

Demostración de las series de Balmer

Luis Antonio Soto Ruiz

April 19, 2025

1 Hamiltoniano

En la mecánica cuántica, el Hamiltoniano es un operador fundamental que describe la energía total de un sistema físico. Su estudio es crucial para entender la evolución temporal de los sistemas cuánticos, así como para obtener información sobre sus propiedades energéticas.

2 El Hamiltoniano en Mecánica Cuántica y Clásica

El Hamiltoniano en mecánica clásica se define como una función de las coordenadas generales q_i y los momentos conjugados p_i , que describe la energía total del sistema. Típicamente se expresa como:

$$H(q_i, p_i) = T(p_i) + V(q_i)$$

donde $T(p_i)$ es la energía cinética y $V(q_i)$ es la energía potencial.

En mecánica cuántica, el Hamiltoniano es un operador \hat{H} que actúa sobre los estados cuánticos del sistema en un espacio de Hilbert. La relación con la mecánica clásica se mantiene, ya que el Hamiltoniano cuántico también se descompone en dos términos: el término de energía cinética y el de energía potencial. Sin embargo, en mecánica cuántica, el momento p y la posición q se convierten en operadores, y la energía cinética se expresa generalmente como un operador diferencial:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

y el operador de energía potencial depende de las coordenadas espaciales:

$$\hat{V} = V(\hat{q})$$

Por lo tanto, el Hamiltoniano cuántico es la suma de estos dos operadores:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

3 El Hamiltoniano y la Energía de un Sistema

En el contexto de la mecánica cuántica, los eigenvalores del Hamiltoniano corresponden a los posibles valores de la energía de un sistema. Esto se debe a que el Hamiltoniano actúa sobre un estado cuántico, que generalmente está representado por una función de onda ψ , y satisface la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

donde E es un eigenvalor asociado con el eigenvector ψ , que es el estado cuántico del sistema. Estos eigenvalores E representan los valores discretos o continuos de la energía que el sistema puede tener en un estado particular.

Físicamente, los eigenvalores del Hamiltoniano corresponden a los niveles de energía permitidos del sistema. Estos valores son fundamentales para la predicción de los resultados de experimentos, como la emisión o absorción de luz a frecuencias específicas, que dependen de las transiciones entre estos niveles de energía.

4 Eigenvalores y Eigenvectores del Hamiltoniano

Los eigenvectores del Hamiltoniano son las funciones de onda que describen los estados cuánticos del sistema. Estos vectores representan los estados en los que el sistema tiene una energía bien definida. Cada eigenvalor E_n asociado con un eigenvector ψ_n representa la energía correspondiente a ese estado cuántico.

Físicamente, los eigenvectores del Hamiltoniano proporcionan información sobre la distribución de probabilidades de las partículas en el sistema, es decir, sobre cómo se distribuye la partícula en el espacio y cómo se comporta con el tiempo. La normalización de los eigenvectores garantiza que la probabilidad total de encontrar la partícula en cualquier punto del espacio sea igual a 1.

En resumen, los eigenvalores E_n proporcionan los posibles valores de la energía del sistema, mientras que los eigenvectores ψ_n nos dan la forma de las funciones de onda que describen los estados cuánticos del sistema. La resolución del problema de Schrödinger consiste en encontrar estos eigenvalores y eigenvectores, lo cual es esencial para describir el comportamiento físico del sistema cuántico.

5 El Principio de Incertidumbre

El principio de incertidumbre, formulado por Werner Heisenberg, establece que existe una relación fundamental entre la incertidumbre en la medición de la posición Δq y la incertidumbre en la medición del momento Δp de una partícula. Matemáticamente, se expresa como:

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Esto implica que, cuanto más precisamente tratemos de medir una de estas magnitudes, mayor será la incertidumbre en la medición de la otra. Este principio es una consecuencia

directa de la naturaleza ondulatoria de las partículas y de la no conmutatividad de los operadores cuánticos correspondientes a la posición y el momento.

6 El Hamiltoniano y el Principio de Incertidumbre

La relación entre el Hamiltoniano y el principio de incertidumbre se encuentra en la estructura de los operadores que lo componen. El operador de energía cinética \hat{T} involucra el operador de momento \hat{p} , que no conmute con el operador de posición \hat{q} . Específicamente, el conmutador entre estos operadores es:

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$$

Este hecho es clave para entender cómo el principio de incertidumbre emerge en la mecánica cuántica.

Cuando un sistema está en un estado cuántico, la incertidumbre en la posición y el momento puede ser analizada a través de la desigualdad de Heisenberg. Si intentamos medir la energía del sistema con alta precisión, es posible que haya una relación indirecta entre la incertidumbre en la energía y las incertidumbres en la posición y el momento. En particular, si la energía del sistema es principalmente cinética, la incertidumbre en el momento Δp será grande, lo que implica una mayor incertidumbre en la posición Δq , y viceversa.

Además, el principio de incertidumbre está relacionado con los eigenvalores del Hamiltoniano. Si un sistema cuántico se encuentra en un estado de energía bien definido, entonces la incertidumbre en la energía es cero. Sin embargo, en general, para otros estados cuánticos, la energía no está completamente definida, y hay incertidumbre sobre los posibles valores que puede tomar la energía.

7 Interpretación Física

Físicamente, la relación entre el Hamiltoniano y el principio de incertidumbre implica que la energía total de un sistema cuántico no puede ser completamente conocida sin tener en cuenta las incertidumbres en la posición y el momento. La naturaleza misma de los operadores \hat{q} y \hat{p} , que no conmutan entre sí, establece límites fundamentales en nuestra capacidad de conocer simultáneamente estas magnitudes. Esto a su vez afecta a la precisión con la que podemos determinar la energía de un sistema.

Un ejemplo claro de esta relación es el comportamiento de una partícula en una caja cuántica, donde la energía depende de la cuantización de los niveles de energía. Cuanto más confinado esté el sistema, mayor será la incertidumbre en el momento de la partícula, lo que incrementará la energía cinética. Este fenómeno es un resultado directo del principio de incertidumbre.

8 Reducción del hamiltoniano para fuerzas centrales

Primero recordemos el operador laplaciano en coordenadas esféricas

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

8.1 Momento angular orbital

Definimos el momento angular orbital \hat{L} de la física clásica como

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} \quad (2)$$

el cual está definido en mecánica cuántica como

$$\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} x_j \hat{p}_k = -i\hbar \epsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (3)$$

En coordenadas esféricas tenemos

$$\hat{L} = -\hbar \left(\hat{a}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{a}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4)$$

Así

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\hat{a}_\phi \partial_\theta - \frac{\hat{a}_\theta}{\sin \theta} \partial_\phi \right]^2 \quad (5)$$

$$= -\hbar^2 \left[\hat{a}_\phi \partial_\theta (\hat{a}_\theta \partial_\theta) - \hat{a}_\phi \partial_\theta \left(\frac{\hat{a}_\theta}{\sin \theta} \partial_\phi \right) - \frac{\hat{a}_\theta}{\sin \theta} \partial_\phi (\hat{a}_\theta \partial_\theta) + \frac{\hat{a}_\theta}{\sin \theta} \partial_\phi \left(\frac{\hat{a}_\theta}{\sin \theta} \partial_\phi \right) \right] \quad (6)$$

9 El átomo hidrogenoide

Las condiciones de un átomo de hidrógeno son las siguientes

1. $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$
2. $\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(r) = 0$

Primero analizaré lo que sucede en el origen de la función. Para la ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V \right] u = Eu \quad (7)$$

y con la condición 1 se obtiene

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0 \quad (8)$$

La solución de esta ecuación es r^s , así pues se satisface que

$$\begin{aligned} s(s-1) - l(l+1) &= 0 \\ s &= \frac{1}{2} \pm \left(l + \frac{1}{2} \right) = l+1, -l \end{aligned} \quad (9)$$

la solución negativa o nula no es admisible, así se cumple el comportamiento siguiente

$$u \sim r^{l+1} \quad (10)$$

Ahora con la primera ecuación y la segunda condición se obtiene que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} = Eu \quad (11)$$

con solución del tipo

$$u = e^{\beta r} \quad (12)$$

con

$$\beta^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (13)$$

$$u \sim e^{-\beta r}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (r \rightarrow \infty) \quad (14)$$

Particularmente para el átomo de hidrógeno se tiene que

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (15)$$

La ecuación radial es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) u = Eu \quad (16)$$

con

$$\rho = 2\beta r \quad (17)$$

El cambio de variable queda como

$$u'' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{Z/\beta a_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0 \quad (18)$$

con

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2} \quad (19)$$

Tomando los resultados anteriores podemos hacer

$$u = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} Q(\rho) \quad (20)$$

Resolviendo Q

$$Q'' + \left(\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right) Q' + \frac{(Z/\beta a_0) - l - 1}{\rho} Q = 0 \quad (21)$$

En este caso es necesario introducir las condiciones de frontera para este fenómeno son que para el origen $u \sim \rho^{l+1} Q(0)$ con Q constante, cuando $r \rightarrow \infty$ pueden pasar dos cosas si Q crece menos rápido que $e^{-\rho/2}$ o si Q crece más rápido, el producto diverge, por lo que la función de onda no es físicamente aceptable, así pues las soluciones solo son posibles si se cumple lo siguiente

$$\frac{Z}{\beta a_0} - l - 1 = k \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

Sus soluciones entonces son los polinomios de Laguerre

$$Q \equiv Q_k^{2l+1}(\rho) = \frac{1}{k!} e^\rho \rho^{-(2l+1)} \frac{d^k}{d\rho^k} e^{-\rho} \rho^{k+2l+1} \quad (23)$$

con

$$\frac{Z}{\beta a_0} = k + l + 1 \equiv n \quad (24)$$

$$l \leq n - 1 \quad (25)$$

$$E = \frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^3 c} \quad (26)$$

Para $Z = 1$ se tiene para $E = -\frac{\hbar c R}{n^2}$

$$R = \frac{m e^4}{2\hbar^3 c} \quad \text{Constante de Rydberg} \quad (27)$$

Así finalmente se obtiene la función radial del átomo de hidrógeno como

$$R_{nl}(\rho) = c_{nl} \rho^l e^{-\rho/2} Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (28)$$

Normalizando la función tenemos

$$c_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3} \frac{(n-l-1)!}{(n+1)!}} \quad (29)$$

Como la energía solo depende del número cuántico principal, para $n > 1$ existen varias funciones de onda asociadas a la misma energía, es decir, los estados son degenerados en general. El orden de la degeneración se determina tomando en cuenta que para cada valor de l hay $2l + 1$ valores de m y que para cada n hay n posibles valores de l ($0, 1, 2, \dots, n - 1$); luego, el número total de funciones de onda linealmente independientes para una n dada es

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (30)$$

Para el estado base

$$E_1 = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \quad (31)$$

$$r_{max} = \frac{a_0}{Z} n^2 \quad (32)$$

9.1 Nota

$$\psi_{nml}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = \langle r, \theta, \phi | nlm \rangle = \langle r | nl \rangle \langle \theta \phi | lm \rangle \quad (33)$$

$$R_{nl}(r) = \langle r | nl \rangle, \quad Y_l^m(\theta, \phi) = \langle \theta \phi | lm \rangle \quad (34)$$

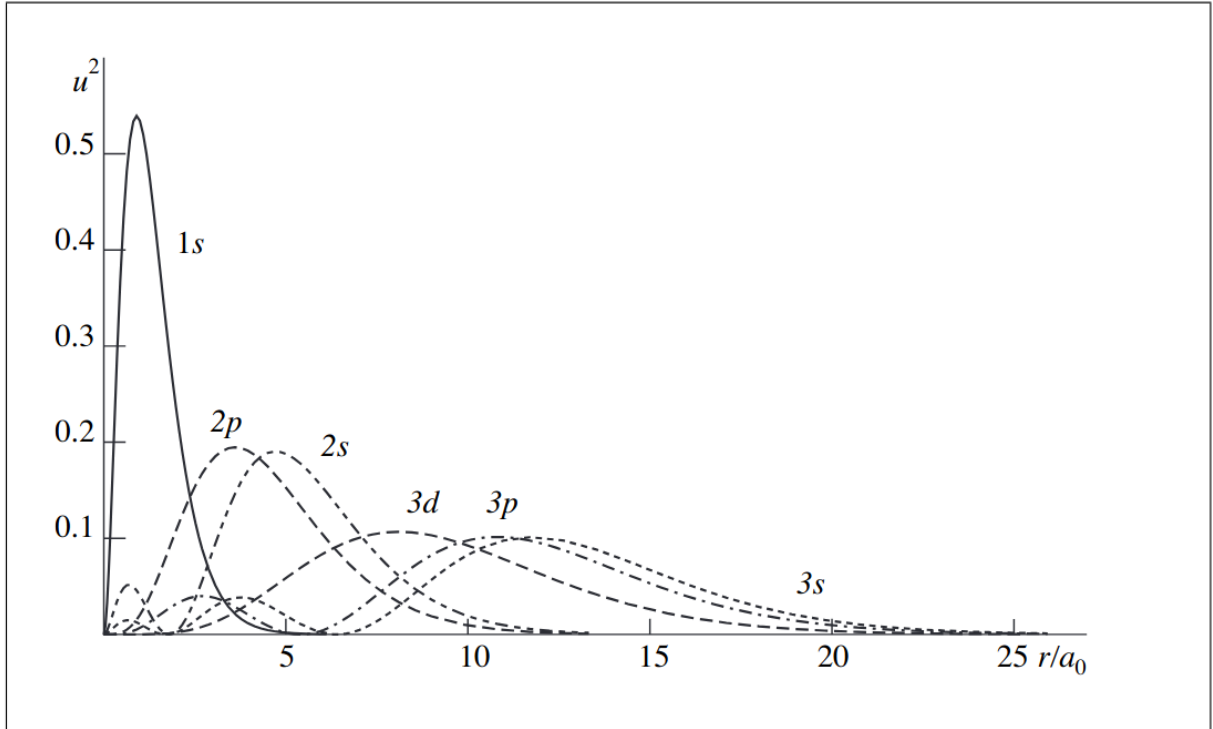


Figure 1: Función $u^2(r)$ para el átomo de hidrógeno

10 Espectro de emisión del hidrógeno

En este caso, como expliqué anteriormente, tomamos $\mathbf{r} = \hat{\mathbf{a}}_r r$ y factorizamos la integral como

$$\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle = \langle n'l' | r | nl \rangle \langle l'm' | \hat{a}_r | lm \rangle \quad (35)$$

También ya vimos como las condiciones de selección están dadas por $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ y finalmente Δn es un número entero, con esto podemos obtener la energía que existe en el cambio de energía entre dos estados, este cambio produce fotones de frecuencia

$$w_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = Z^2 R c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (36)$$

esto siguiendo $w = E/\hbar$. Para el caso $Z = 1$, que es el átomo de hidrógeno, y tomando un n' fijo y un n variable, se obtienen distintas series:

$$w = R c \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad \text{Serie de Lyman} \quad (37)$$

$$w = R c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad \text{Serie de Balmer} \quad (38)$$

$$w = R c \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad \text{Serie de Ritz-Paschen} \quad (39)$$

11 Las series de Balmer

Las **series de Balmer** son una serie de líneas espectrales que corresponden a las transiciones electrónicas en un átomo de hidrógeno, específicamente a los saltos de electrones entre niveles de energía superiores (con $n \geq 2$) hacia el nivel de energía $n = 2$. Estas transiciones se producen cuando un electrón en el átomo de hidrógeno se mueve de un nivel energético más alto (con un número cuántico principal n') a $n = 2$, emitiendo radiación en forma de fotones.

Las líneas espectrales de Balmer corresponden a transiciones en el átomo de hidrógeno, que tiene un solo electrón orbitando alrededor de su núcleo.

La energía de los fotones emitidos está determinada por la diferencia entre las energías de los niveles iniciales y finales. La frecuencia de la radiación se puede calcular usando la fórmula de Rydberg:

$$\nu = R_H c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

donde R_H es la constante de Rydberg para el hidrógeno, c es la velocidad de la luz y n es el número cuántico principal del nivel superior (con $n \geq 3$).

Las transiciones de la serie de Balmer dan lugar a fotones con longitudes de onda en el rango visible del espectro electromagnético, lo que las hace responsables de los colores que se observan en el espectro del hidrógeno.

Las líneas espectrales de la serie de Balmer están en el rango de longitudes de onda entre aproximadamente 400 nm y 700 nm (o 4000 Å y 7000 Å), lo que las hace visibles a simple vista. Las líneas más importantes de esta serie son:

- H_α ($n = 3 \rightarrow 2$): Longitud de onda de $\lambda \approx 656.3$ nm ($\lambda \approx 6563$ Å) (rojo).
- H_β ($n = 4 \rightarrow 2$): Longitud de onda de $\lambda \approx 486.1$ nm ($\lambda \approx 4861$ Å) (azul-verde).
- H_γ ($n = 5 \rightarrow 2$): Longitud de onda de $\lambda \approx 434.0$ nm ($\lambda \approx 4340$ Å) (azul).
- H_δ ($n = 6 \rightarrow 2$): Longitud de onda de $\lambda \approx 410.2$ nm ($\lambda \approx 4102$ Å) (violeta).

Las series de Balmer son parte de un conjunto más amplio de series espectrales que incluyen la serie de Lyman (para transiciones hacia $n = 1$) y la serie de Paschen (para transiciones hacia $n = 3$). Cada serie corresponde a transiciones hacia diferentes niveles de energía en el átomo de hidrógeno.

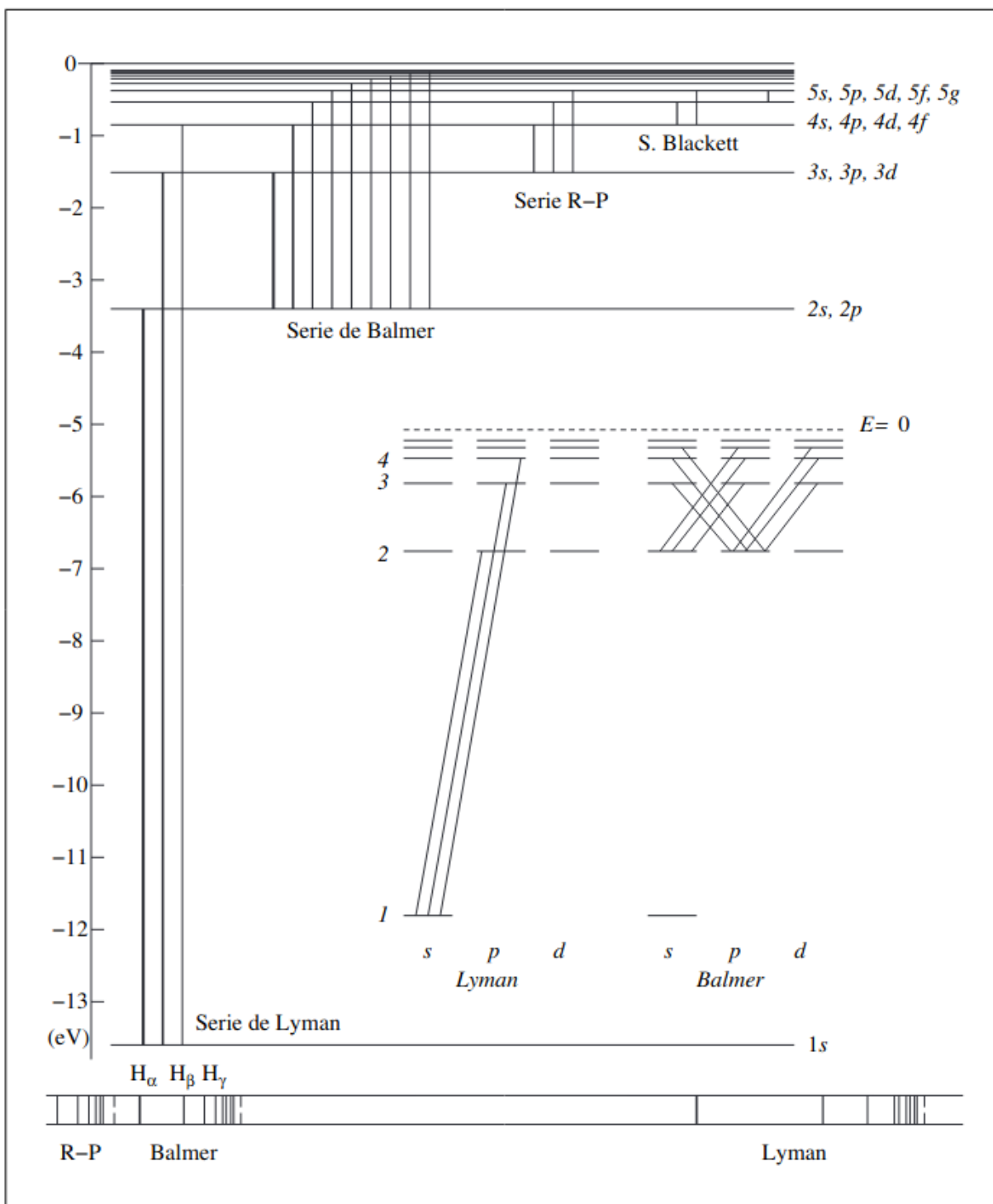


Figure 2: Niveles de energía del Hidrógeno