} (e^{i\delta} e^{i(\omega - \omega_{21})t} + e^{-i\delta} e^{-i(\omega - \omega_{21})t}) \end{aligned}$$

Para simplificar las ecuaciones diferenciales vamos a hacer la siguiente aproximación. Calculemos las derivadas como cociente de incrementos finitos, es decir:

$$\frac{da_1}{dt} \simeq \lim_{\Delta t \rightarrow \epsilon} \frac{\Delta a_1}{\Delta t}$$

donde tomamos ϵ mucho menor que el tiempo t_p que dura la perturbación y en el que está definida la función $a_1(t)$, pero mucho mayor que el periodo T de la onda perturbadora:

$$T \ll \epsilon \ll t_p$$

En el intervalo de tiempo ϵ en que calculamos la derivada, las fases debidas a los términos exponenciales:

$$\begin{aligned} e^{i(\omega - \omega_{21})t} &= e^{i(\frac{2\pi}{T})t} e^{i\omega_{21}t} \\ e^{-i(\omega - \omega_{21})t} &= e^{-i(\frac{2\pi}{T})t} e^{-i\omega_{21}t} \end{aligned}$$

varían muy rápidamente (dan muchas vueltas) puesto que $T \ll \epsilon$. Por lo tanto, el promedio temporal de dichas fases será nulo en dicho intervalo de tiempo:

$$\overline{e^{i(\omega - \omega_{21})t}} = \overline{e^{-i(\omega - \omega_{21})t}} = 0 \quad \forall \epsilon \ll T$$

1.20. RESOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES DE LOS COEFICIENTES A CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

A las fases debidas a los otros dos términos exponenciales:

$$e^{i(\omega-\omega_{21})t} \quad \text{y} \quad e^{-i(\omega-\omega_{21})t}$$

les sucede lo mismo cuando la frecuencia ω de la onda perturbadora es muy diferente de la frecuencia ω_{21} . Pero *cuando ω se acerca a ω_{21} (resonancia)*, dichas fases varían muy lentamente al hacerse muy pequeño el término $(\omega - \omega_{21})t$. Por consiguiente, cuando la frecuencia de la onda perturbadora se aproxima a la que corresponden a la diferencia de niveles energéticos, las ecuaciones diferenciales se simplifican:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} &\simeq -a_2 \frac{E_0\mu_{12}}{2} e^{i\delta} e^{i(\omega-\omega_{21})t} \\ i\hbar \frac{da_2}{dt} &\simeq -a_1 \frac{E_0\mu_{12}}{2} e^{-i\delta} e^{-i(\omega-\omega_{21})t} \end{aligned}$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias es válido, como ya hemos indicado, siempre que el tiempo t_p que dura la perturbación sea muy superior al periodo T de la onda perturbadora. Para la luz visible esto quiere decir que la aproximación es aceptable siempre que

$$t_p \gg 10^{-15} \text{ s}$$

Supondremos que t_p es al menos 10^3 veces mayor que el periodo de la onda perturbadora, por lo que limitamos el estudio a perturbaciones cuyo tiempo de actuación sea superior a 10^{-12} segundos.

$$(1.20.1) \quad t_p \sim 10^{-12} \text{ s} \Rightarrow t_p \gg 10^{-15} \text{ s} \quad (10^3 \text{ veces mayor})$$

Las ecuaciones diferenciales simplificadas se pueden desacoplar derivando respecto al tiempo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d^2 a_1}{dt^2} &= -\frac{da_2}{dt} \frac{E_0\mu_{12}}{2} e^{i\delta} e^{i(\omega-\omega_{21})t} - \\ &\quad - a_2 \frac{E_0\mu_{12}}{2} e^{i\delta} i(\omega - \omega_{21}) e^{i(\omega-\omega_{21})t} \end{aligned}$$

Pero:

$$-a_2 \frac{E_0\mu_{12}}{2} e^{i\delta} i(\omega - \omega_{21}) e^{i(\omega-\omega_{21})t} = i\hbar \frac{da_1}{dt} i(\omega - \omega_{21})$$

por lo que:

$$i\hbar \frac{d^2 a_1}{dt^2} = -\frac{da_2}{dt} \frac{E_0\mu_{12}}{2} e^{i\delta} e^{i(\omega-\omega_{21})t} - \hbar \frac{da_1}{dt} (\omega - \omega_{21})$$

1.20. RESOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES
DE LOS COEFICIENTES A CHAPTER 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Utilizando ahora la segunda ecuación diferencial desacoplamos, finalmente, las variables a_1 y a_2 :

$$\begin{aligned} \frac{da_2}{dt} &\simeq -\frac{1}{i\hbar} a_1 \frac{E_0 \mu_{12}}{2} e^{-i\delta} e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \Rightarrow \\ &\Rightarrow i\hbar \frac{d^2 a_1}{dt^2} = \frac{1}{i\hbar} a_1 \left(\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \right)^2 - \hbar \frac{da_1}{dt} (\omega - \omega_{21}) \end{aligned}$$

Reordenando los términos se obtiene:

$$\frac{d^2 a_1}{dt^2} - i(\omega - \omega_{21}) \frac{da_1}{dt} + \frac{|\gamma|^2}{4} a_1 = 0$$

donde:

$$|\gamma|^2 = \frac{E_0^2 \mu_{12}^2}{\hbar^2}$$

De manera análoga se obtiene para a_2 :

$$\frac{d^2 a_2}{dt^2} + i(\omega - \omega_{21}) \frac{da_2}{dt} + \frac{|\gamma|^2}{4} a_2 = 0$$

Cada una de las dos ecuaciones diferenciales lineales ordinarias de segundo orden se integran recurriendo al polinomio característico.

1.20.1. Determinación de a_1 . El polinomio característico es, en este caso:

$$R^2 - i(\omega - \omega_{21})R + \frac{|\gamma|^2}{4} = 0$$

Sus raíces son, por lo tanto:

$$\begin{aligned} R &= \frac{i(\omega - \omega_{21})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{i^2 (\omega - \omega_{21})^2 - |\gamma|^2} = \\ &= \frac{i(\omega - \omega_{21})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{i^2 (\omega - \omega_{21})^2 + i^2 |\gamma|^2} = \\ &= \frac{i(\omega - \omega_{21})}{2} \pm \frac{1}{2} i \sqrt{(\omega - \omega_{21})^2 + |\gamma|^2} \end{aligned}$$

Veamos qué valores pueden alcanzar $|\gamma|^2$ y $(\omega - \omega_{21})^2$ en el dominio de la luz visible.

Supongamos que el campo eléctrico es del orden de 10^5 N C^{-1} (campo eléctrico reinante en el interior de un láser de $He - Ne$). En estas condiciones, utilizando los resultados de la sección 1.19, tenemos:

(1.20.2)

$$|\gamma|^2 = \frac{E_0^2 \mu_{12}^2}{\hbar^2} \simeq \frac{(10^5)^2 \text{ N}^2 \text{ C}^{-2} \times (6,315)^2 \times 10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2}{(1,0545)^2 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2} \simeq 3,6 \times 10^{19} \text{ s}^{-2}$$

Por otra parte, para $\lambda \simeq 500 \text{ nm}$ la frecuencia angular ω_{21} es del orden de $6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Si suponemos que la diferencia $(\omega - \omega_{21})$ es una milésima parte

**1.21. CONDICIONES INICIALES: IGUALDAD ENTRE LAS
PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN** **CAPÍTULO 1. ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS**

del valor de ω_{21} , resulta:

$$(\omega - \omega_{21}) \simeq 10^{11} s^{-1} \Rightarrow (\omega - \omega_{21})^2 \simeq 10^{22} s^{-2} \gg |\gamma|^2$$

Por lo tanto, en el radicando podemos despreciar $|\gamma|^2$ frente al término $(\omega - \omega_{21})^2$, con lo que las raíces del polinomio característico resultan ser:

$$R = \begin{cases} i(\omega - \omega_{21}) & \text{(siempre que } |\omega - \omega_{21}| > 10^{-3} \omega_{21} \text{)} \\ 0 \end{cases}$$

La solución buscada para a_1 será, por consiguiente:

$$a_1(t) = A_1 e^{i(\omega - \omega_{21})t} + B_1$$

donde A_1 y B_1 son constantes de integración que se determinan con las condiciones iniciales que han de cumplir $a_1(t)$ y su derivada primera.

1.20.2. Determinación de a_2 . De manera análoga se obtiene la solución para a_2 :

$$a_2(t) = A_2 e^{-i(\omega - \omega_{21})t} + B_2$$

Recordamos que estas dos soluciones son válidas siempre que el tiempo t_p que dura la perturbación sea superior a $10^{-12} s$.

1.21. Condiciones iniciales: Igualdad entre las probabilidades de transición

Vamos a determinar a continuación las constantes A_1 , B_1 , A_2 y B_2 que intervienen en la solución general de $a_1(t)$ y $a_2(t)$, acudiendo a las condiciones iniciales que han de verificarse en cada caso.

1.21.1. Primer caso: Emisión inducida (Determinación de a_1). En el instante inicial el átomo se encuentra en el estado ψ_2 :

$$t = 0; \psi(0) = \psi_2 \Rightarrow \begin{cases} a_1(0) = 0 \\ a_2(0) = 1 \end{cases} \Rightarrow A_1 + B_1 = 0 \Rightarrow A_1 = -B_1$$

Ahora bien, de la expresión de a_1 se deduce:

$$\left(\frac{da_1}{dt} \right)_{t=0} = i(\omega - \omega_{21}) A_1$$

Por otra parte, la expresión de las derivadas a_1 y a_2 en el origen de los tiempo se obtiene también, de manera directa, a partir de las ecuaciones diferenciales, puesto que ha de suponerse que, en el límite, éstas también se verifican cuando t tiende a cero:

$$i\hbar \left(\frac{da_1}{dt} \right)_{t=0} = -a_2(0) \frac{E_0 \mu_{12}}{2} e^{i\delta} \Rightarrow \left(\frac{da_1}{dt} \right)_{t=0} = i a_2(0) \frac{\gamma}{2} e^{i\delta}$$

y, análogamente:

$$\left(\frac{da_2}{dt}\right)_{t=0} = ia_1(0) \frac{\gamma}{2} e^{-i\delta}$$

Teniendo en cuenta estas consideraciones, obtenemos:

$$A_1 = \frac{\gamma e^{i\delta}}{2(\omega - \omega_{21})} = -B_1 \Rightarrow a_1 = \frac{\gamma}{2} \frac{e^{i\delta}}{(\omega - \omega_{21})} \left(e^{i(\omega - \omega_{21})t} - 1 \right)$$

que, multiplicando por el factor:

$$\exp\left(i(\omega - \omega_{21}) \frac{t}{2}\right) \exp\left(-i(\omega - \omega_{21}) \frac{t}{2}\right) = 1$$

puede escribirse de la siguiente manera:

$$a_1 = i \frac{\gamma}{2} e^{i\delta} e^{i \frac{(\omega - \omega_{21})t}{2}} \frac{\sin\left((\omega - \omega_{21}) \frac{t}{2}\right)}{\frac{1}{2}(\omega - \omega_{21})}$$

La probabilidad $P_{21}(\omega, t)$ de encontrar el átomo en el estado ψ_1 al cabo del tiempo t será:

$$P_{21}(\omega, t) = |a_1(t)|^2 = \frac{\gamma^2}{4} \left(\frac{\sin\left((\omega - \omega_{21}) \frac{t}{2}\right)}{\frac{1}{2}(\omega - \omega_{21})} \right)^2$$

1.21.2. Segundo caso: Absorción (Determinación de a_2). El átomo se encuentra inicialmente en el estado ψ_1 :

$$t = 0; \psi(0) = \psi_1 \Rightarrow \begin{cases} a_1(0) = 1 \\ a_2(0) = 0 \end{cases}$$

Procediendo de manera análoga, se obtiene:

$$a_2 = -i \frac{\gamma^*}{2} e^{-i\delta} e^{-i(\omega - \omega_{21}) \frac{t}{2}} \frac{\sin\left((\omega - \omega_{21}) \frac{t}{2}\right)}{\frac{1}{2}(\omega - \omega_{21})}$$

de donde se deduce:

$$\begin{array}{ccc} P_{12}(\omega, t) & = & P_{21}(\omega, t) \\ \text{Absorción} & & \text{Emisión} \end{array}$$

La probabilidad de emisión inducida es igual a la de absorción.

1.22. Método general de integración para pequeñas perturbaciones

En la teoría de perturbaciones existen un método más general para resolver las ecuaciones en a_1 y a_2 que, por su importancia, vamos a utilizar como ejemplo en este caso.

Las energías correspondientes al hamiltoniano $W(t)$ de la perturbación son muy pequeñas comparadas con las correspondientes al hamiltoniano \mathcal{H}_0 del átomo no perturbado. Podemos, por tanto, expresar $W(t)$ de la

siguiente manera:

$$W(t) = \rho \tilde{W}(t)$$

donde $\tilde{W}(t)$ es un hamiltoniano cuyos valores de la energía son del orden de los correspondientes \mathcal{H}_0 y ρ es un parámetro positivo, mucho menor que la unidad. En nuestro caso ρ es del orden de 10^{-6} .

La magnitud de la perturbación depende, como es natural, del parámetro ρ , por lo que los coeficientes a_1 y a_2 serán funciones no solamente del tiempo, sino también de dicho parámetro:

$$\begin{aligned} a_1 &\equiv a_1(t, \rho) \\ a_2 &\equiv a_2(t, \rho) \end{aligned}$$

Puesto que $\rho \ll 1$, podemos desarrollar a_1 y a_2 en serie de potencias de ρ , para $\rho \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} a_1(t, \rho) &= a_1^0(t) + a_1^1(\rho) + a_1^2(t) + \rho^2 + \dots \\ a_2(t, \rho) &= a_2^0(t) + a_2^1(\rho) + a_2^2(t) + \rho^2 + \dots \end{aligned}$$

donde los superíndices indican el orden de la derivada respecto ρ , y ésta está tomada en $\rho = 0$:

$$\begin{aligned} a_1^1(t) &= \left(\frac{\partial a_1^1}{\partial \rho^1} \right)_{\rho=0} \\ a_2^1(t) &= \left(\frac{\partial a_2^1}{\partial \rho^1} \right)_{\rho=0} \end{aligned}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales que tenemos que resolver es:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} &= a_2 \int_{\tau} \psi_1^* W \psi_2 d\tau = a_2 \int_{\tau} \psi_1^* \rho \tilde{W} \psi_2 d\tau = a_2 \rho \tilde{W}_{12} \\ i\hbar \frac{da_2}{dt} &= a_1 \int_{\tau} \psi_2^* W \psi_1 d\tau = a_1 \int_{\tau} \psi_2^* \rho \tilde{W} \psi_1 d\tau = a_1 \rho \tilde{W}_{21} \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{12} &= \int_{\tau} \psi_1^* \tilde{W} \psi_2 d\tau \\ \tilde{W}_{21} &= \int_{\tau} \psi_2^* \tilde{W} \psi_1 d\tau \end{aligned}$$

Sustituyendo los desarrollos en serie de a_1 y a_2 en las ecuaciones diferenciales tenemos:

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\frac{da_1^0(t)}{dt} + \rho \frac{da_1^1(t)}{dt} + \rho^2 \frac{da_1^2(t)}{dt} + \dots \right] &= [a_2^0(t) + a_2^1(t) \rho + \dots] \rho \tilde{W}_{12} \\ i\hbar \left[\frac{da_2^0(t)}{dt} + \rho \frac{da_2^1(t)}{dt} + \rho^2 \frac{da_2^2(t)}{dt} + \dots \right] &= [a_1^0(t) + a_1^1(t) \rho + \dots] \rho \tilde{W}_{21} \end{aligned}$$

Como este sistema de ecuaciones debe verificarse cualquiera que sea el valor del parámetro ρ , los coeficientes de las potencias de ρ del mismo grado, a uno y otro lado de la igualdad, han de ser idénticos. Identificando dichos coeficientes tenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

De la primera ecuación:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1^0(t)}{dt} &= 0 \\ i\hbar \frac{da_1^1(t)}{dt} &= a_2^0(t) \tilde{W}_{12} \\ i\hbar \frac{da_1^2(t)}{dt} &= a_2^1(t) \tilde{W}_{12} \\ &\vdots \end{aligned}$$

De la segunda ecuación:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_2^0(t)}{dt} &= 0 \\ i\hbar \frac{da_2^1(t)}{dt} &= a_1^0(t) \tilde{W}_{21} \\ i\hbar \frac{da_2^2(t)}{dt} &= a_1^1(t) \tilde{W}_{21} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Integrando estas ecuaciones entre 0 y t (intervalo de tiempo durante el cual está actuando la perturbación), obtenemos:

De la primera ecuación:

$$\begin{aligned} a_1^0(t) &= a_{10} \quad \text{constante} \\ a_1^1(t) &= \frac{1}{i\hbar} a_{20} \int_0^t \tilde{W}_{12} dt \\ a_1^2(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_2^1(t) \tilde{W}_{12} dt \\ &\vdots \end{aligned}$$

De la segunda ecuación:

$$\begin{aligned} a_2^0(t) &= a_{20} \quad \text{constante} \\ a_2^1(t) &= \frac{1}{i\hbar} a_{10} \int_0^t \tilde{W}_{21} dt \\ a_2^2(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_1^1(t) \tilde{W}_{21} dt \\ &\vdots \end{aligned}$$

El problema de la determinación de los coeficientes a_1 y a_2 queda, por lo tanto, resuelto si conocemos las constantes a_{10} y a_{20} , puesto que de ellas obtenemos, por integración $a_2^1(t)$ y $a_1^1(t)$, respectivamente. A partir de éstas, obtenemos $a_1^2(t)$ y $a_2^2(t)$, etc. De esta manera conoceremos los coeficientes de las sucesivas potencias de ρ que intervienen en el desarrollo en serie de a_1 y a_2 . Como ρ es menor que la unidad, podemos limitar el desarrollo a la potencia n -ésima, y diremos que hemos resuelto el problema en la aproximación de orden n de la perturbación.

1.22.1. Aproximación de orden cero. En este caso:

$$n = 0 \Rightarrow \begin{cases} a_1(t, \rho) = a_{10}\rho^0 = a_{10} & \text{constante} \\ a_2(t, \rho) = a_{20}\rho^0 = a_{20} & \text{constante} \end{cases}$$

Si en el instante inicial el átomo se encuentra en el estado ψ_1 , resulta

$$\psi(t=0) = a_{10}\psi_1 + a_{20}\psi_2 = \psi_1 \Rightarrow \begin{cases} a_{10} = 1 \\ a_{20} = 0 \end{cases}$$

El átomo permanece en el estado ψ_1 . **No se produce transición.**

1.22.2. Aproximación de primer orden. En este caso $n = 1$, por lo que los desarrollos de a_1 y a_2 serán:

$$\begin{aligned} a_1(t) &= a_{10} + \rho a_1^1(t) = a_{10} + \frac{1}{i\hbar} a_{20} \int_0^t \rho \tilde{W}_{12} dt \\ a_2(t) &= a_{20} + \rho a_2^1(t) = a_{20} + \frac{1}{i\hbar} a_{10} \int_0^t \rho \tilde{W}_{21} dt \end{aligned}$$

donde los términos en potencias de ρ superiores a $n = 1$ han sido despreciados (en nuestro caso ρ^2 es un millón de veces menor que ρ).

Procedemos ahora al cálculo de las integrales involucradas:

$$\int_0^t \rho \tilde{W}_{12} dt = \int_0^t \left(\int_\tau \psi_1^* \rho \tilde{W} \psi_2 d\tau \right) dt$$

Pero como $\rho \tilde{W} = W$, tenemos

$$\int_0^t \rho \tilde{W}_{12} dt = \int_0^t \left(\int_\tau \psi_1^* W \psi_2 d\tau \right) dt$$

Hemos visto en la sección 1.19 que

$$\int_\tau \psi_1^* W \psi_2 d\tau = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \left(e^{i\delta} e^{i(\omega - \omega_{21})t} + e^{-i\delta} e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \right)$$

1.23. DURACIÓN DE LAS TRANSICIONES EN ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

Integrando entre 0 y t esta expresión tenemos:

$$\int_0^t \left(\int_{\tau} \psi_1^* W \psi_2 d\tau \right) dt = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \left[\frac{e^{i\delta}}{i(\omega - \omega_{21})} \left(e^{i(\omega - \omega_{21})t} - 1 \right) - \frac{e^{-i\delta}}{i(\omega + \omega_{21})} \left(e^{-i(\omega - \omega_{21})t} - 1 \right) \right]$$

1.22.3. Aproximación en la resonancia $\omega \rightarrow \omega_{21}$. Cuando ω se acerca a la frecuencia de resonancia ω_{21} , el segundo miembro del paréntesis cuadrado se hace despreciable frente al primero, puesto que

$$\left| \frac{1}{\omega - \omega_{21}} \right| \gg \frac{1}{\omega + \omega_{21}}$$

Consecuentemente, obtenemos para a_1 :

$$a_1(t) = a_{10} - \frac{1}{i\hbar} a_{20} \frac{E_0 \mu_{12}}{2} \frac{e^{i\delta}}{i(\omega - \omega_{21})} \left(e^{i(\omega - \omega_{21})t} - 1 \right)$$

Multiplicando por el factor

$$e^{i(\omega - \omega_{21})\frac{t}{2}} e^{-i(\omega - \omega_{21})\frac{t}{2}} = 1$$

los dos miembros de la ecuación queda:

$$a_1(t) = a_{10} + i \frac{\gamma}{2} a_{20} e^{i\delta} \frac{\sin\left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2} t\right)}{\frac{(\omega - \omega_{21})}{2}}$$

De manera análoga se obtiene:

$$a_2(t) = a_{20} - i \frac{\gamma}{2} a_{10} e^{-i\delta} \frac{\sin\left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2} t\right)}{\frac{(\omega - \omega_{21})}{2}}$$

Utilizando las condiciones iniciales para el **emisión** y para la **absorción** encontramos el mismo resultado que por el primer método de integración.

1.23. Duración de las transiciones

Ya hemos indicado el tiempo mínimo que debe durar la perturbación para que sea válida la aproximación dipolar (ver sección 1.20, en la ecuación 1.20.1)

$$t_p \gg 10^{-12} \text{ s}$$

Vemos ahora de qué manera limita dicha duración la probabilidad de la transición.

La curva $P_{12}(\omega, t)$ tiene la forma que muestra la figura 8.

1.23. DURACIÓN DE LAS TRANSICIONES EN ÁTOMOS MONOELECTRÓNICOS

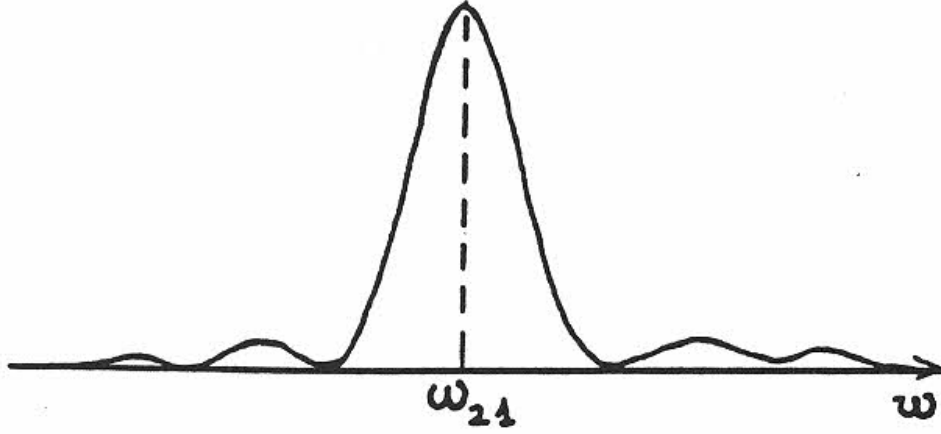


FIGURA 8. Curva $P_{21}(\omega, t)$

Cuando $\omega \rightarrow \omega_{21}$ se obtiene el máximo de probabilidad de transición:

$$P_{21}(\omega \rightarrow \omega_{21}, t) = \frac{|\gamma|^2}{4} \left[\frac{(\omega - \omega_{21})t}{2} \right]^2 = \frac{|\gamma|^2}{4} t^2$$

Si la perturbación tuviese una duración ilimitada, la probabilidad de transición crecería indefinidamente, lo cual es absurdo. Esta teoría sólo es aplicable siempre que $P_{21}(\omega, t) < 1$. En la práctica $P_{21}(\omega, t) \ll 1$, por lo que

$$\frac{|\gamma|}{2} t \ll 1 \Rightarrow t \ll \frac{2}{|\gamma|}$$

Pero $|\gamma| \simeq 6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (ver la sección 1.20, en la ecuación 1.20.2), por lo que t debe ser mucho menor que 10^{-9} s . Por lo tanto, para que esta teoría sea válida, el tiempo en que está actuando sobre el átomo la onda luminosa debería estar comprendido entre estos dos límites:

$$10^{-12} \text{ s} < t_p < 10^{-9} \text{ s}$$

Durante este intervalo de tiempo, en que está evolucionando la función de onda del átomo, éste está absorbiendo o emitiendo energía luminosa. El tren de ondas que genera durante la emisión tendrá una longitud $L = ct_p$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Por lo tanto, para intervalos de tiempo del orden de 10^{-11} , 10^{-10} s , se obtendrían trenes de onda cuya longitud L estaría comprendida entre el milímetro y el centímetro. De este mismo es la longitud de coherencia que se obtiene, por métodos interferenciales, para las emisiones atómicas.

1.25. DETERMINACIÓN DE LA EFICACIA DE LAS TRANSICIONES ELECTROMAGNÉTICAS

1.24. Anchura de la banda de frecuencias capaces de inducir transiciones

En la curva $P_{21}(\omega, t)$ se ve que todas las frecuencias son capaces de inducir la transición $\psi_2 \rightarrow \psi_1$, pero sólo son eficaces las comprendidas entre la frecuencia central $\omega = \omega_{21}$ y los dos primeros ceros de la función $P_{21}(\omega, t)$, a la izquierda y derecha de ω_{21} . Si llamamos $2\Delta\omega$ a la diferencia de frecuencia entre éstos, tenemos:

$$\text{mínimos } \left\{ \begin{array}{l} \omega = \omega_{21} + \Delta\omega \\ \omega = \omega_{21} - \Delta\omega \end{array} \right\} \Rightarrow \sin\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right) = 0 \Rightarrow \frac{\Delta\omega}{2}t = \pi \Rightarrow \Delta\nu = \frac{1}{t}$$

Cuanto mayor sea t , más estrecho se hace el rango de frecuencias eficaces para producir la transición. Para $t \simeq 10^{-10} \text{ s}$, $\Delta\omega \simeq 10^{10} \text{ s}^{-1}$, a comparar con la frecuencia ν_{21} del espectro visible $\simeq 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

1.25. Determinación del coeficiente B_{21} de Einstein

$B_{21}u(\nu_{21}) = B_{21}u(\omega_{21}) =$ Probabilidad por unidad de tiempo de que **toda** la radiación induzca la transición $\psi_2 \rightarrow \psi_1$. Por lo tanto:

$$B_{21}u(\nu_{21}) = \frac{d}{dt} \int_0^\infty P_{21}(\omega, t) d\omega = \frac{d}{dt} \int_0^\infty |\gamma|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2}t\right)}{(\omega - \omega_{21})^2} d\omega$$

Pero:

$$\begin{aligned} |\gamma|^2 &= \frac{E_0^2(\omega) |\mu_{12}|^2}{\hbar^2} \\ u(\omega) &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2(\omega) \end{aligned}$$

y como el rango de frecuencias que pueden inducir la transición de manera eficaz es estrecho, podemos suponer que:

$$\begin{aligned} E_0^2(\omega) &\simeq E_0^2(\omega_{21}) \Rightarrow u(\omega) \simeq u(\omega_{21}) \\ |\gamma(\omega)|^2 &\simeq |\gamma(\omega_{21})|^2 \end{aligned}$$

Haciendo intervenir la densidad de energía en la integral tenemos:

$$\int_0^\infty P_{21}(\omega, t) d\omega = 2 \frac{|\mu_{12}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} u(\omega_{21}) \int_0^\infty \frac{\sin^2\left(\frac{\omega - \omega_{21}}{2}t\right)}{(\omega - \omega_{21})^2} d\omega$$

ya que ω_{21} es muy grande, comparada con el intervalo $\Delta\omega$ de eficacia de las frecuencias angulares ω que pueden inducir la transición. Pero

$$\int_0^\infty \frac{\sin^2\left(\frac{t}{2}\alpha\right)}{\alpha^2} d\alpha = \frac{t}{2} \frac{\pi}{2}$$

por lo que resulta:

$$\int_0^\infty P_{21}(\omega, t) d\omega \simeq 2 \frac{|\mu_{12}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} u(\omega_{21}) \frac{\pi t}{2}$$

obteniéndose:

$$B_{21} = \frac{\pi |\mu_{12}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2}$$

En el caso que nos ocupa hemos supuesto una onda linealmente polarizada según el eje x y avanzando en el sentido positivo del eje y . En el cálculo de Einstein se considera la contribución de todas las posibles ondas planas. Es decir, tres polarizaciones distintas según los ejes x , y y z y dos sentidos de avance distintos. Por esta razón hay que dividir por seis el coeficiente B_{21} calculado, para que corresponda al que interviene en la teoría de Einstein:

$$B_{21} = \frac{\pi |\mu_{12}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2}$$

1.26. Resumen

Hemos justificado la existencia de **emisiones inducidas y absorciones** (inducidas) en presencia de radiación electromagnética y hemos demostrado la igualdad de sus probabilidades de transición, como preconizaba Einstein en 1916.

Por otra parte hemos visto que dichas probabilidades de transición dependen del cuadrado del momento dipolar que liga los dos estados, lo que conduce al establecimiento de las reglas de selección de las transiciones atómicas inducidas por la radiación luminosa.

La existencia de las emisiones espontáneas es más difícil de justificar, ya que para ello se necesita recurrir a la cuantificación del campo electromagnético. Sin embargo, se demuestra que la probabilidad f_{ki} (fuerza de oscilador) de que se produzca espontáneamente una transición dipolar eléctrica del estado ψ_i (de energía superior) al estado ψ_k (de energía inferior), es también proporcional al cuadrado del momento dipolar D_{ki} de transición. Además, esta probabilidad es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de energía entre los estados (los átomos tienden a relajarse hacia el estado de más baja energía):

$$f_{ki} = K (E_i - E_k) D_{ki}^2$$

donde K es una constante. Esta fórmula, de Mulliken y Rieke, permite determinar las intensidades relativas de las líneas espectrales y establecer las reglas de selección para las emisiones espontáneas, que resultan ser las mismas que para las emisiones inducidas.