

Física Atómica y Materia Condensada

Semestre 2018-2

Asaf Paris Mandoki

Índice

1	Repaso de mecánica cuántica	4
1.1	Principios	4
	El vector de estado en la base de posición	4
	El operador de densidad	5
	Evolución temporal	6
1.2	Soluciones aproximadas	7
	Teoría de perturbaciones	7
	Método variacional	8
1.3	Teoría de momento angular	8
	Suma de momentos angulares	9
1.4	Ejercicios	12
2	El átomo Hidrogenoide	14
2.1	Ecuación angular	15
2.2	Ecuación Radial	16
2.3	Estructura Fina	18
	Variación de la masa con la velocidad	19
	Interacción espín-órbita	19
	Término de Darwin	21
2.4	Efecto Lamb	21
2.5	Estructura Hiperfina	21
2.6	Síntesis	23
2.7	Ejercicios	24
3	Helio	25
3.1	Estado base para Helio	27
3.2	Teoría de perturbaciones para estados degenerados	28
3.3	Energías para el átomo de helio	29
3.4	Término espectral	30
3.5	Método variacional	31
3.6	Diagrama de niveles	31

3.7	Ejercicios	31
4	Átomos de varios electrones	33
4.1	Metales alcalinos	34
4.2	La tabla periódica	36
	Reglas de configuración electrónica	36
	Reglas de Hund	37
5	Interacción de átomos con campos estáticos	38
5.1	Efecto Zeeman	38
	Efecto Zeeman para campo débil	40
	Efecto Zeeman para campo fuerte	41
	Efecto Zeeman para campo intermedio	41
5.2	Campo eléctrico estático	42
	Paridad y el operador dipolar	43
	Efecto Stark cuadrático	43
	Efecto Stark lineal	44
6	Interacción de átomos con ondas electromagnéticas	44
6.1	Reglas de selección	44
	Transiciones π	45
	Transiciones σ	46
	Integrando respecto a θ	46
6.2	Átomo de dos niveles	46
	Coefficientes A y B de Einstein	46
	Átomo cuántico y luz clásica: evolución coherente.	49
	Átomo de dos niveles usando matriz de densidad: evolución incoherente	53
	Efectos mecánicos de la luz sobre los átomos	56
6.3	Aplicación: enfriamiento láser	58
	Melaza óptica	58
	Trampa magneto-óptica	59
	Desacelerador Zeeman	60
7	Moléculas	62
7.1	Enlaces Químicos	62
	Enlace Iónico	62
	Enlace covalente	63
	Otros Orbitales Moleculares	65
	Fuerzas de van der Waals	69
	Enlace metálico	71
	Puentes de hidrógeno	71

8 Estado sólido: cadenas y redes de átomos	74
8.1 Vibraciones en una cadena unidimensional de átomos iguales	74
Cuantización	76
8.2 Vibraciones en una cadena unidimensional con dos átomos distintos al- ternados	77
9 La malla recíproca	77
La malla recíproca en una dimensión: síntesis.	77
Definición general de malla recíproca	78
10 Electrones en un potencial periódico	78
10.1 Electrones casi libres	79
Teoría de perturbaciones degenerada	80
10.2 El teorema de Bloch	84
Implicaciones del teorema de Bloch	85
10.3 Estructura de bandas y propiedades ópticas de los sólidos	86
Bandas en dos dimensiones: malla cuadrada	86
Celdas monovalentes	86
Celdas bivalentes	87
Deficiencias de la teoría de bandas	87
Propiedades ópticas de los sólidos	89
10.4 Dinámica de electrones en bandas	90
Electrones	90
Huecos	91
Propiedades eléctricas de materiales	92
11 Magnetismo	94

1. Repaso de mecánica cuántica

1.1. Principios

- El estado de un sistema cuántico está asociado a un vector unitario dentro de un espacio de Hilbert \mathcal{H} complejo. Usando la notación de bra-ket de Dirac éste se representa como $|\psi\rangle$.
- Los observables de dicho sistema están asociados a operadores lineales \hat{A} hermitianos (\hat{A} es igual a su transpuesto conjugado).
- El valor esperado de un observable \hat{A} para un sistema en estado $|\psi\rangle$ está dado por el producto interno $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$. La condición de hermiticidad es necesaria para garantizar que los valores esperados sean reales (Ejercicio 1).

Si $|\phi\rangle$ y $|\psi\rangle$ son estados posibles del sistema, también la combinación lineal de ellos $a|\phi\rangle + b|\psi\rangle$ es un estado posible si se mantiene la condición de normalización $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Si un sistema se encuentra en dicho estado de superposición, al medir en cuál de los dos se encuentra, existe una probabilidad $|a|^2$ de obtener el resultado $|\phi\rangle$ y una probabilidad $|b|^2$ de obtener $|\psi\rangle$. Una vez terminada la medición, el estado del sistema se “colapsa” al estado obtenido en la medición.

Dado que $|\psi\rangle$ pertenece a un espacio vectorial y los operadores de interés \hat{A} son operadores lineales es posible representarlos como vectores y matrices respectivamente. Para hacer esto, es necesario primero elegir una base para el espacio \mathcal{H} . Si llamamos $\{|i\rangle\}_i$ a una base ortonormal, entonces la i -ésima componente del vector $|\psi\rangle$ está dada por el producto interno

$$\psi_i = \langle i|\psi\rangle.$$

Por otro lado, las componentes de la matriz que representa \hat{A} son

$$A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle.$$

Una propiedad muy útil de las bases ortonormales es la de completitud. Esto es que podemos escribir el operador identidad como

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = \hat{1}.$$

El vector de estado en la base de posición

Una base de particular interés es la base de kets de posición $|x\rangle$. Éstos son eigenvectores del operador de posición y por tanto satisfacen $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$. Están normalizados de tal modo que $\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$ con $\delta(x)$ la delta de Dirac.

Es importante notar que esta base es infinita y no numerable. Si representamos un estado $|\psi\rangle$ en esta base obtenemos la **función de onda**

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x).$$

Esta base también satisface la propiedad de completitud sustituyendo la suma por una integral

$$\hat{1} = \int dx |x\rangle \langle x|.$$

Esto nos permite encontrar fácilmente una expresión para el producto interior en esta base

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{1} | \phi \rangle = \langle \psi | \left(\int dx |x\rangle \langle x| \right) | \phi \rangle = \int dx \langle \psi | x \rangle \langle x | \phi \rangle = \int dx \psi^*(x) \phi(x).$$

De manera análoga, si un operador \hat{A} depende del operador de posición \hat{x} como $\hat{A} = f(\hat{x})$ entonces

$$\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \int dx \psi^*(x) f(x) \phi(x).$$

El operador de densidad

Tradicionalmente el vector $|\phi\rangle$ representa el estado del sistema cuántico. Sin embargo, cuando hablamos de ensambles de sistemas cuánticos la representación de **operador de densidad** para el estado cuántico resultará más útil. Un ensamble puro es por definición una colección de sistemas en el que todos los miembros están en el estado $|\psi\rangle$. En este caso, el operador densidad $\hat{\rho}$ se define como el producto exterior

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|.$$

A este tipo de estado se le conoce como **estado puro**. Nótese que en este caso, tanto $|\psi\rangle$ como $\hat{\rho}$ contienen la misma información.

En contraste un ensamble en el que una fracción p_1 de la población está en el estado $|\psi^{(1)}\rangle$, una fracción p_2 está en el estado $|\psi^{(2)}\rangle$, etc. En este caso, el operador densidad toma la forma

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}|,$$

con la condición de normalización

$$\sum_i p_i = 1$$

para garantizar que el sistema está en alguno de estos estados. Este tipo de estados son conocidos como **estados mezclados**.

Un estado puro puede representarse como vector o bien como operador de densidad, mientras que un estado mezclado sólo puede ser representado como operador de densidad.

El valor esperado de un observable \hat{A} en un sistema caracterizado por un operador de densidad está dado por la traza

$$\text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}] = \sum_i \langle i | \hat{A} \hat{\rho} | i \rangle,$$

donde la suma es sobre todos los elementos de la base.

Ejemplos El estado $|\psi\rangle = (|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$ puede ser escrito en forma de operador de densidad como

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (|0\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|).$$

Por otro lado, el operador de densidad

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|),$$

puede ser interpretado como un ensamble donde la probabilidad de estar en el estado $|0\rangle$ es $1/2$ y de estar en $|1\rangle$ es también $1/2$. Este operador de densidad no puede ser escrito como un vector de estado.

Evolución temporal

Para el caso no relativista, la evolución temporal del estado de un sistema está dado por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle, \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano del sistema.

Para un operador de densidad, la ecuación de evolución toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}],$$

donde $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ es el conmutador.

Estas ecuaciones son de gran importancia pues juegan un papel análogo al que la segunda ley de Newton $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ juega para la mecánica clásica. Nos permiten hacer predicciones acerca de estado futuro de un sistema si conocemos las fuerzas que actúan sobre el mismo y su estado inicial.

Un caso de gran importancia es aquél en el que el Hamiltoniano no depende del tiempo. En este caso se pueden buscar estados estacionarios que representan los estados estables del sistema además de ser útiles para la solución de problemas dependientes del tiempo. Para ello consideramos estados de la forma

$$|\psi(t)\rangle = |\phi\rangle e^{-iEt/\hbar}$$

y con ello, la Ecuación de Schrödinger (Eq. 1) toma la forma

$$\hat{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle.$$

A esta ecuación se le suele llamar Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y es una ecuación de eigenvalores. En general, para un sistema con estados ligados se puede encontrar un conjunto discreto de eigenvalores E_i y eigenvectores $|\phi_i\rangle$ tales que si $E_i \neq E_j$ entonces $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$. Además, estos eigenvectores forman una base para

el espacio, es decir, cualquier estado puede ser escrito como combinación lineal de los estados estacionarios.

Por otro lado, la solución general a la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (Eq. 1) tiene la forma

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle$$

cuando el Hamiltoniano no depende del tiempo y $|\psi(0)\rangle$ es el estado inicial. Sin embargo, saber cómo actúa el operador de evolución temporal $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ sobre un estado inicial no siempre es fácil. Es aquí donde los estados estacionarios juegan un papel crucial. Esto es porque al aplicar el operador de evolución a un estado estacionario $|\phi_j\rangle$ obtenemos

$$U(t) |\phi_j\rangle = e^{-iE_j t/\hbar} |\phi_j\rangle.$$

Para un estado general escrito en términos de estados estacionarios $|\psi(0)\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle$ obtenemos

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle = \sum_j c_j e^{-iE_j t/\hbar} |\phi_j\rangle.$$

En la representación de posición y momento, el operador Hamiltoniano puede obtenerse a partir del Hamiltoniano clásico tras sustituir a las variables por sus correspondientes operadores. En la base de posición, la sustitución necesaria es $x \rightarrow \hat{x} = x$ y $p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar\nabla$. Para una partícula sujeta a un potencial $V(x)$, la ecuación de Schrödinger para la función de onda toma la forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, t) \right) \psi(x, t).$$

1.2. Soluciones aproximadas

Teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones es un método que nos permite obtener eigenvalores y eigenvectores de Hamiltonianos complejos que pueden ser escritos como la suma de un Hamiltoniano \hat{H}_0 del cual conocemos sus eigenestados y término de perturbación $\lambda\hat{W}$ pequeño comparado con el Hamiltoniano original. Dado que $\lambda \ll 1$, las cantidades físicas del sistema completo cuyo Hamiltoniano es $\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}$ pueden ser expresadas como correcciones a las cantidades del sistema conocido. Esto se logra expresando a los eigenvalores y eigenvectores como una serie de potencias de λ

$$E_j = E_j^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \dots$$

$$|\phi_j\rangle = |\phi_j^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_j^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_j^{(2)}\rangle + \dots$$

Para el caso independiente del tiempo, sustituimos estas expresiones en la ecuación de Schrödinger y obtenemos, al comparar coeficientes con la misma potencia de λ un conjunto infinito de ecuaciones simultáneas. Sin embargo, como $\lambda \ll 1$, las ecuaciones de menor orden tienen una mayor relevancia. La ecuación que se obtiene para orden cero es simplemente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el Hamiltoniano \hat{H}_0 .

Corrección de primer orden La corrección a la energía en primer orden está dada por

$$E_j^{(1)} = \langle n^{(0)} | W | n^{(0)} \rangle,$$

mientras que la corrección al eigenvector está dada por

$$|\phi_j^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq k} \frac{\langle \phi_k^{(0)} | W | \phi_j^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} |\phi_k^{(0)}\rangle.$$

Esta expresión muestra cómo la perturbación puede mezclar los distintos eigenestados.

Corrección de segundo orden a la energía Por un proceso análogo encontramos la corrección de segundo orden a la energía

$$E_j^{(2)} = \sum_{k \neq j} \frac{|\langle \phi_k^{(0)} | W | \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Método variacional

El Método Variacional permite encontrar una aproximación al estado base asociado a un Hamiltoniano. Este método se basa en el hecho la energía del estado base es una cota inferior para la energía. Consiste en considerar un estado de prueba $|\Psi_\alpha\rangle$ que dependa de varios parámetros α y definir el funcional de energía

$$\epsilon[\alpha] = \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle}.$$

Posteriormente se varían los parámetros hasta alcanzar un mínimo de la energía. El estado que minimiza el funcional es la aproximación obtenida al estado base.

No existe un método para construir funciones de prueba adecuadas y su elección siempre se hace de manera heurística.

1.3. Teoría de momento angular

El momento angular en mecánica cuántica se puede definir a partir de una analogía clásica definiendo el operador de momento angular $\hat{\mathbf{L}}$ como

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla.$$

Sin embargo, esta definición no es la más general pues hay operadores de momento angular que no tienen ninguna relación con la posición o el momento de alguna partícula como es el caso del espín. Es por esto que adoptaremos un enfoque más general definiendo un operador de momento angular $\hat{\mathbf{J}}$ tal que satisface las siguientes relaciones de conmutación

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x.$$

Alternativamente es posible motivar estas relaciones de conmutación al definir el operador de momento angular como el generador de rotaciones (véase [Sakurai1994]).

Otro operador importante es el del cuadrado de la magnitud de momento angular definido por

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x \hat{J}_x + \hat{J}_y \hat{J}_y + \hat{J}_z \hat{J}_z, \quad (2)$$

que satisface que

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0.$$

Por lo tanto, podemos diagonalizar simultáneamente a \hat{J}^2 y a una de las componentes de $\hat{\mathbf{J}}$. Por convención suele elegirse la componente \hat{J}_z . No es posible diagonalizar simultáneamente todas las componentes de $\hat{\mathbf{J}}$ pues éstas no conmutan entre sí. Los eigenvectores de \hat{J}^2 y \hat{J}_z toman la forma $|j, m\rangle$ donde

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \quad \hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle,$$

con j un entero o semi-entero y m tiene uno de los posibles valores

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$

Definiendo los operadores de ascenso \hat{J}_+ y descenso \hat{J}_- como

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$$

podemos encontrar que su efecto en un eigenestado de momento angular es

$$\hat{J}_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle$$

y

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle.$$

Suma de momentos angulares

Al momento de considerar más de una partícula con momento angular o al considerar una partícula con distintos tipos de momento angular asociado (espín, orbital) es importante saber cuál es el momento angular total del sistema. Supongamos que tenemos dos operadores de momento angular $\hat{\mathbf{J}}^{(1)}$ y $\hat{\mathbf{J}}^{(2)}$. El momento angular total es $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)}$. Además supongamos que $\hat{\mathbf{J}}^{(1)}$ y $\hat{\mathbf{J}}^{(2)}$ corresponden a distintos grados de libertad por lo que todas las componentes de $\hat{\mathbf{J}}^{(1)}$ conmutan con todas las componentes de $\hat{\mathbf{J}}^{(2)}$, es decir

$$[\hat{J}_i^{(1)}, \hat{J}_j^{(2)}] = 0 \quad \forall i, j \in \{x, y, z\}.$$

Por esto, podemos tratar los dos momentos angulares como entidades independientes y construir eigenestados simultáneos de la forma $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$ de tal manera que

$$\begin{aligned} (\hat{J}^{(1)})^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1+1) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \\ (\hat{J}^{(2)})^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2+1) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_z^{(1)} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= \hbar m_1 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_z^{(2)} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= \hbar m_2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \end{aligned}$$

Sin embargo, el operador de momento angular total $\hat{\mathbf{J}}$ también satisface las relaciones de conmutación de un operador de momento angular definidas en la Ecuación 2 (ver Ejercicio 6). Además, los siguientes operadores conmutan entre sí: $(\hat{J}^{(1)})^2$, $(\hat{J}^{(2)})^2$, \hat{J}^2 y \hat{J}_z por lo que podemos definir una base de eigenvectores de la forma $|j_1, j_2; j, m\rangle$ donde

$$\begin{aligned}(\hat{J}^{(1)})^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1, j_2; j, m\rangle \\(\hat{J}^{(2)})^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= \hbar^2 j(j + 1) |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j_1, j_2; j, m\rangle &= \hbar m |j_1, j_2; j, m\rangle\end{aligned}$$

Usualmente el estado $|j_1, j_2; j, m\rangle$ se escribe como $|j, m\rangle$ si j_1 y j_2 son claros por el contexto.

Es importante notar que la base de la forma $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ y la base $\{|j_1, j_2; j, m\rangle\}$ tienen el mismo número de elementos y generan el mismo espacio. La elección de cuál de las dos bases usar dependerá de cuál es más conveniente dependiendo de la situación en cuestión.

El problema de suma de momentos angulares, entonces, suele reducirse a expresar un estado de momento angular en términos de una superposición de estados en distintas bases. Esta transformación se logra aprovechando la relación de completitud de dentro del espacio de momentos angulares

$$\begin{aligned}\hat{\mathbb{1}} &= \sum_{j'_1, j'_2, m_1, m_2} |j'_1, m_1; j'_2, m_2\rangle \langle j'_1, m_1; j'_2, m_2| \\ \hat{\mathbb{1}} &= \sum_{j'_1, j'_2, j, m} |j'_1, j'_2; j, m\rangle \langle j'_1, j'_2; j, m|.\end{aligned}$$

Al aplicar estos operadores a $|j_1, j_2; j, m\rangle$ o $|j'_1, m_1; j'_2, m_2\rangle$ respectivamente obtenemos

$$\begin{aligned}|j_1, j_2; j, m\rangle &= \sum_{j'_1, j'_2, m_1, m_2} |j'_1, m_1; j'_2, m_2\rangle \langle j'_1, m_1; j'_2, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \\ |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= \sum_{j'_1, j'_2, j, m} |j'_1, j'_2; j, m\rangle \langle j'_1, j'_2; j, m | j_1, m_1; j_2, m_2\rangle.\end{aligned}$$

Los productos interiores del lado derecho son conocidos como los **coeficientes de Clebsch-Gordan**. Éstos coeficientes pueden ser consultados en libros de mecánica cuántica o en programas de cálculo como Mathematica o la librería SymPy de python. Además, pueden ser calculados mediante la aplicación sucesiva de los operadores de ascenso o descenso.

Algunas relaciones que simplifican la suma de momentos angulares son que los coeficientes de Clebsch-Gordan son cero a menos que

$$j_1 = j'_1 \quad j_2 = j'_2 \quad m = m_1 + m_2.$$

La primera se puede obtener a partir de considerar $\langle j_1, j_2; j, m | (\hat{J}^{(1)})^2 | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle$ y comparar el resultado de aplicar el operador al bra derecho o al ket izquierdo

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2; j, m | (\hat{J}^{(1)})^2 | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle &= \hbar^2 j'_1 (j'_1 + 1) \langle j_1, j_2; j, m | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle \\ &= \hbar^2 j_1 (j_1 + 1) \langle j_1, j_2; j, m | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle \end{aligned}$$

La segunda se obtiene de manera análoga usando $(\hat{J}^{(2)})^2$. Para la tercer relación consideramos $\hat{J}_z = \hat{J}_z^{(1)} + \hat{J}_z^{(2)}$ y hacemos un razonamiento análogo

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2; j, m | \hat{J}_z | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle &= \hbar (m_1 + m_2) \langle j_1, j_2; j, m | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle \\ &= \hbar m \langle j_1, j_2; j, m | j'_1, m_1; j'_2, m_2 \rangle. \end{aligned}$$

A partir de estos resultados también podemos deducir las cotas para los números cuánticos de momento angular total

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad -j \leq m \leq j.$$

Por lo tanto, las transformaciones entre bases de momento angular, al omitir las etiquetas redundantes quedan como

$$\begin{aligned} |j_1, j_2; j, m \rangle &= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = m}} |j_1, m_1; j_2, m_2 \rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \rangle \\ |j_1, m_1; j_2, m_2 \rangle &= \sum_{\substack{j, m \\ m_1 + m_2 = m}} |j, m \rangle \langle j, m | j_1, m_1; j_2, m_2 \rangle. \end{aligned}$$

Este desarrollo de suma de momentos angulares está basado en las notas de Daniel Steck [**SteckQO**].

Ejemplo Los electrones tienen espín 1/2. Al considerar un sistema de dos electrones la base desacoplada de momento angular, escrita como $|s_1, m_1, s_2, m_2 \rangle$, está compuesta por los kets

$$\begin{aligned} &|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ &|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle \\ &|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ &|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle. \end{aligned}$$

Por otro lado, el momento angular total \hat{S} tiene como números cuánticos asociados s y m_s . El número cuántico de magnitud s puede tomar los valores $s = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}|, \dots, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1$. Por lo tanto, los kets en la base acoplada, escritos como $|s, m_s \rangle$, toman la forma

$$\begin{aligned} &|0, 0 \rangle \\ &|1, -1 \rangle \\ &|1, 0 \rangle \\ &|1, +1 \rangle. \end{aligned}$$

Estas dos bases pueden generar el mismo espacio y por tanto es posible escribir cualquiera de ellas como combinación lineal de la otra.

Como $\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}$ podemos notar que $|1, +1\rangle = |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ pues éstos son los únicos kets que resultan en una proyección de momento angular $m_s = 1$. Así mismo, $|1, -1\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. Sin embargo, este criterio no nos ayuda a escribir $|1, 0\rangle$ y $|0, 0\rangle$ en términos de los kets restantes. Un método posible para obtener $|1, 0\rangle$ escrito en términos de la base desacoplada es partir de $|1, 1\rangle$ y aplicarle el operador de descenso $\hat{S}_- = \hat{S}_-^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)}$.

Por un lado $\hat{S}_- |1, 1\rangle = \hbar\sqrt{2} |1, 0\rangle$. Por otro lado

$$\begin{aligned}\hat{S}_- |1, 1\rangle &= \hat{S}_-^{(1)} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle + \hat{S}_-^{(2)} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\ &= \hbar\sqrt{1} |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle + \hbar\sqrt{1} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle.\end{aligned}$$

Por lo tanto

$$|1, 0\rangle = \frac{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Podemos encontrar el estado restante $|0, 0\rangle$ al notar que la única combinación lineal de estados desacoplados ortogonal a todos los estados anteriores es

$$|0, 0\rangle = \frac{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle - |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle}{\sqrt{2}}$$

1.4. Ejercicios

- Mostrar que la condición de hermiticidad de un operador es necesaria para garantizar que sus valores esperados sean reales.
- Mostrar que para un estado puro $|\psi\rangle$, el valor esperado definido como $\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}]$ se reduce al caso conocido $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.
- Considere los estados definidos por las matrices de densidad $\hat{\rho}_0 = \frac{1}{2} [|0\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1|]$ y $\hat{\rho}_1 = |\psi\rangle \langle \psi|$ con $|\psi\rangle = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}$.
 - ¿Cuál es el valor esperado del observable definido por el operador $\hat{A} = |0\rangle \langle 0|$ en los estados $\hat{\rho}_0$ y $\hat{\rho}_1$?
 - ¿Cuál es el valor esperado del observable definido por el operador $\hat{B} = |\psi\rangle \langle \psi|$ en los estados $\hat{\rho}_0$ y $\hat{\rho}_1$?
- Considerar el Hamiltoniano dado por

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix},$$

y una perturbación

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Responda las siguientes preguntas:

- a) ¿Cuáles son los eigenvalores y eigenvecotres de \hat{H} ?
- b) ¿Cuáles son los eigenvalores de $\hat{H} + \hat{W}$ de acuerdo a la teoría de perturbaciones de primer y segundo orden?
- c) ¿Cuáles son los eigenvalores exactos de $\hat{H} + \hat{W}$?
- d) Graficar los eigenvalores obtenidos en los incisos anteriores en función de Δ para distintos valores reales de Ω .
5. Encontrar la representación matricial de los operadores $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ en la base

$$\{ |j, m\rangle \text{ con } j = 1/2 \text{ y } m = -1/2, 1/2 \}$$

Sugerencia: Escriba \hat{J}_x y \hat{J}_y en términos de \hat{J}_+ y \hat{J}_- .

6. Mostrar que $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)}$ es un operador que obedece las reglas de conmutación de un operador de momento angular suponiendo que $\hat{\mathbf{J}}^{(1)}$ y $\hat{\mathbf{J}}^{(2)}$ las obedecen.

2. El átomo Hidrogenoide

En esta sección vamos a estudiar un sistema cuántico de dos partículas con cargas opuestas. Para el caso particular donde la partícula positiva es un protón y la partícula negativa es el electrón tenemos el caso del átomo de hidrógeno.

Entender con detalle el átomo de hidrógeno ha impulsado el desarrollo de la mecánica cuántica por diversos frentes. Veremos en este capítulo que será necesario introducir conceptos de relatividad, física nuclear y electrodinámica cuántica para lograr un entendimiento detallado de este átomo.

De igual manera comenzaremos con un enfoque sencillo que iremos refinando a lo largo de esta sección. Consideremos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en la representación de coordenadas

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

onde $m = m_e m_n / (m_e + m_n)$ es masa reducida correspondiente a la masa del electrón m_e y la masa del núcleo m_n . Además, para un núcleo con Z protones consideraremos el potencial de interacción central de la forma

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Dada la simetría del problema es natural describirlo en coordenadas esféricas. Sin embargo, será útil primero escribir el laplaciano en términos del operador de momento angular orbital. Usando la identidad vectorial

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}).$$

aplicada a $\mathbf{A} = \mathbf{r}$ y $\mathbf{B} = -i\hbar\nabla$ encontramos que el laplaciano

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}, \quad (3)$$

donde $\hat{L}^2 = [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}]^2 = [\mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla)]^2$ es la magnitud cuadrada del operador de momento angular y únicamente depende del ángulo polar θ y el azimutal φ . De este modo podemos escribir la ecuación de Schrödinger como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Siguiendo el método de separación de variables, usual para resolver este tipo de ecuaciones definimos $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. De este modo obtenemos

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R}{\partial r} - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = \frac{\hat{L}^2 Y}{\hbar^2 Y}.$$

Como el lado izquierdo de la ecuación sólo depende de la variable r mientras que el lado derecho únicamente depende de θ y φ podemos asegurar que ambos lados son iguales a una constante que llamamos b .

2.1. Ecuación angular

La ecuación angular obtenida es la siguiente ecuación de eigenvalores

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = b\hbar^2 Y(\theta, \varphi).$$

Una manera de solucionarla es usar la Ecuación 3 y la expresión para el laplaciano en coordenadas para encontrar una expresión para \hat{L}^2 en términos de θ y φ y resolver la ecuación diferencial parcial resultante mediante el método de separación de variables. Sin embargo, se puede mostrar que $\hat{\mathbf{L}}$ satisface las relaciones de conmutación de momento angular (ver Ejercicio 1) y por tanto también satisface todas sus propiedades. Aquí aprovecharemos estas propiedades para encontrar las soluciones con otro método.

Primero, como los eigenestados de \hat{L}^2 tienen la forma $|l, m\rangle$, etiquetaremos las eigenfunciones como $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Sin embargo, cabe aclarar la relación que hay entre el ket $|l, m\rangle$ y la función de las coordenadas angulares $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Como vimos en la sección anterior, para un potencial central la función de onda se puede descomponer en una parte radial y una parte orbital de la forma $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ donde esta función no es más que la representación en la base de coordenadas del vector $|n, l, m\rangle$; es decir

$$\langle \mathbf{r} | n, l, m \rangle = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m \rangle = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi).$$

En particular, podemos definir eigenestados de dirección¹ $|\hat{\mathbf{n}}\rangle$ tales que

$$\langle \hat{\mathbf{n}} | l, m \rangle = Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_l^m(\hat{\mathbf{n}}).$$

Por otro lado, dado que el eigenvalor del operador \hat{L}^2 correspondiente a $|l, m\rangle$ es $\hbar^2 l(l+1)$, entonces podemos asociar $b = l(l+1)$. Además, sabemos que los valores posibles de m son $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ y que $\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle$. Al escribir esta igualdad en la representación de posición usando la expresión obtenida en el Ejercicio 1 obtenemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Esta ecuación implica que $Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)e^{im\varphi}$ y debido a que estas funciones deben cumplir que $Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi + 2\pi)$ entonces m debe ser entero y como consecuencia, l también debe serlo.

Para encontrar la forma explícita de $Y_l^m(\theta, \varphi)$ podemos aprovechar que

$$\hat{L}_+ |lm_{\max}\rangle = 0, \tag{4}$$

donde $m_{\max} = l$. Aprovechando la expresión en coordenadas de \hat{L}_+ (ver Ejercicio 2) y el hecho que $Y_l^l(\theta, \varphi) = \Theta_{ll}(\theta)e^{il\varphi}$ obtenemos la ecuación diferencial

$$\frac{1}{\Theta_{ll}} \frac{\partial \Theta_{ll}}{\partial \theta} = l \frac{\cos \theta}{\sin \theta}.$$

¹Nótese que en la expresión $|\hat{\mathbf{n}}\rangle$, el gorrito simboliza que nos referimos a un vector unitario y no a un operador.

Esta ecuación tiene la forma $f'(\theta)/f(\theta)$ de ambos lados por lo que puede ser integrada fácilmente para obtener

$$\Theta_l(\theta) = \sin^l(\theta).$$

Una vez obtenida $Y_l^l(\theta, \varphi) = N \sin^l \theta e^{im\varphi}$ podemos encontrar las demás funciones utilizando el operador de descenso. Aquí, N es una constante de normalización escogida para satisfacer

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1.$$

Las funciones que corresponden a los primeros valores de l son

$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$Y_1^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$ $Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$ $Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$ $Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$

2.2. Ecuación Radial

Habiendo encontrado que $b = l(l+1)$ y definiendo $P(r) = rR(r)$ podemos escribir la ecuación radial como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 P}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2/4\pi\epsilon_0}{r} - E \right] P = 0.$$

El término proporcional a $l(l+1)/r^2$ está relacionado con la fuerza centrífuga asociada al momento angular. Este “potencial” repele a la función de onda del origen cuando $l > 0$.

Esta ecuación tiene solución para un continuo de valores $E > 0$ que corresponde a estados no ligados en los cuales $P(r)$ tiene un comportamiento asintóticamente oscilatorio. Sin embargo, ahora nos enfocaremos en estados ligados para los que $E < 0$ por lo que escribiremos $E = -|E|$. Con esto podemos definir el parámetro adimensional

$$\rho = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} r,$$

y reescribir la ecuación como

$$\frac{d^2 P}{d\rho^2} + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - 1 \right] P = 0,$$

donde la constante que caracteriza la interacción es

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2|E|}}.$$

El método estándar para resolver esta ecuación es buscar soluciones con forma de serie de potencias y se encuentra que las series convergen sólo si $\lambda = 2n$, donde n es un número entero tal que $n \geq l + 1$. Además, la solución general es de la forma $P(r) = Ce^{-\rho}v(\rho)$ donde $v(\rho)$ es una función polinomial resultando en un comportamiento asintótico exponencial decreciente como se esperaría para un estado ligado. Siguiendo este razonamiento podemos encontrar los valores posibles de la energía

$$E = -\frac{m(Ze^2/4\pi\epsilon_0)^2}{2\hbar^2n^2} = -Z^2 \frac{m}{m_e} hcR_\infty \frac{1}{n^2}.$$

Para el caso especial del potencial de Coulomb, la energía únicamente depende de el número cuántico n mientras que en general dependería de n y l . Por otro lado, la degeneración en m es resultado de la simetría esférica del sistema en ausencia de campos externos. A pesar de que la energía depende únicamente de n , las funciones de onda radiales dependen tanto de n como de l .

A continuación se presentan unos ejemplos de las funciones radiales para los primeros valores de n y l :

$$\begin{aligned} R_{1,0} &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\rho} \\ R_{2,0} &= \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} 2(1-\rho)e^{-\rho} \\ R_{2,1} &= \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{3}}\rho e^{-\rho} \\ R_{3,0} &= \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} 2\left(1-2\rho+\frac{2}{3}\rho^2\right)e^{-\rho} \\ R_{3,1} &= \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3}\rho\left(1-\frac{1}{2}\rho\right)e^{-\rho} \\ R_{3,2} &= \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}\rho^2e^{-\rho} \end{aligned}$$

donde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{(e^2/4\pi\epsilon_0)m_e}$$

es el radio de Bohr y la condición de normalización toma la forma

$$\int_0^\infty R_{n,l}^2(r)r^2 dr = 1.$$

De este modo obtenemos eigenestados del Hamiltoniano de la forma $|n, l, m\rangle$ cuya representación en el espacio de posición en coordenadas esféricas es

$$\langle r, \theta, \varphi | n, l, m \rangle = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi).$$

2.3. Estructura Fina

Esta sección está principalmente basada en la Referencia [cohen1992quantum].

En las secciones anteriores encontramos las funciones de onda obtenidas que resultan de la interacción de un núcleo y un electrón por medio de la fuerza de Coulomb. Sin embargo este modelo no toma en cuenta efectos relativistas, los cuales tienen importantes consecuencias. En particular, los efectos magnéticos relacionados con el espín del electrón no son tomados en cuenta. Además, no hemos mencionado el espín del núcleo y los efectos magnéticos que éste conlleva.

El orden de magnitud de este error está relacionado con el cociente v/c que para el estado con $n = 1$ se puede estimar fácilmente usando el modelo de Bohr en el que el momento angular cumple $rmv = \hbar n$ por lo que

$$\frac{v}{c} = \frac{\hbar}{ma_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \alpha = \frac{1}{137} \approx 0.0073.$$

Donde hemos usado que el electrón se encuentra a una distancia a_0 del núcleo. Sin embargo, la precisión de las técnicas espectroscópicas actuales superan por mucho a este valor por lo que estas correcciones cobran relevancia.

La manera más rigurosa de tomar en cuenta efectos relativistas es partir de la ecuación de Dirac para un electrón situado en un potencial de Coulomb (infinitamente pesado y fijo en el origen). En este caso es posible encontrar los niveles de energía para el átomo de hidrógeno analíticamente.

Sin embargo, en este caso partiremos del límite de débilmente relativista ($v/c \ll 1$) de la ecuación de Dirac pues este método se podrá generalizar al caso de muchos electrones mientras que la solución exacta no. La ecuación de Dirac naturalmente introduce un grado de libertad adicional que es el espín del electrón que es una propiedad de tipo momento angular asociada al operador $\hat{\mathbf{S}}$ y eigenvectores $|s, m_s\rangle$ donde el número cuántico de magnitud es $s = 1/2$.

Los primeros términos de la expansión en serie respecto a v/c del Hamiltoniano son

$$H = m_e c^2 \tag{5}$$

$$+ \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) \tag{6}$$

$$- \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} \tag{7}$$

$$+ \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \tag{8}$$

$$+ \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(r) \tag{9}$$

+ ...

El primer término corresponde a la energía en reposo del electrón el cual, únicamente desplaza por una constante todos los niveles energéticos. El segundo término es el

Hamiltoniano no relativista utilizado en las secciones anteriores el cual representa la contribución más importante del Hamiltoniano. Debido a esto, los siguientes términos pueden ser tratados como una perturbación al Hamiltoniano no relativista.

Variación de la masa con la velocidad

El término 7 puede ser identificado con la variación de la masa en función del momento. Es fácil ver su origen partiendo de la relación de dispersión relativista

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m_e^2 c^4} = m_e c^2 \sqrt{\frac{p^2}{m_e^2 c^2} + 1}.$$

En el caso débilmente relativista, el parámetro $p^2/m_e^2 c^2$ será pequeño y podemos hacer una expansión en serie respecto a este parámetro. Recordando

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8 + \dots,$$

obtenemos

$$E = m_e c^2 + \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \dots$$

Podemos estimar el orden de magnitud de este término comparándolo con la energía cinética no relativista del sistema

$$\frac{\frac{p^4}{8m_e^3 c^2}}{\frac{p^2}{2m_e}} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \approx \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2,$$

donde hemos vuelto usar la estimación del modelo de Bohr para la velocidad. De este último argumento podemos justificar el tratar a este término como una perturbación del Hamiltoniano no relativista.

Interacción espín-órbita

Debido a que el electrón del átomo siempre está en movimiento, en su marco de referencia existe un campo magnético resultado de transformar el campo electrostático producido por el núcleo al marco de referencia del electrón. Este campo está dado por

$$\mathbf{B} = -\frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E}, \quad (10)$$

a primer orden en v/c . El electrón posee un momento magnético intrínseco debido a su espín $\mu_s = -\mu_B g_s \mathbf{S}/\hbar$ en el cual $\mu_B = e\hbar/2m_e$ se conoce como el magnetón de Bohr y, según la teoría de Dirac, la razón giromagnética del electrón es $g_s = 2$. Debido a esto existe una interacción con el campo de la forma

$$\hat{H}_{SO} = -\hat{\mu}_s \cdot \mathbf{B}.$$

Para reescribir esta expresión de una manera más explícita notemos que

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

El campo magnético de la Ecuación 10 resulta en

$$\mathbf{B} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{er} \frac{dV(r)}{dr} m_e \mathbf{v} \times \mathbf{r} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{\mathbf{L}}$$

y la corrección a la energía

$$\hat{H}_{SO} = \frac{g_s}{2} \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}.$$

Esta expresión difiere del término 8 por un factor de 1/2. Es posible mostrar que esto se debe a que el movimiento del electrón no es rectilínea respecto al sistema de referencia del laboratorio y al transformar a este sistema de coordenadas obtenemos el factor. A este factor se le conoce como factor de Thomas por explicarlo en 1927. Obtenemos la expresión correcta al hacer la sustitución $g_s \rightarrow g_s - 1 \approx 1$.

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}.$$

Al buscar la corrección a la energía usando teoría de perturbaciones de primer orden encontramos

$$\Delta E_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \rangle.$$

En esta última expresión hemos separado la parte angular y la parte radial de los valores esperados. Para la parte radial obtenemos

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^3.$$

Para clarificar la estructura del valor esperado angular es conveniente definir el momento angular total

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

La ventaja de definir este operador proviene del hecho que

$$\hat{J}^2 = (\hat{S} + \hat{L})^2 = \hat{S}^2 + 2\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hat{L}^2$$

por lo que

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

Así, el valor esperado para un estado de la forma $|l, s, j, m_j\rangle$ es

$$\langle \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)).$$

La corrección a la energía debido a la interacción espín órbita finalmente toma la forma

$$\Delta E_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(j(j+1) - s(s+1) - l(l+1))}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^3.$$

Término de Darwin

El término restante 9 no tiene un análogo clásico. Este se debe a que en la aproximación no relativista (la expansión de Taylor respecto a v/c) la interacción entre el electrón y el núcleo se vuelve no local. Esto significa que el electrón es afectado por los valores del campo en una vecindad a su alrededor del orden de la longitud de onda de Compton $\hbar/m_e c$.

Al sustituir $V(r)$ obtenemos

$$\hat{H}_D = \frac{\pi \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0} \delta(r),$$

con $\delta(r)$ la función delta de Dirac. Debido a esta estructura sólo afecta la energía de niveles con $l = 0$ pues sólo en estos $\psi(\mathbf{0}) \neq 0$.

Es importante notar que a pesar de que las distintas correcciones dependen de j y l , la suma de todas las correcciones dependerá únicamente de j . La expresión para la energía resultante de estas correcciones es

$$E_{n,j} = m_e c^2 \left[1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} - \frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right].$$

2.4. Efecto Lamb

Un efecto adicional, no contenido dentro de la teoría de Dirac es el corrimiento medido por Willis Eugene Lamb en 1949. Este es un corrimiento del nivel $2s_{1/2}$ respecto al nivel $2p_{1/2}$ del orden de 1060 MHz y está relacionado con el hecho de que el campo electromagnético es un objeto cuántico. El estudio teórico y experimental de este efecto trajo como resultado el desarrollo de la electrodinámica cuántica. Este trabajo hizo a Lamb merecedor del premio Nobel en 1955 junto con Polykarp Kusch, quién midió el momento magnético del electrón con muy alta precisión.

2.5. Estructura Hiperfina

Hasta ahora, hemos considerado el núcleo como una partícula puntual de masa m_n y carga $-Ze$. Sin embargo, al igual que el electrón, los protones y neutrones que componen al núcleo poseen un espín denotado por el operador $\hat{\mathbf{I}}$ con $i = 1/2$. Restringiéndonos al caso de hidrógeno ($Z = 1$), el espín del protón que compone al núcleo tiene un momento magnético dado por

$$\hat{\mu}_I = g_p \mu_B \frac{m_e}{m_p} \frac{\hat{\mathbf{I}}}{\hbar}.$$

Donde m_p y g_p son la masa y el factor g del protón cuyo valor es de $g_p \approx 5.586$. Al comparar los momentos magnéticos del protón y del electrón encontramos que el del protón es un factor $\frac{m_p}{m_e} \approx 2000$ más pequeño. Esto tendrá como consecuencia que los efectos magnéticos causados por el núcleo sean aún más pequeños que las correcciones de estructura fina. Sin embargo, estas correcciones están por arriba del mínimo de nuestras capacidades de medición por lo que vale la pena estudiarlas.

El Hamiltoniano hiperfino tiene la forma

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B\mu_n g_p}{\hbar^2} \left[\underbrace{\frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{r^3}}_{\text{a)}} + 3 \underbrace{\frac{(\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{r}})}{r^5} - \frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3}}_{\text{b)}} + \underbrace{\frac{8\pi}{3} \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \delta(r)}_{\text{c)}} \right].$$

El término a) corresponde a la interacción del espín nuclear con el campo generado por el movimiento orbital del electrón. La interacción dipolo-dipolo resultante del espín nuclear con el espín electrónico está considerada en el término b) . Cabe destacar que la interacción es de tipo dipolo-dipolo debido a que los espines del protón y electrón son $1/2$. Para un núcleo general con $i > 1/2$ otras contribuciones multipolares deben considerarse. El último término, el c) , toma en cuenta la interacción de contacto debido a la presencia del electrón dentro de la región del núcleo.

Para el caso de un estado s ($l = 0$) los términos a) y b) se anulan por lo que podemos escribir el Hamiltoniano hiperfino como

$$\hat{H}_{HF} = A_{hf}^s \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = A_{hf}^s \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$$

por otro lado, para $l > 0$ es posible reescribir el Hamiltoniano para tomar la misma forma (ver Ejercicios)

$$\hat{H}_{HF} = A_{hf}^l \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}.$$

Este operador tiene una forma similar al obtenido para la interacción espín-órbita. Para evaluarlo es conveniente nuevamente definir el operador de momento angular total

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}}.$$

Análogamente, podemos encontrar que en la base $|l, s, j, f, m_f\rangle$ el operador $A_{hf}^l \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$ es diagonal con los eigenvalores dados por

$$\Delta E_{HF} = \frac{A_{hf}^l}{2} \hbar^2 [f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)].$$

Cabe destacar que este acoplamiento divide los estados de estructura fina en varios de momento angular total $\hat{\mathbf{F}}$ distinto. En particular, para el átomo de hidrógeno, las correcciones para un estado s están dadas por

$$\begin{aligned} \Delta E_{HF}(f=1) &= \frac{1}{4} \hbar^2 A_{hf}^s \\ \Delta E_{HF}(f=0) &= -\frac{3}{4} \hbar^2 A_{hf}^s. \end{aligned}$$

Por otro lado, el deuterio es un isótopo del hidrógeno donde el núcleo está compuesto por un protón y un neutrón. En este caso, el espín nuclear es $i = 1$ y los valores que puede tomar el momento angular nuclear para un estado s son $f = 1/2, 3/2$. En este caso, las correcciones hiperfinas toman los valores

$$\Delta E_{HF}(f = 3/2) = \frac{1}{2} \hbar^2 A_{hf}^s$$

$$\Delta E_{HF}(f = 1/2) = -\hbar^2 A_{hf}^s.$$

Si comparamos la diferencia de energía entre los estados hiperfinos de hidrógeno obtenidos $\hbar^2 A_{hf}^s$ y la diferencia de los estados de deuterio $\frac{3}{2} \hbar^2 A_{hf}^s$ podemos notar que el medir la estructura hiperfina de estos isotopos nos permitiría distinguir uno del otro. Usando las herramientas de física atómica podemos dar un pequeño vistazo a la física nuclear.

2.6. Síntesis

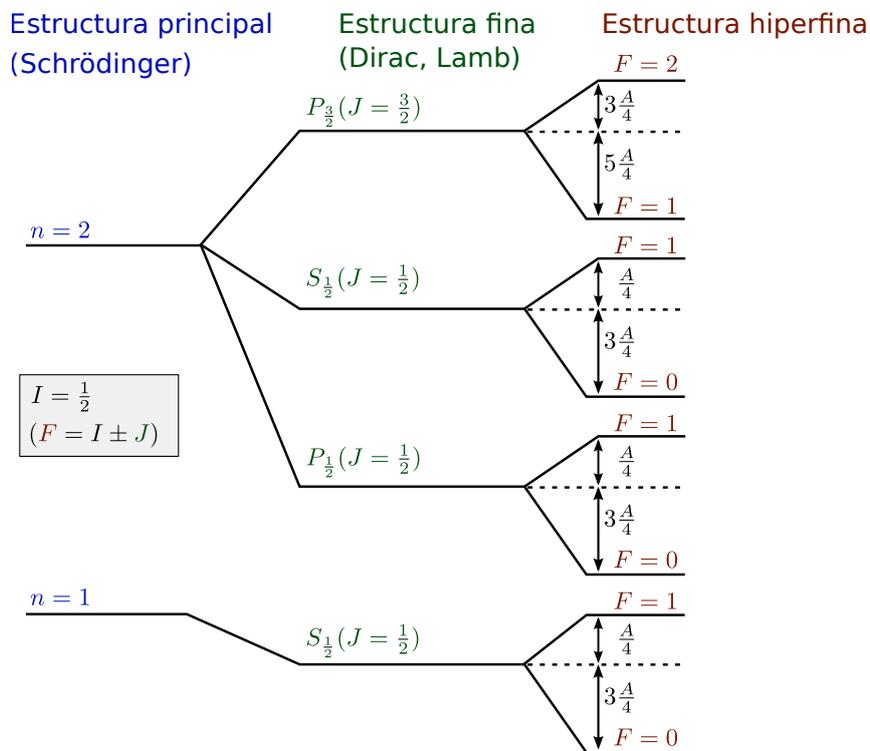


Figura 1: Jerarquía de estructura principal, estructura fina y estructura hiperfina para hidrógeno. Basada en dibujo Tiltec, de Wikimedia Commons.

2.7. Ejercicios

1. Mostrar que las componentes del operador de momento angular orbital $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla)$ son

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}$$

y que satisface las relaciones de conmutación de operadores de momento angular.

2. Mostrar que los operadores de ascenso y descenso de momento angular orbital pueden escribirse como

$$\hat{L}_{\pm} = \pm\hbar e^{\pm i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \pm i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

3. Durante la clase usamos el argumento de Bohr para estimar la velocidad del electrón en el orbital más bajo. En este ejercicio compararemos el tamaño del orbital más bajo obtenido con la teoría de Bohr y el obtenido con la teoría de Schrödinger.

- a) Calcule el tamaño del orbital más bajo usando la teoría de Bohr. Es decir, encuentre el valor del radio de Bohr.
- b) Calcule el valor esperado de la coordenada radial usando la función de onda de menor energía obtenida con la ecuación de Schrödinger.
- c) Calcule el valor más probable (el máximo de la probabilidad) de la coordenada radial correspondiente a la función de onda de menor energía obtenida con la ecuación de Schrödinger.

Nota: recuerde que la probabilidad de que el electrón tenga las coordenadas r, θ, φ está dada por $p(r, \theta, \varphi) = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV$

4. En clase vimos que la corrección a la energía debido al término de variación de la masa con la velocidad es del orden de α^2 . En esta pregunta calcularemos el orden de magnitud de las correcciones debido a la interacción espín-órbita y al término de Darwin.

- a) La interacción espín órbita obtenida en clase tiene la forma

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

Compare este término con la interacción de Coulomb $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ suponiendo que \hat{L} y \hat{S} son de orden \hbar cada uno y la distancia es del orden del radio de Bohr. Escriba el resultado en términos de la constante de estructura fina.

b) El término de Darwin obtenido en clase tiene la forma

$$\hat{H}_D = \frac{\pi\hbar^2}{2m_e^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(r).$$

Este término sólo modifica la energía de estados con $l = 0$ que son los que satisfacen $\psi(\mathbf{0}) \neq 0$. Para estimar el orden de magnitud de este término considere que $|\psi(\mathbf{0})|^2 \approx 1/a_0^3$. ¿Por qué tiene sentido esta aproximación?

Compare esto con el orden de magnitud del Hamiltoniano no relativista $H_0 \approx m_e c^2 \alpha^2$ y escriba el resultado en términos de α .

5. Encuentre la representación matricial del operador $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ en las bases $|l, m_l, s, m_s\rangle$ y $|l, s, j, m_j\rangle$ para $s = 1/2$ y $l = 1$.

a) Recuerde el método que usamos en clase para reescribir $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ para poderlo aplicar a un elemento de la base $|l s j m_j\rangle$.

b) Para calcular los elementos de la matriz de $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ en la base $|l, m_l, s, m_s\rangle$ pruebe la siguiente identidad

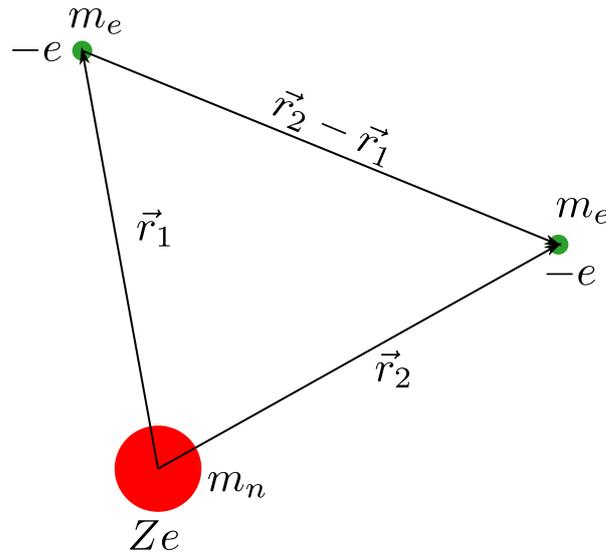
$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+ + \hat{L}_z \hat{S}_z.$$

Nota: Ponga atención a la estructura de los elementos de matriz antes de calcular todas las entradas y note que muchos son cero.

3. Helio

La ecuación de Schrödinger para el átomo de tipo Helio, formado por dos electrones y un núcleo con carga Z veces la del electrón, en el marco de referencia del núcleo es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$



La experiencia con el átomo de Hidrógeno nos puede hacer notar que al escribir el Hamiltoniano de esa forma estamos omitiendo varios términos de los cuales, los principales son

- La interacción espín órbita de cada electrón $\xi_1 \hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 + \xi_2 \hat{\mathbf{L}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$.
- La interacción del espín con la órbita del otro electrón $\xi'_1 \hat{\mathbf{L}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 + \xi'_2 \hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$.
- La interacción dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de cada electrón

$$\xi'' \left[\frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})}{r_{12}^5} \right]$$

- La interacción órbita-órbita $\xi''' \hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2$.

Para el tratamiento del átomo de Helio vamos a ignorar todos estos términos relativistas y sólo vamos a considerar el espín de los electrones en sus consecuencia respecto al principio de exclusión de Pauli que dice

Dos fermiones no pueden ocupar el mismo estado cuántico al mismo tiempo.

El tomar en cuenta el espín en este caso permitirá que los dos electrones en este átomo tengan números cuánticos espaciales iguales siempre y cuando su espín sea distinto. Resolver este problema analíticamente no es posible ¿Podemos usar lo que aprendimos en secciones anteriores para resolver este problema? Primero notemos que podemos escribir el Hamiltoniano de este sistema como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

donde

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}\right) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2.$$

Este operador es diagonal en la base formada por el producto tensorial de dos eigenestados de hidrógeno

$$\hat{H}_0 |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2}) |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle.$$

Formalmente, si definimos \hat{H}_1 y \hat{H}_2 como operadores que actúan en una sola partícula, escribiríamos

$$(\hat{H}_1 \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes \hat{H}_2) |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2}) |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle,$$

Donde cada operador \hat{H}_i opera en el espacio de Hilbert correspondiente a su partícula y los operadores $\mathbb{1}_1$ y $\mathbb{1}_2$ son el operador identidad actuando en la partícula 1 y 2 respectivamente. Por simplicidad también podemos escribir el estado del sistema compuesto de dos electrones como

$$|n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle = \underbrace{|n_1 l_1 m_1\rangle}_{\text{partícula 1}} \underbrace{|n_2 l_2 m_2\rangle}_{\text{partícula 2}}$$

Podemos ahora analizar el efecto de la repulsión entre los electrones tratándola como una perturbación a \hat{H}_0 . Sin embargo, notemos primero que la energía del estado $|n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2\rangle$ debe ser la misma que la del estado $|n_2 l_2 m_2 n_1 l_1 m_1\rangle$. Debido a esto tenemos que usar teoría de perturbaciones para estados degenerados. Una excepción a este caso es cuando $n_1 = n_2 = n$, $l_1 = l_2 = l$ y $m_1 = m_2 = l$. En este caso, el estado $|nlmnlm\rangle$ es no degenerado. Por lo tanto, en la Sección 3.1 un caso particular no degenerado: el estado base. No consideramos otros estados no degenerados pues todos los estados de la forma $|nlmnlm\rangle$ que no son el estado base tienen una energía positiva por lo que los electrones no están ligados al núcleo en este caso. En las secciones posteriores analizaremos el efecto de la repulsión en la energía de los estados degenerados.

3.1. Estado base para Helio

Para el estado base $|1s1s\rangle$ del helio podemos encontrar la corrección a la energía usando teoría de perturbaciones no degenerada debido a la repulsión entre los electrones. Para esto debemos calcular

$$\left\langle 1s1s \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| 1s1s \right\rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 34 \text{ eV}.$$

Dado que la energía correspondiente a \hat{H}_0 es $2E_{1s}$, y considerando que $Z = 2$ tenemos que al tomar en cuenta esta corrección

$$E_{1s1s} = E_{1s} + E_{1s} + \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\rangle = -54 \text{ eV} - 54 \text{ eV} + 34 \text{ eV} = -74 \text{ eV}.$$

El valor experimental para la energía del estado base es 79 eV.

3.2. Teoría de perturbaciones para estados degenerados

Supongamos que tenemos un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

donde podemos considerar $\lambda \ll 1$. Además supongamos que $|\psi_a^{(0)}\rangle$ y $|\psi_b^{(0)}\rangle$ son dos eigenestados ortogonales de \hat{H}_0 con el mismo eigenvalor $E^{(0)}$. Como estos dos kets tienen el mismo eigenvalor, cualquier combinación lineal de ellos también será un eigenestado de \hat{H}_0 con eigenvalor $E^{(0)}$. Típicamente una perturbación va a romper la degeneración entre estos estados y los nuevos estados no degenerados serán una combinación lineal de los estados originales. Sin embargo, como no sabemos cuáles serán estos nuevos estados consideraremos una combinación lineal general

$$|\psi^{(0)}\rangle = \alpha |\psi_a^{(0)}\rangle + \beta |\psi_b^{(0)}\rangle. \quad (11)$$

y trataremos de encontrar las combinaciones de estos estados que corresponden a los estados no degenerados como resultado de la perturbación.

Queremos resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (12)$$

y siguiendo la idea básica de la teoría de perturbaciones, expandimos E y $|\psi\rangle$ como una serie de potencias respecto al parámetro del tamaño de la perturbación λ de la siguiente forma

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots$$

Al enchufar estas series en la ecuación de Schrödinger 12 y agrupando en potencias de λ obtenemos

$$\hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle + \lambda \left(\hat{H}' |\psi^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle \right) + \dots = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle + \lambda \left(E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle \right) + \dots$$

Los primeros términos de cada lado se cancelan pues $\hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$. A primer orden en λ tenemos que

$$\hat{H}' |\psi^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle = E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle.$$

Al hacer el producto interno de esta expresión con $|\psi_a^{(0)}\rangle$ y $|\psi_b^{(0)}\rangle$ obtenemos

$$\langle \psi_a^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi_a^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} \langle \psi_a^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle + \cancel{E^{(0)} \langle \psi_a^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle}$$

$$\langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi_b^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} \langle \psi_b^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle + \cancel{E^{(0)} \langle \psi_b^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle},$$

donde la Hermiticidad de \hat{H}_0 nos permite aplicarlo hacia la izquierda y el término resultante se cancela con el término proporcional a $E^{(0)}$. Usando ahora la Ecuación 11 obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones escrito de manera matricial

$$\begin{pmatrix} \hat{H}'_{aa} & \hat{H}'_{ab} \\ \hat{H}'_{ba} & \hat{H}'_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

donde $\hat{H}'_{jk} = \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle$. Al resolver este problema de eigenvalores habremos encontrado los estados no degenerados que aparecerán como resultado de la perturbación y el valor de la corrección de primer orden a la energía $E^{(1)}$.

Este método puede generalizarse de manera análoga para el caso de un número arbitrario de estados degenerados.

3.3. Energías para el átomo de helio

Ahora aplicaremos la teoría discutida en la sección anterior para encontrar la energía y los estados resultantes de la repulsión entre electrones. Supongamos que un electrón está en el estado $|n, l, m\rangle$ que denotaremos con $|a\rangle$ mientras que el otro está en el estado $|n', l', m'\rangle$ denotado por $|b\rangle$. Lo primero que tenemos que hacer es encontrar los elementos de matriz

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ab,ab} &= \langle ab | \hat{W} | ab \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = J \\ \hat{W}_{ab,ba} &= \langle ab | \hat{W} | ba \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = K \\ \hat{W}_{ba,ab} &= \langle ba | \hat{W} | ab \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_b^*(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = K \\ \hat{W}_{ba,ba} &= \langle ba | \hat{W} | ba \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_b^*(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = J. \end{aligned}$$

La integral J se conoce como la *integral directa* y la podemos escribir como

$$\int \frac{\rho_b(\mathbf{r}_1) \rho_a(\mathbf{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

donde $\rho_s(\mathbf{r})$ es la distribución de carga del estado s y representa la repulsión clásica resultante de las dos distribuciones de carga. El término K se conoce como *integral de intercambio* y es un término de interferencia cuántica.

Al diagonalizar la matriz obtenida encontramos que los eigenestados posibles son

$$\begin{aligned} |\psi_S\rangle &= \frac{|ab\rangle + |ba\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\psi_A\rangle &= \frac{|ab\rangle - |ba\rangle}{\sqrt{2}}, \end{aligned}$$

correspondientes a los eigenvalores $J + K$ y $J - K$ respectivamente.

Es interesante notar que los estados obtenidos son simétricos o antisimétricos ante el intercambio de los electrones. Antes de hacer este cálculo podríamos haber adivinado que este sería el resultado pues, al tratarse de un sistema formado partículas idénticas, es necesario tomar en cuenta el postulado de simetrización:

Cuando un sistema cuántico incluye varias partículas idénticas, sólo ciertos kets de su espacio de estados describen estados físicos. Los kets físicamente posibles deben ser completamente simétricos o completamente antisimétricos con respecto a la permutación de estas partículas. Para bosones debe ser simétrico mientras que para fermiones debe ser antisimétrico.

Esto quiere decir que la función de onda que obtengamos para los electrones debe ser totalmente antisimétrica debido a su naturaleza fermiónica. Sin embargo, obtuvimos una solución simétrica y una antisimétrica ¿Cómo reconciliamos estos resultados? La respuesta yace en el espín; no hemos incluido este grado de libertad. Consideremos ahora el espacio de Hilbert generado por dos espines

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle &= (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2} \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ |1, 0\rangle &= (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2} \\ |1, +1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle. \end{aligned}$$

En este caso, los estados de espín del par se dividen en estados simétricos y antisimétricos. Acorde al postulado de simetrización los estados de espín simétricos corresponderán a estados espaciales antisimétricos y vice versa para obtener un estado total antisimétrico. En particular, para el estado base, donde ambos electrones ocupan un estado $1s$, el ket espacial es simétrico por lo que el estado de espín es el antisimétrico $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2}$.

Este resultado de la sección anterior divide a los estados del helio en dos familias: aquellos con estado espacial antisimétrico, que tienen tres posibles estados de espín y por tanto son llamados tripletes, y aquellos con estado espacial simétrico llamados singletes pues sólo tienen un estado posible de espín.

3.4. Término espectral

Ahora consideremos cuál sería una buena notación para etiquetar a los distintos estados del helio. Una estrategia que podríamos intentar usar es heredar la notación del hidrógeno y denotar los estados por el estado de cada uno de los electrones como por ejemplo $1s2s$. Sin embargo podemos ver que en realidad esta configuración corresponde a varios niveles energéticos pues dependiendo de si se encuentra en el estado

$$\frac{|1s2s\rangle + |2s1s\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{ó} \quad \frac{|1s2s\rangle - |2s1s\rangle}{\sqrt{2}}$$

la energía de este estado diferirá por $J + K$ o $J - K$ de $E_{1s} + E_{2s}$.

Para definir la notación de los niveles de energía es mejor primero considerar el momento angular orbital total $\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2$ para el que es posible mostrar que

$$[\hat{L}, \hat{W}] = 0$$

Además, como \hat{W} no actúa sobre el espacio de espines también para $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ se cumple que

$$[\hat{S}, \hat{W}] = 0$$

Por tanto \hat{L} y \hat{S} son constantes de movimiento. Debido a esto, tiene sentido definir una notación donde los niveles energéticos se denoten por el llamado término espectroscópico

$$^{2s+1}l.$$

Por ejemplo, la configuración $1s2s$ resultará en dos niveles energéticos distintos que podemos denotar por 1S y 3S . Cabe destacar que el nivel energético representado por el término espectroscópico ^{2s+1}l es $(2s + 1)(2l + 1)$ -veces degenerado.

3.5. Método variacional

En nuestro arsenal de métodos aproximados también existe el método variacional. Una manera común para resolver este problema, que de hecho da un resultado más cercano al valor experimental, consiste en plantear como solución a este problema un producto de funciones hidrogenoides donde se deja la carga del núcleo Z como parámetro libre. Acorde con el método variacional, podemos encontrar el valor adecuado para este parámetro libre al minimizar el funcional de energía. Este cálculo se hará detalladamente como ejercicio.

El hecho de usar la carga nuclear como parámetro variacional tiene sentido pues esto modela el efecto de apantallamiento del núcleo que un electrón tiene sobre el otro.

3.6. Diagrama de niveles

3.7. Ejercicios

1. En este ejercicio encontrará la energía de el estado base de helio usando el método variacional.
 - a) Suponga que la función de onda para el estado base $1s^2$ es el producto de dos funciones hidrogenoides $1s$. Es decir, suponga que tiene la forma $N e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2}$, donde N es una constante de normalización y ζ es un parámetro variacional equivalente a Z'/a donde Z' es una carga efectiva del núcleo. Muestre que $N = \zeta^3/\pi$ de acuerdo a la condición de normalización

$$(4\pi)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty N^2 e^{-2\zeta r_1} e^{-2\zeta r_2} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = 1$$

- b) Muestre que la energía cinética promedio de **cada** electrón es $(\hbar^2/2m)\zeta^2$ y la energía potencial promedio de **cada** electrón es $-Ze^2\zeta/4\pi\epsilon_0$.

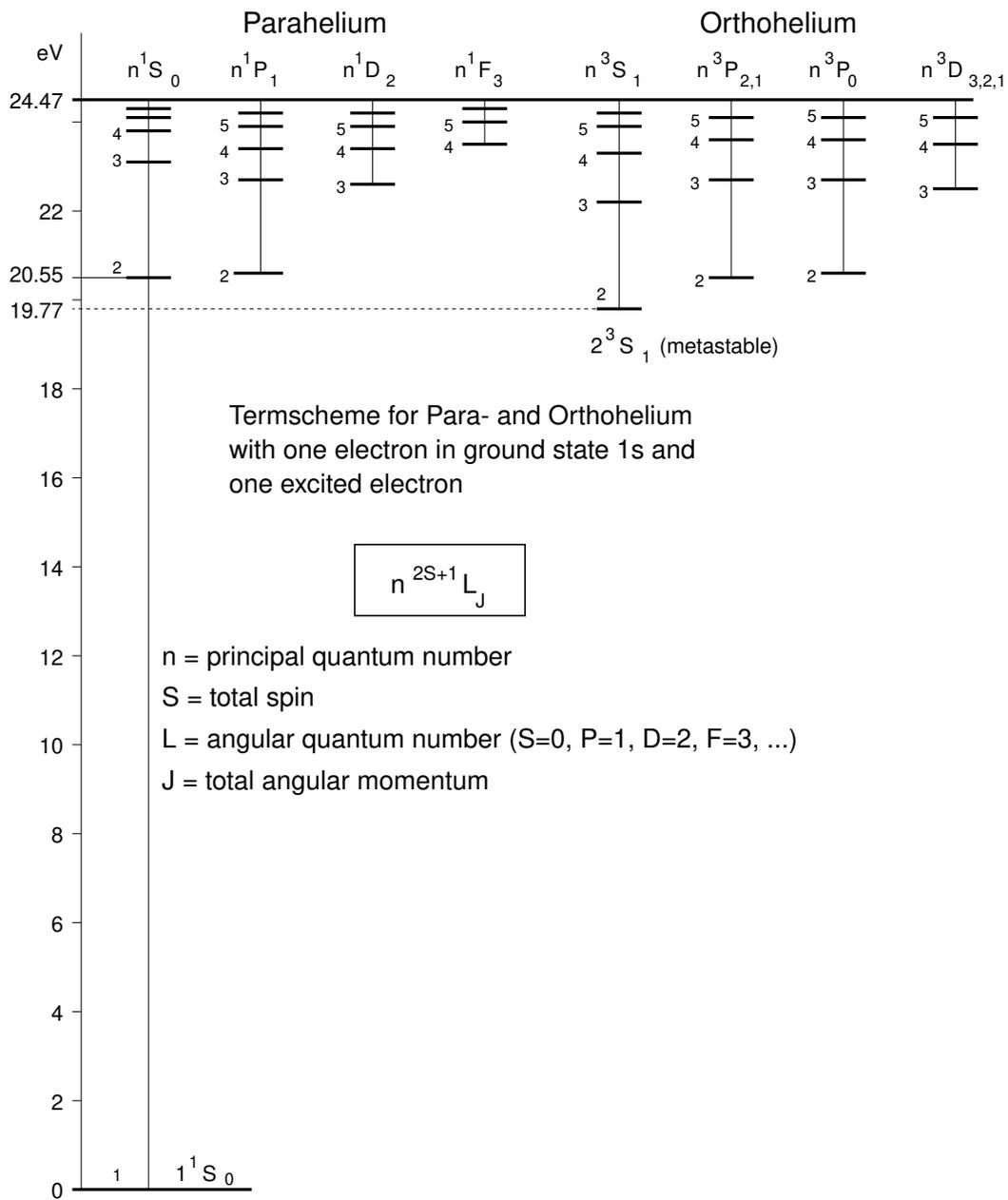


Figura 2: Niveles energéticos de helio. Estos niveles se dividen en dos grupos el Parahelio, con función de onda espacial simétrica, y el Orthohelio, con función de onda espacial anti-simétrica. Cuando la función de onda espacial es anti-simétrica la probabilidad de encontrar ambos electrones en el mismo lugar $r_1 = r_2$ es cero por lo que el término de repulsión tiene una contribución menor para los estados de orthohelio. Fuente <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Helium-term-scheme.svg> por Wolfk.wk.

c) Muestre que la energía promedio de repulsión mutua es $\frac{5\zeta e^2}{32\pi\epsilon_0}$ usando el siguiente método:

I Muestre que el potencial electrostático $\phi(r)$ al que está sujeto una carga, debido a la distribución de carga dada por $\rho(r_2) = -e|\psi(r_2)|^2 = -\frac{e\zeta^3}{\pi}e^{-2\zeta r_2}$ tiene la forma

$$\phi(r) = \frac{e}{4\pi r \epsilon} \left(1 - (\zeta r + 1)e^{-2\zeta r} \right).$$

Nota: puede aprovechar que $\nabla^2\phi(r) = \rho(r)/\epsilon_0$.

II Calcule el valor esperado de la energía debido a este potencial.

d) La energía puede ser obtenida al sumar los términos obtenidos en los incisos anteriores. Minimice la energía en función de ζ para encontrar un valor aproximado de la energía del estado base de Helio. Compare el valor obtenido con el valor experimental de 79 eV.

2. En clase discutimos que una configuración electrónica puede dar origen a varios niveles de energía distintos que etiquetamos usando símbolos de término. En este ejercicio escribiremos el término espectroscópico para la configuración $1s2p$.

a) Escriba los kets espaciales que representan los estados posibles que resultan de esa configuración (deberían de ser dos).

b) Escriba los símbolos de término resultantes.

4. Átomos de varios electrones

Para átomos de muchos electrones, el Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

No es posible resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger para este Hamiltoniano. Además, al agregar cada vez más electrones, el tratar a la repulsión entre ellos como una perturbación resulta cada vez más inadecuado. Sin embargo, al hacer las aproximaciones adecuadas, podemos entender la estructura de los niveles energéticos. En su estado base, los electrones ocupan los estados de menor energía. Sin embargo, debido al principio de exclusión de Pauli, al agregar electrones a un átomo, éstos ocupan niveles o capas de, cada vez, mayor energía. Cuando todos los estados correspondientes a un número principal cuántico están ocupados se dice que la capa está cerrada. Se puede demostrar para una capa cerrada, el momento angular total es $L = 0$ y el espín total es también $S = 0$. Por lo tanto, el momento angular total de una capa cerrada es $J = 0$. Los elementos que tienen su última capa cerrada conforman el grupo VII de la tabla periódica. Separar un electrón de una capa cerrada requiere de mucha energía por lo que estos elementos son poco reactivos por tanto son conocidos como gases nobles.

4.1. Metales alcalinos

Los elementos que tienen un número atómico consecutivo a un elemento de capa cerrada tienen un único electrón en su capa más externa. Estos elementos como el litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, etc. son conocidos como metales alcalinos y su electrón más externo como electrón de valencia. Debido a que las capas interiores tienen un momento angular total $J = 0$, el momento angular del átomo estará determinado por este electrón.

Que las capas internas tengan un momento angular $J = 0$ significa que tienen una distribución de carga esféricamente simétrica. Por lo tanto, a muy buena aproximación podemos considerar el potencial al que está sujeto el electrón de valencia como un potencial central. Por un lado, esto significa que, al igual que para hidrógeno, podemos escribir la función de onda de dicho electrón como el producto de una parte radial y una parte angular compuesta por armónicos esféricos.

Como consecuencia del apantallamiento a la carga nuclear causada por los electrones internos, este potencial no es de la forma $1/r$. Podemos deducir fácilmente la forma asintótica que debe tener este potencial central con el siguiente argumento. Si el electrón de valencia se encuentra a una distancia muy grande comparada con el tamaño de la distribución de carga de la capa cerrada entonces éste estará sujeto a un potencial de la forma

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

debido a que los $Z - 1$ electrones internos cubrirán la carga de los Z protones del núcleo. En el otro caso, cuando el electrón de valencia se encuentra muy cerca del núcleo, éste está sujeto a un potencial de la forma

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

El hecho de que para hidrógeno los niveles energéticos, tomando en cuenta únicamente la estructura principal, sean degenerados con respecto a l está relacionado con que el electrón está sujeto a un potencial de la forma $1/r$. Sin embargo, para metales alcalinos, donde el potencial central tiene una dependencia diferente respecto a r , esta degeneración se rompe. Esto puede ser entendido de manera intuitiva al considerar, por ejemplo el caso de sodio cuyo electrón de valencia tiene el $3s$ como estado base. La función de onda para este electrón en el estado s tiene traslape mucho mayor con los electrones de las capas cerradas que, por ejemplo, la función de onda correspondiente al estado $3d$ (ver ejercicio). Es decir, la función de onda $3s$ tiene una mayor penetración hacia el núcleo y por tanto está sujeta a una carga efectiva mayor que el electrón en estado $3d$. Debido el estado $3s$ tiene una menor energía que el del estado $3d$. En general, para los metales alcalinos, la energía de los estados aumenta con n y con l .

La energía de los distintos estados para los alcalinos puede aproximarse bien con la fórmula

$$E(n, l) = -hc \frac{R_\infty}{(n - \delta_l)^2},$$

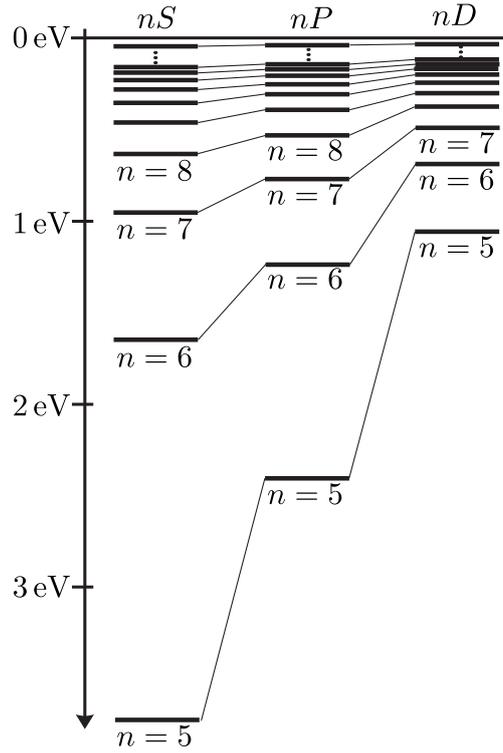


Figura 3: Niveles energéticos para rubidio. Debido que el potencial no es de la forma $1/r$ la energía de los niveles depende tanto de n como de l . Al aumentar n ó l la energía del nivel aumenta.

donde la cantidad δ_l es conocida como el defecto cuántico y para rubidio tiene los valores

$$\delta_s = 3.12 \quad \delta_p = 2.65 \quad \delta_d = 1.34 \quad \delta_f = 0.01 \quad \delta_l = 0.00 \quad \text{para } l > 2$$

Estos valores se determinan experimentalmente y son aún tema de investigación de frontera (ver Phys. Rev. A **83**, 052515 (2011)). El comportamiento de los niveles energéticos de rubidio se ilustra en la Figura 3.

El poder modelar al potencial al que está sujeto el electrón de valencia como un potencial central nos permite aplicar muchos de los conocimientos obtenidos al estudiar el átomo de hidrógeno. Por ejemplo, la estructura fina de los metales alcalinos también está causada por un término de la forma

$$A\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

Esto nuevamente causará un cambio en la energía del estado base s además de dividir al estado p y a los subsecuentes en dos estados distintos.

De igual manera, la interacción hiperfina estará dada por un término

$$B\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}.$$

Para cesio-133, cuyo espín nuclear es $I = 7/2$, esto significa que el estado base (con $L = 0, S = 1/2$ y $J = 1/2$) se divide en dos conjuntos de estados: uno con $F = 4$ y 9 veces degenerado y uno con $F = 3$, siendo este 7 veces degenerado. La separación entre estos estados es de **exactamente** 9.192 631 770 GHz y definen la referencia para el segundo.

4.2. La tabla periódica

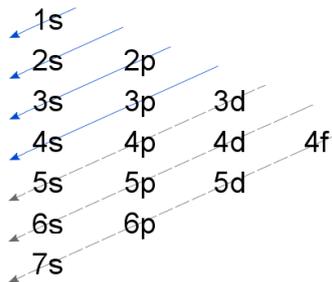
Al considerar elementos arbitrarios de la tabla periódica, podemos saber con buena aproximación su configuración electrónica siguiendo las reglas de “Aufbau” y la de Madelung.

Reglas de configuración electrónica

Principio de “Aufbau” Las capas deben llenarse empezando con la de menor energía que esté disponible respetando el principio de exclusión de Pauli. Una capa se llena antes de empezar a llenar una siguiente.

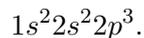
Regla de Madelung El orden de los niveles de energía va de el valor menor de $n + l$ al mayor; cuando dos capas tienen el mismo valor $n + l$, la capa con n más pequeño se llena primero.

La Regla de Madelung puede ser representada gráficamente con el siguiente diagrama:

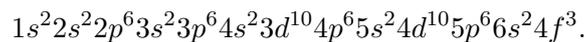


A pesar de que la gran mayoría de los elementos cumplen con esta regla, existen unos cuantos que son la excepción. Un ejemplo de esto es el cobre en el que la capa $3d$ se llena antes que la $4s$ cuya configuración electrónica resulta $[\text{Cu}] = [\text{Ar}]4s^13d^{10}$.

Ejemplos El nitrógeno tiene número atómico 7 y siguiendo la regla de Madelung, su configuración electrónica toma la forma



Por otro lado, el praseodimio (Pr), con número atómico 59 tiene la configuración



$m_S \backslash m_L$	-2	-1	0	+1	+2
+1		↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑	
0	↑↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↓ ↑
-1		↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓	

Figura 4: Tabla para encontrar los símbolos de término posibles. Cada rectángulo contiene 3 espacios correspondiente a los valores $m_l = -1, 0, +1$ que puede tener cada electrón. Las flechas arriba y abajo representan los valores $m_s = -1/2, +1/2$. En esta tabla analizamos como las proyecciones de espín m_s y momento angular m_l de cada electrón pueden combinarse para obtener las proyecciones posibles de espín y momento angular totales m_S y m_L . La fila de $m_S = 0$ fue dividida en varios renglones pues en este caso existen varias configuraciones que resultan en los valores m_S y m_L correspondientes.

Reglas de Hund

Como vimos en el caso del helio, la configuración electrónica no refleja en realidad cuáles son los valores energéticos posibles. Para esto usamos los símbolos de término. Para determinar el término espectroscópico correspondiente al estado base de un elemento podemos hacer uso de las reglas empíricas de Hund:

- I Los símbolos de término de menor energía son aquellos en los que el espín es máximo.
- II Para los símbolos de espín máximo, los de menor energía son aquellos donde el momento angular orbital total es máximo.
- III Dados los valores S y L de un término espectroscópico, cuando la capa externa se encuentra a mitad de llenar o menos, el nivel con menor momento angular total J tiene menor energía. Si la capa externa está a más de medio llenar, el nivel de energía con mayor J es el de menor energía.

Estas reglas únicamente son válidas para encontrar el término de menor energía para la configuración del estado base cuando sólo existe una única capa incompleta.

Para poder aplicar estas reglas, es necesario primero obtener los posibles símbolos de término correspondientes a una configuración dada. Para hacer esto procederemos con un ejemplo correspondiente al carbono que tiene una configuración electrónica

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

Dado que en las capas cerradas el espín y momento angular totales se cancelan, para conocer el momento angular de el carbono es sólo necesario considerar la configuración electrónica de los electrones externos $2p^2$. Debido a que tenemos dos electrones para los que $l = 1$ y $s = 1/2$, ingenuamente podemos pensar que los estados posibles resultantes de este sistema compuesto son los que tienen espín total $S = 0, 1$ y momento angular total $L = 0, 1, 2$. Sin embargo, al analizar más cuidadosamente usando la tabla de la Figura 4.2 vemos, por ejemplo, que no es posible obtener la combinación $m_L = 2, m_S = 1$ sin violar el principio de exclusión de Pauli. La tabla obtenida puede descomponerse en tres tablas con las siguientes formas

$$\begin{array}{cccccccc} & & & & & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & + & 1 & 1 & 1 & + & 1 & . \\ & & & & & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

La primera corresponde a los valores $S = 0, L = 2$, la segunda $L = 1, S = 1$ y la tercera $S = 0, L = 0$. De este modo obtenemos que los símbolos de término posibles son

$${}^1D_2 \quad {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0 \quad {}^0S.$$

Es importante notar que el método basado en la tabla de la Figura 4.2 nos permite conocer los estados $|l_1, m_{l1}, m_{s1}, l_2, m_{l2}, m_{s2}\rangle$ que conformarán a un estado particular $|L, S, m_L, m_S\rangle$. Sin embargo, esto no nos dice nada acerca de cuál será la combinación lineal específica necesaria.

Ahora, haciendo uso de las reglas de Hund podemos encontrar cuál de estos símbolos de término corresponden al estado base. De acuerdo con la regla I, encontramos que los símbolos ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ son los de menor energía. En este caso la regla II no nos ayuda a distinguir cuál de estos es el estado base pues ésta regla únicamente involucra el valor de L el cual es igual para los tres símbolos en este caso. Sin embargo, usando la regla III encontramos que el término espectroscópico del estado base de carbono debe ser 3P_0 .

Atajo Es posible obtener el término del estado base sin necesidad de realizar todo el proceso de escribir la tabla de la Figura 4.2. Lo que tenemos que hacer (ver Figura 4.2) es acomodar dos flechas dentro de los tres posibles orbitales correspondientes a $m_l = -1, 0, +1$ de tal manera que primero encontramos las configuraciones de flechitas que maximizan m_S y de esas escogemos la que maximice m_L . En este caso obtenemos que $m_S = 1$ y $m_L = 1$. Considerando que esto corresponde a estados con $L = 1, S = 1$ (ojo, esto no siempre se puede hacer, esta asociación se justifica al usar el método de la tabla completa antes descrito) obtenemos los tres posibles símbolos ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$. Aplicando la regla III de Hund obtenemos directamente 3P_0 .

5. Interacción de átomos con campos estáticos

5.1. Efecto Zeeman

En este apartado estudiaremos el efecto de campos magnéticos sobre los niveles energéticos del átomo. Este campo interacciona con los distintos momentos magnéticos presentes

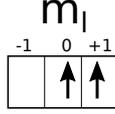


Figura 5: Método rápido para encontrar el término espectroscópico para el estado base.

en el átomo. Por simplicidad, nos limitaremos a estudiar átomos con un único electrón de valencia donde los momentos magnéticos relevantes son el asociado al momento angular orbital $\hat{\mu}_L = \frac{e}{2m_e}\hat{\mathbf{L}}$, el resultante del espín $\hat{\mu}_S = \frac{g_S e}{2m_e}\hat{\mathbf{S}}$ y el del núcleo $\hat{\mu}_I = \frac{eg_I}{2M_n}\hat{\mathbf{I}}$. Para un campo magnético $\mathbf{B} = \mathbf{e}_z B$, el término de interacción en el Hamiltoniano tiene la forma

$$\begin{aligned}\hat{W}_Z &= -\mathbf{B} \cdot (\hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S + \hat{\mu}_I) \\ &= \omega_0 (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \omega_n \hat{I}_z,\end{aligned}$$

donde tomamos en cuenta que $g_S \approx 2$ y definimos las frecuencias de Larmor correspondientes $\omega_0 = -\frac{e}{2m_e}B$ y $\omega_n = \frac{eg_I}{2M_n}B$.

La perturbación total al Hamiltoniano de estructura fina tiene la forma

$$\hat{W}_{HFZ} = \mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}} + \omega_0 (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \omega_n \hat{I}_z$$

Debido a que $\omega_0 \gg \omega_n$ podemos despreciar el término proporcional a \hat{I}_z . Además, comenzaremos por considerar el efecto del campo magnético en los estados hiperfinos del átomo con $l = 0$ por lo que la perturbación a estudiar se reduce a

$$\hat{W}_{HFZ} = \mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + 2\omega_0 \hat{S}_z.$$

Al variar B podemos modificar la magnitud del término de Zeeman $2\omega_0 \hat{S}_z$. De este modo podemos considerar tres casos importantes

- I $\hbar\omega_0 \ll \mathcal{A}\hbar^2$: campo débil.
- II $\hbar\omega_0 \approx \mathcal{A}\hbar^2$: campo intermedio.
- III $\hbar\omega_0 \gg \mathcal{A}\hbar^2$: campo fuerte.

Los casos I y III pueden ser tratados con teoría de perturbaciones. En el primero $2\omega_0 \hat{S}_z$ actúa como una perturbación sobre $\mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ mientras que en el caso III ocurre lo converso. El caso II no puede ser tratado con teoría de perturbaciones y es necesario hacer una diagonalización completa. Sin embargo, será ilustrativo aplicar teoría de perturbaciones a los casos extremos y comprar el resultado con la solución exacta obtenida mediante diagonalización.

Efecto Zeeman para campo débil

Comenzaremos por analizar el caso de Hidrógeno para el cual, $I = 1/2$ y $S = 1/2$. Recordemos que en ausencia de campo magnético la estructura hiperfina puede ser calculada fácilmente en la base $|S, I, F, m_F\rangle = |F, m_F\rangle$ donde el operador

$$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2)$$

es diagonal. Obtenemos que los estados hiperfinos para el estado base corresponden a $F = 0$ y $F = 1$. Éstos tienen una diferencia de energía de $-3\mathcal{A}/4$ y $\mathcal{A}/4$ con respecto al nivel base de la estructura fina.

En este caso tratamos al campo magnético como perturbación por lo que debemos evaluar

$$\langle F, m_F | \hat{S}_z | F, m_F \rangle.$$

Para esto, debemos escribir a $|F, m_F\rangle$ en la base $|m_s, m_I\rangle$ debido a que en esta última si sabemos evaluar el efecto de \hat{S}_z .

$$\begin{aligned}\hat{S}_z |0, 0\rangle &= \hat{S}_z (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2} = \frac{\hbar}{2} |1, 0\rangle \\ \hat{S}_z |1, -1\rangle &= \hat{S}_z |\downarrow\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |1, -1\rangle \\ \hat{S}_z |1, 0\rangle &= \hat{S}_z (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2} = \frac{\hbar}{2} |0, 0\rangle \\ \hat{S}_z |1, 1\rangle &= \hat{S}_z |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 1\rangle\end{aligned}$$

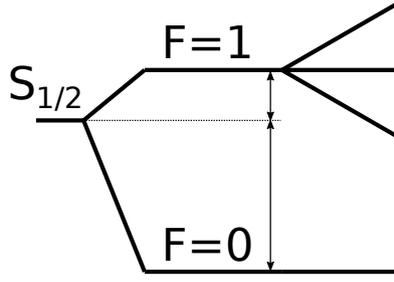
En este caso obtenemos que

$$\langle F, m_F | 2\omega_0 \hat{S}_z | F, m_F \rangle = \hbar\omega_0 m_F$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned}E_{F=0} &= -\frac{3\mathcal{A}}{4} \\ E_{F=1} &= \frac{\mathcal{A}}{4} + \hbar\omega_0 m_F\end{aligned}$$

Estrictamente, como los valores de $\langle F = 1, m_F | \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | F = 1, m_F \rangle$ son todos iguales para $m_F = -1, 0, +1$ deberíamos usar teoría de perturbaciones no degenerada. Sin embargo, al momento escribir la matriz que deberíamos diagonalizar para encontrar los eigenvectores adecuados para tratar este problema, encontraríamos que es diagonal desde un principio en esta base.



Efecto Zeeman para campo fuerte

Para estudiar el efecto Zeeman en campo fuerte primero debemos encontrar una base donde el operador $2\omega_0\hat{S}_z$ es diagonal. Sin embargo, ya conocemos la respuesta pues

$$2\omega_0\hat{S}_z|m_S, m_I\rangle = 2\hbar\omega_0 m_S|m_S, m_I\rangle.$$

Ahora es necesario evaluar la corrección a la energía como consecuencia de $\mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$. Es decir, debemos calcular

$$\langle m_S, m_I|\mathcal{A}\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}|m_S, m_I\rangle.$$

Para esto podemos reescribir $\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ usando

$$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{I}_z\hat{S}_z + \frac{1}{2}(\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+).$$

Sin embargo, notemos que

$$\langle m_S, m_I|\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+|m_S, m_I\rangle = 0,$$

por lo que

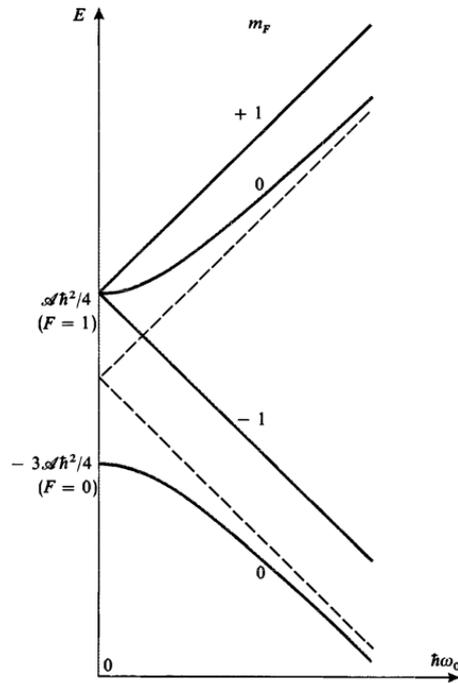
$$E_{m_S, m_I} = 2\hbar\omega_0 m_S + \mathcal{A}m_I m_S.$$

Notemos que en este caso no recuperamos el valor correcto de los niveles de energía cuando $B = 0$.

Efecto Zeeman para campo intermedio

Previamente obtuvimos el efecto de aplicar \hat{S}_z en los kets $|F, m_F\rangle$. De este modo podemos encontrar la representación matricial de $2\hbar\omega_0\hat{S}_z$. Además, la representación matricial de $\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ se obtiene fácilmente en esta base. Escribiendo el Hamiltoniano de interacción completo en la base ordenada como $|1, +1\rangle$, $|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ y $|0, 0\rangle$ obtenemos

$$\hat{W}_{HFZ} = \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} & \hbar\omega_0 \\ 0 & 0 & \hbar\omega_0 & -\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} \end{pmatrix}$$



Podemos ver esta matriz como dos sub-matrices diagonales de 1×1 y una matriz de 2×2 que aún debemos diagonalizar. Sin embargo, podemos diagonalizar esta sub-matriz encontrando las raíces del siguiente polinomio característico

$$\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - E\right) \left(-\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} - E\right) - \hbar^2\omega_0^2 = 0$$

Las raíces son

$$E = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2\omega_0^2}.$$

5.2. Campo eléctrico estático

El efecto Stark es el cambio de los niveles energéticos atómicos debido a la presencia de un campo eléctrico. Gracias este y otro trabajo, Johannes Stark ganó el premio Nobel en 1919. Posteriormente durante el régimen nazi, tuvo ambiciones de convertirse el líder del movimiento de *Deutsche Physik* en contra de la “Física Judía” de Albert Einstein y Werner Heisenberg (quien no era judío). Sostenía que las posiciones científicas en Alemania sólo deberían ser ocupadas por alemanes de sangre pura. A pesar de esto, este efecto aún mantiene este nombre.

El Hamiltoniano de interacción toma la forma

$$\hat{W}_s = -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E},$$

donde \mathcal{E} es el campo eléctrico y $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ el momento dipolar eléctrico del electrón. Antes de comenzar a utilizar teoría de perturbaciones nos conviene estudiar las propiedades del operador dipolar eléctrico.

Paridad y el operador dipolar

Usando un argumento simple de paridad podemos obtener más información acerca del operador dipolar. El operador de paridad $\hat{\Pi}$ invierte el signo del operador de posición, y por lo tanto, lo podemos definir por la transformación $\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}^\dagger = -\hat{\mathbf{r}}$. Es útil notar que $\hat{\Pi}$ es hermitiano, unitario e igual a su inverso. Al aplicar $\hat{\Pi}$ del lado derecho obtenemos $\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}} = -\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}$, es decir que el anticonmutador de $\hat{\Pi}$ y $\hat{\mathbf{r}}$ es cero

$$\{\hat{\Pi}, \hat{\mathbf{r}}\} = 0,$$

y por lo tanto los elementos de matriz también son cero

$$\langle a|\{\hat{\Pi}, \hat{\mathbf{r}}\}|b\rangle = 0.$$

Por otro lado, notemos que $\hat{\Pi}$ conmuta con el Hamiltoniano atómico $\hat{H} = \hat{p}^2/2m - Ze^2/4\pi\epsilon_0|\hat{r}|$ por lo que los eigenestados de \hat{H} también son eigenestados de $\hat{\Pi}$. Ahora, si consideramos dos eigenestados de \hat{H} denotados por $|n\rangle$ y $|n'\rangle$ tenemos que

$$\langle n|\{\hat{\Pi}, \hat{\mathbf{r}}\}|n'\rangle = \langle n|\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}|n'\rangle = (\pi_n + \pi_{n'})\langle n|\hat{\mathbf{r}}|n'\rangle,$$

con π_n y $\pi_{n'}$ los respectivos eigenvalores. Sin embargo, $\hat{\Pi}^2 = 1$ por lo que los posibles eigenvalores son ± 1 , correspondiendo a paridad par (+) e impar (-). Juntando las ecuaciones anteriores obtenemos que

$$(\pi_n + \pi_{n'})\langle n|\hat{\mathbf{r}}|n'\rangle = 0.$$

Por lo tanto, si $(\pi_n + \pi_{n'}) \neq 0$ entonces $\langle n|\hat{\mathbf{r}}|n'\rangle = 0$. Esto significa que los elementos de matriz del operador dipolar eléctrico para estados de la misma paridad es cero.

Efecto Stark cuadrático

El cambio en la energía del estado atómico $|\alpha\rangle$, donde α representa los números cuánticos atómicos n, l, m_l , está dado hasta segundo orden en teoría de perturbaciones por

$$\Delta E_\alpha = \langle \alpha|\hat{W}_S|\alpha\rangle + \sum_j \frac{|\langle \alpha|\hat{W}_S|\beta_j\rangle|^2}{E_\alpha - E_{\beta_j}},$$

aquí, $|\beta_j\rangle$ son todos los demás estados.

Recordando la discusión sobre la paridad del operador dipolar, notamos que la corrección a primer orden es cero y será necesario tomar en cuenta la de segundo orden.

De este modo obtenemos

$$\Delta E_\alpha = e^2\mathcal{E}^2 \sum_j \frac{|\langle \alpha|\hat{\mathbf{r}}|\beta_j\rangle|^2}{E_\alpha - E_{\beta_j}} = \frac{A}{2}\mathcal{E}^2.$$

El coeficiente A es conocido como la polarizabilidad.

A pesar de que la corrección de primer orden a la energía se anula, podemos obtener la corrección de primer orden del eigenvector obteniendo

$$|\psi\rangle = |\alpha\rangle - e\mathcal{E} \cdot \sum_j \frac{\langle\alpha|\hat{\mathbf{r}}|\beta_j\rangle}{E_\alpha - E_{\beta_j}} |\beta_j\rangle.$$

Al aumentar \mathcal{E} el estado $|\alpha\rangle$ se mezcla con cada vez más de los demás estados. Clásicamente esperaríamos que al aplicar un campo

Efecto Stark lineal

El tratamiento de la sección anterior sólo es válido cuando los estados de paridad distinta son no degenerados. Esto se cumple para todos los alcalinos para estados de $l < 3$, sin embargo, un caso importante donde no es el caso es en el átomo de hidrógeno. Recordemos que para hidrógeno, considerando únicamente la estructura principal, todos los estados correspondientes a un valor de n son degenerados. Además, si consideramos la estructura fina, aún tenemos que los niveles de energía sólo dependen de n y j por lo que aún en ese caso tenemos estados de paridad opuesta que son degenerados.

6. Interacción de átomos con ondas electromagnéticas

La interacción entre átomos y ondas electromagnéticas está determinada la interacción del momento dipolar eléctrico $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ de los electrones con el campo eléctrico \mathcal{E} y la de su momento magnético μ con el campo magnético \mathbf{B} . Sin embargo, se puede mostrar que la energía de interacción magnética es un factor α más pequeña que la energía de interacción eléctrica por lo que en esta sección únicamente consideraremos la interacción eléctrica. Además, supondremos que la longitud de onda en cuestión es mucho mayor que el tamaño del átomo, lo que nos permite utilizar la aproximación dipolar e ignorar los momentos multipolares de mayor orden. La interacción debido al momento cuadrupolar eléctrico es del mismo orden de magnitud que la interacción dipolar magnética que ignoraremos. De este modo, el Hamiltoniano de interacción con una onda monocromática a estudiar tiene la forma

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathcal{E}(t) = \hat{\mathbf{d}} \cdot \check{\epsilon}\mathcal{E}_0 \cos(\omega t),$$

donde $\check{\epsilon}$ es un vector unitario que determina la polarización y \mathcal{E}_0 es la amplitud del campo.

6.1. Reglas de selección

Veremos más adelante que si tenemos dos estados hidrogenoides $|1\rangle = |n_1, l_1, m_1\rangle$ y $|2\rangle = |n_2, l_2, m_2\rangle$, la tasa de transición entre estos estados es proporcional al elemento de matriz

$$|\langle 1|\hat{\mathbf{d}} \cdot \check{\epsilon}\mathcal{E}_0|2\rangle|^2 = e^2\mathcal{E}_0^2 |\langle 1|\hat{\mathbf{r}} \cdot \check{\epsilon}|2\rangle|^2.$$

El problema entonces se reduce a calcular $\langle 1|\hat{\mathbf{r}} \cdot \check{\epsilon}|2\rangle$ lo cual podemos separar en el producto de una integral angular \mathcal{I}_{ang} y una integral radial D_{12} . La integral radial tiene la forma

$$D_{12} = \int_0^\infty R_{n_2 l_2}(r) r R_{n_1 l_1}(r) r^2 dr.$$

La integral angular es

$$\mathcal{I}_{\text{ang}} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_2}^{m_2*}(\theta, \phi) \hat{\mathbf{r}} \cdot \check{\epsilon} Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi.$$

En general, la integral radial tendrá un valor distinto de cero a pesar de que puede ser pequeña para el caso de que las funciones de onda involucradas tengan poco traslape; esto ocurre cuando la diferencia entre n_1 y n_2 es grande. Por otro lado, la integral angular es cero en la mayoría de los casos a menos que se satisfagan ciertas condiciones las cuales llamamos reglas de selección. Estas reglas determinan son relaciones que deben cumplir l_1, l_2, m_1 y m_2 para que una transición dipolar eléctrica sea permitida entre estos estados.

Para encontrar las reglas de selección es más natural escribir el vector de polarización usando la llamada base esférica, que no es lo mismo que coordenadas esféricas. Si $\check{\mathbf{e}}_x, \check{\mathbf{e}}_y$ y $\check{\mathbf{e}}_z$ son los vectores canónicos en la base cartesiana, la base esférica está dada por

$$\begin{aligned} \check{\mathbf{e}}_{-1} &= +\frac{1}{\sqrt{2}}(\check{\mathbf{e}}_x - i\check{\mathbf{e}}_y), \\ \check{\mathbf{e}}_0 &= \check{\mathbf{e}}_z, \\ \check{\mathbf{e}}_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\check{\mathbf{e}}_x + i\check{\mathbf{e}}_y). \end{aligned}$$

Para una onda que se propaga en la dirección \mathbf{e}_z , vectores $\mathbf{e}_{\pm 1}$ representan las polarizaciones circular izquierda y derecha. El vector \mathbf{e}_0 representa una polarización lineal para una onda que se propaga sobre el plano XY . La ventaja de utilizar esta base es que podemos escribir las componentes del vector de de posición en esta base como

$$r_q = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^q(\theta, \phi).$$

Es interesante estudiar los casos particulares cuando $\check{\epsilon} = \check{\mathbf{e}}_0, \check{\mathbf{e}}_{\pm 1}$.

Transiciones π

A las transiciones que ocurren cuando la polarización es $\check{\epsilon} = \check{\mathbf{e}}_0$ se les llama transiciones π . En este caso, la integral angular toma la forma

$$\mathcal{I}_{\text{ang}}^\pi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_2}^{m_2*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi.$$

Este sistema tiene simetría cilíndrica por lo que la integral debería tener el mismo lugar si rotamos respecto al eje z por un ángulo ϕ_0 . Debido a que los armónicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ tienen una dependencia en ϕ de la forma $e^{im\phi}$ tenemos que

$$\mathcal{I}_{\text{ang}}^\pi = e^{i(m_1 - m_2)\phi_0} \mathcal{I}_{\text{ang}}^\pi.$$

Esta ecuación se satisface siempre y cuando $\Delta m = 0$ o cuando $\mathcal{I}_{\text{ang}}^\pi = 0$.

Transiciones σ

Las transiciones resultantes de un campo oscilando con polarización $\check{\epsilon} = \check{\epsilon}_{\pm}$ se les llama transiciones σ . En este caso la integral toma la forma

$$\mathcal{I}_{\text{ang}}^{\sigma\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l_2}^{m_2*}(\theta, \phi) \sin\theta e^{\pm i\phi} Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi.$$

Usando el mismo argumento de simetría encontramos que $\Delta m = \pm 1$ para transiciones de tipo $\sigma\pm$.

Integrando respecto a θ

Para calcular la integral respecto a θ consideremos que podemos escribir

$$Y_1^q Y_{l_1}^{m_1} = A Y_{l_1+1}^{m_1+q} + B Y_{l_1-1}^{m_1+q}$$

Así, la integral angular toma la forma

$$\mathcal{I}_{\text{ang}} = A \delta_{l_2, l_1+1} \delta_{m_2, m_1+q} + B \delta_{l_2, l_1-1} \delta_{m_2, m_1+q}.$$

De este modo obtenemos la regla de selección obtenida previamente $\Delta m = 0, \pm 1$. Además obtenemos la regla de selección $\Delta l = \pm 1$. Estas reglas pueden ser interpretadas como una consecuencia de la conservación de momento angular. Por otro lado, el hecho de que las transiciones con $\Delta l = 0$ están prohibidas lo podemos asociar con el argumento de paridad discutido previamente.

6.2. Átomo de dos niveles

En esta sección haremos una simplificación de la estructura atómica para estudiar la interacción de átomos con luz. Consideraremos que el átomo consiste únicamente de dos niveles y no una infinidad. Al final de esta sección quedará claro en qué casos esta aproximación es válida.

Coefficientes A y B de Einstein

En 1917 Albert Einstein propuso los siguientes mecanismos presentes en la interacción con átomos. Einstein formuló esta teoría cuando la mecánica cuántica estaba aún en gestación. Sin embargo, las ideas presentes en su tratamiento siguen teniendo su lugar para explicar este comportamiento.

Einstein propuso tres mecanismos de interacción con fotones resonantes (su energía corresponde a la diferencia de energía entre los niveles):

- Absorción: un átomo absorbe un fotón y su estado cambia del estado base a un estado excitado.
- Emisión espontánea: Un átomo en un estado excitado decae al estado base emitiendo un fotón.

- Emisión estimulada: Un átomo inicialmente excitado se encuentra en la presencia de n fotones. En un evento de emisión estimulada el átomo pasa al estado base emitiendo un fotón con las mismas propiedades que los n fotones presentes.

Consideremos ahora un conjunto de átomos de dos niveles interactuando con luz de esta manera. Sean N_1 y N_2 la densidad numérica de átomos en los estados 1 y 2. Entonces, las ecuaciones de Einstein para el estado excitado es

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - B_{21}\rho(\omega)N_2 + B_{12}\rho(\omega)N_1,$$

aquí, $\rho(\omega)$ es la densidad de energía del campo electromagnético en el intervalo de frecuencia ω y $\omega + d\omega$. El primer término corresponde a emisión espontánea, el segundo corresponde a emisión estimulada y el tercero a emisión absorción. Por consistencia, $N_1 + N_2 = N$ debe ser constante por lo que $\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}$.

Notemos primero que en ausencia de campo electromagnético ($\rho(\omega) = 0$), si comenzamos con átomos en el estado excitado tenemos una evolución temporal de la forma

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-A_{21}t).$$

Podemos encontrar fácilmente la solución estacionaria al considerar $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$. En este caso

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{\frac{A_{21}}{B_{12}\rho(\omega)} + \frac{B_{21}}{B_{12}}}.$$

Einstein ideó un ingenioso argumento para encontrar las relaciones entre los distintos coeficientes. Si colocamos nuestro conjunto de átomos en una región de radiación de cuerpo negro tendríamos que la densidad de radiación $\rho(\omega)$ esta dada por la Ley de distribución de Planck:

$$\rho(\omega) = \frac{8\pi\hbar}{\lambda^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}.$$

Por otro lado, de acuerdo a la estadística de Boltzmann la razón entre las poblaciones está dada por

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp(\hbar\omega/k_B T) = \frac{1}{\frac{A_{21}}{B_{12}\rho(\omega)} + \frac{B_{21}}{B_{12}}},$$

donde g_1 y g_2 toman en cuenta la degeneración de los estados; si consideramos sólo un estado base y uno excitado entonces $g_1 = g_2 = 1$. Despejando $\rho(\omega)$ obtenemos

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\left(\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2} \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\right)}$$

Como esta debe ser equivalente a la distribución de Planck podemos identificar las siguientes relaciones

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi\hbar}{\lambda^3}, \quad B_{12}g_1 = B_{21}g_2.$$

Para $g_1 = g_2 = 1$ tenemos que $B_{21} = B_{12}$. En este caso

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{\frac{8\pi h}{\lambda^3 \rho(\omega)} + 1},$$

y notamos que $N_2/N_1 < 1$. En el límite $\rho(\omega) \rightarrow \infty$, tenemos $N_1 = N_2$.

Podemos refinar este modelo considerando que los fotones pueden ser emitidos o absorbidos con una distribución de frecuencias. Para esto definimos una función de forma $s(\omega)$ que cumple $\int_0^\infty s(\omega) d\omega = 1$. Con esta consideración, la ecuación de tasa de Einstein toma la forma

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - B_{21}N_2 \int_0^\infty \rho(\omega)s(\omega)d\omega + B_{12}N_1 \int_0^\infty \rho(\omega)s(\omega)d\omega,$$

Luz de banda ancha El caso de luz de banda ancha ocurre cuando la distribución $\rho(\omega)$ es mucho mas ancha que $s(\omega)$. En este caso podemos considerar $\rho(\omega)$ constante en la integral y obtener

$$\int_0^\infty \rho(\omega)s(\omega)d\omega \approx \rho(\omega_0) \int_0^\infty s(\omega)d\omega = \rho(\omega_0).$$

En este caso obtenemos el caso inicial.

Luz monocromática En el caso converso, cuando $s(\omega)$ es mucho mas ancha que $\rho(\omega)$ podemos considerar

$$\int_0^\infty \rho(\omega)s(\omega)d\omega \approx s(\omega_{\text{campo}}) \int_0^\infty \rho(\omega)d\omega.$$

La integral del lado derecho es la densidad de energía total sumada sobre todas las frecuencias. Denotemos esto por ρ . En este caso la ecuación de Einstein toma la forma

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - B_{21}N_2 s(\omega_{\text{campo}})\rho + B_{12}N_1 s(\omega_{\text{campo}})\rho.$$

La densidad de energía total está relacionada con la intensidad a través de $\rho = I/c$ por lo que podemos escribir

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - \frac{\sigma(\omega)I}{\hbar\omega} [N_2 - N_1],$$

para esto hemos definido la sección eficaz de absorción

$$\sigma(\omega) = A_{21} \frac{\lambda^2}{4} s(\omega).$$

La sección eficaz tiene unidades de área y está definida de tal modo que $\sigma(\omega)I$ es la potencia absorbida por un átomo al ser irradiado por un haz con intensidad I (en el régimen de baja excitación, lejos de efectos de saturación).

Como resultado de la discusión anterior, podemos afirmar que la tasa por unidad de volumen a la que los átomos son excitados por la luz esta dada por

$$-\frac{\sigma(\omega)I}{\hbar\omega} [N_2 - N_1]. \quad (13)$$

Por otro lado, el coeficiente de absorción está definido en la ley de Beer-Lambert a través de

$$\frac{dI}{dz} = -a(\omega)I(z).$$

Multiplicando la ecuación 13 por $\hbar\omega$ obtenemos la tasa de absorción de energía por unidad de volumen o lo que es lo mismo, la tasa de absorción de intensidad por unidad de longitud. De este modo podemos hacer la identificación con el coeficiente de absorción para obtener

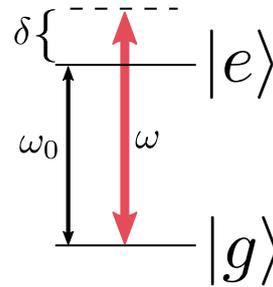
$$a(\omega) = -\sigma(\omega) [N_2 - N_1].$$

Obteniendo $N_2 - N_1$ de la solución estacionaria obtenemos

$$a(\omega) = \frac{\sigma(\omega)N}{1 + 2\frac{\sigma(\omega)I}{\hbar\omega A_{21}}}.$$

Para intensidades pequeñas, el coeficiente de absorción es $\sigma(\omega)N$ mientras que al aumentar I la absorción disminuye. Este modelo contradice la expectativa resultante de modelos clásicos donde la absorción es constante.

Átomo cuántico y luz clásica: evolución coherente.



Ahora estudiaremos a detalle el comportamiento de el átomo de dos niveles de acuerdo a la ecuación de Schrödinger. Para esto consideraremos dos estados posibles para el átomo: un estado base $|g\rangle$ y uno excitado $|e\rangle$ con energía $\hbar\omega_0$ por arriba de la del estado base. Usando estos kets podemos escribir el Hamiltoniano atómico como

$$\hat{H}_A = \hbar\omega_0 |e\rangle \langle e|.$$

El Hamiltoniano de interacción es el antes mencionado

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathcal{E}(t).$$

Nos será útil expresar el operador dipolar en términos de $|g\rangle$ y $|e\rangle$. Para esto, aplicamos la identidad de la forma $|e\rangle\langle e| + |g\rangle\langle g| = \mathbf{1}$ a ambos lados del operador dipolar $\hat{\mathbf{d}}$ obteniendo

$$\hat{\mathbf{d}} = \langle e|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle |e\rangle\langle e| + \langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle |g\rangle\langle e| + \langle e|\hat{\mathbf{d}}|g\rangle |e\rangle\langle g| + \langle g|\hat{\mathbf{d}}|g\rangle |g\rangle\langle g|.$$

Por otro lado, al analizar la paridad del operador dipolar encontramos que los elementos de matriz $\langle a|\hat{\mathbf{d}}|b\rangle$ de este operador sólo son distintos de cero si los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$ tienen paridad opuesta. Por lo tanto, $\langle e|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle = \langle g|\hat{\mathbf{d}}|g\rangle = 0$ y podemos escribir al operador dipolar como

$$\hat{\mathbf{d}} = \langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle (\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger),$$

donde $\hat{\sigma} = |g\rangle\langle e|$.

El Hamiltoniano total que consideraremos será

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_{\text{int}} = \hbar\omega_0 |e\rangle\langle e| - \langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle \cdot \mathbf{E} (\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger).$$

Aproximación de onda rotante Si escribimos el campo eléctrico como

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \epsilon \frac{\mathcal{E}_0}{2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \\ &= \mathcal{E}^{(+)}(t) + \mathcal{E}^{(-)}(t). \end{aligned}$$

y el operador dipolar

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{d}} &= \langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle (\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger), \\ &= \hat{\mathbf{d}}^{(+)} + \hat{\mathbf{d}}^{(-)}, \end{aligned}$$

el Hamiltoniano de interacción toma la forma

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{d}}^{(+)}\mathcal{E}^{(+)}(t) - \hat{\mathbf{d}}^{(-)}\mathcal{E}^{(-)}(t) - \hat{\mathbf{d}}^{(+)}\mathcal{E}^{(-)}(t) - \hat{\mathbf{d}}^{(-)}\mathcal{E}^{(+)}(t).$$

Por otro lado, si consideramos únicamente \hat{H}_A y calculamos el valor esperado de $\hat{\sigma}$ y $\hat{\sigma}^\dagger$ encontraremos algo proporcional a $e^{-i\omega_0 t}$ y $e^{i\omega_0 t}$ respectivamente. Tomando en cuenta además la dependencia temporal de el campo eléctrico notamos que los primeros dos términos oscilan con una frecuencia $\omega + \omega_0$ mientras que los segundos oscilan con una frecuencia $\omega - \omega_0$. Consideraremos que $\omega \sim \omega_0$ y definimos la diferencia de frecuencias

$$\delta = \omega - \omega_0.$$

La aproximación de onda rotante consiste en prestar atención a la dinámica lenta e ignorar los términos que oscilan con frecuencia $\omega + \omega_0$ pues estos se promedian a cero para tiempos típicos de observación. En una situación realista $\omega + \omega_0$ es de varios cientos de THz mientras que los mejores detectores existentes reaccionan a frecuencias de unos cuantos GHz. De este modo, el Hamiltoniano de interacción que consideraremos es

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{d}}^{(+)}\mathcal{E}^{(-)}(t) - \hat{\mathbf{d}}^{(-)}\mathcal{E}^{(+)}(t).$$

Si tratáramos al campo eléctrico como un campo cuántico, el primer término de este Hamiltoniano correspondería a emisión de un fotón y deexcitación del átomo mientras que el segundo es el proceso inverso de absorción de un fotón y excitación del átomo.

Frecuencia de Rabi Un parámetro importante para describir la dinámica del átomo es la *frecuencia de Rabi*. Para motivar su definición podemos masajear el Hamiltoniano de interacción y reescribirlo de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{int}} &= -\langle g|\check{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{d}}|e\rangle \left(\mathcal{E}_0^{(+)} \hat{\sigma} e^{i\omega t} + \mathcal{E}_0^{(-)} \hat{\sigma}^\dagger e^{-i\omega t} \right) \\ &= \frac{\hbar\Omega}{2} \left(\hat{\sigma} e^{i\omega t} + \hat{\sigma}^\dagger e^{-i\omega t} \right).\end{aligned}$$

Aquí, hemos definido la frecuencia de Rabi Ω que cuantifica la amplitud del campo eléctrico y está dada por

$$\Omega = -\frac{2\langle g|\check{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{d}}|e\rangle \mathcal{E}_0^{(+)}}{\hbar} = -\frac{\langle g|\check{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{d}}|e\rangle \mathcal{E}_0}{\hbar}.$$

Marco de referencia rotante Para deshacernos de la dependencia temporal podemos cambiarnos a un sistema de coordenadas para el espacio de Hilbert que sea rotante con frecuencia ω . Para este propósito definimos la transformación unitaria

$$\hat{U} = \exp(i\omega t |e\rangle \langle e|).$$

Este operador lineal unitario transforma kets $|\psi\rangle$ a kets del marco de referencia rotante $|\tilde{\psi}\rangle$ por medio de $|\tilde{\psi}\rangle = \hat{U} |\psi\rangle$ o bien $|\psi\rangle = \hat{U}^\dagger |\tilde{\psi}\rangle$. El ket rotante debería también de satisfacer la ecuación de Schrödinger para cierto Hamiltoniano. Podemos encontrar el Hamiltoniano del ket rotante partiendo de la ecuación de Schrödinger original

$$\begin{aligned}i\hbar\partial_t |\psi\rangle &= \hat{H} |\psi\rangle \\ i\hbar\partial_t (\hat{U}^\dagger |\tilde{\psi}\rangle) &= \hat{H} \hat{U}^\dagger |\tilde{\psi}\rangle\end{aligned}$$

Expandiendo la derivada temporal y notando que $0 = \partial_t(\hat{U}\hat{U}^\dagger) = (\partial_t\hat{U})\hat{U}^\dagger + \hat{U}(\partial_t\hat{U}^\dagger)$ reescribimos esta ecuación como

$$i\hbar\partial_t |\tilde{\psi}\rangle = \left[\hat{U} \hat{H} \hat{U}^\dagger + i\hbar(\partial_t\hat{U})\hat{U}^\dagger \right] |\tilde{\psi}\rangle,$$

por lo que el Hamiltoniano se transforma mediante la ecuación

$$\hat{\hat{H}} = \hat{U} \hat{H} \hat{U}^\dagger + i\hbar(\partial_t\hat{U})\hat{U}^\dagger$$

Finalmente con esta transformación el Hamiltoniano del problema resulta en

$$\hat{\hat{H}} = \hbar\delta |e\rangle \langle e| + \frac{\hbar\Omega}{2} (\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger),$$

cuya representación matricial en la base $|g\rangle, |\tilde{e}\rangle$ es

$$\hat{\hat{H}} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \Omega/2 \\ \Omega/2 & -\delta \end{pmatrix}.$$

Para un estado arbitrario de la forma $|\tilde{\psi}(t)\rangle = c_g(t)|g\rangle + \tilde{c}_e(t)|e\rangle$, que podemos escribir de forma matricial como

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_g(t) \\ \tilde{c}_e(t) \end{pmatrix},$$

la ecuación de Schrödinger resulta en

$$\begin{aligned} \dot{c}_g &= -i\frac{\Omega}{2}\tilde{c}_e \\ \dot{\tilde{c}}_e &= -i\frac{\Omega}{2}c_g - i\delta\tilde{c}_e. \end{aligned}$$

Nótese que no ponemos una tilde en c_g pues en el marco de referencia rotante $\tilde{c}_g = c_g$ mientras que $\tilde{c}_e = c_e e^{i\omega t}$.

Interacción resonante En el caso de resonancia exacta ($\delta = 0$), las ecuaciones acopladas se reducen a

$$\begin{aligned} \dot{c}_g &= -i\frac{\Omega}{2}\tilde{c}_e \\ \dot{\tilde{c}}_e &= -i\frac{\Omega}{2}c_g. \end{aligned}$$

Podemos desacoplarlas derivándolas y sustituyendo las ecuaciones originales. De este modo obtenemos las ecuaciones desacopladas

$$\begin{aligned} \ddot{c}_g &= -\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 c_g \\ \ddot{\tilde{c}}_e &= -\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 \tilde{c}_e. \end{aligned}$$

Éstas son las ecuaciones para un oscilador armónico cuya solución general, considerando las condiciones iniciales es

$$\begin{aligned} c_g(t) &= c_g(0) \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) - i\tilde{c}_e(0) \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \\ \tilde{c}_e(t) &= \tilde{c}_e(0) \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) - ic_g(0) \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right). \end{aligned}$$

Ejemplo: átomo inicialmente en estado base Consideremos el caso con $c_g(0) = 1$ y $\tilde{c}_e(0) = 0$. Esta condición inicial obedece la normalización $|c_g|^2 + |\tilde{c}_e|^2 = 1$. La solución es

$$\begin{aligned} c_g(t) &= \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \\ \tilde{c}_e(t) &= -i \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right). \end{aligned}$$

Las probabilidades correspondientes para el estado base y excitado son

$$P_g(t) = |c_g(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$$

$$P_e(t) = |\tilde{c}_e(t)|^2 = \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right) = \frac{1}{2}(1 - \cos \Omega t).$$

Las soluciones obtenidas son periódicas con periodo $T = 2\pi/\Omega$. Activando el campo eléctrico por un tiempo $T/2$, un átomo inicialmente en estado base terminará en el estado excitado con probabilidad 1. Por otro lado, un pulso con duración $T/4$ cambiará un átomo del estado base a un estado de superposición.

Estados vestidos Si calculamos los eigenvalores del hamiltoniano obtendremos

$$E_{\pm} = -\frac{\hbar\delta}{2} \pm \frac{\hbar\bar{\Omega}}{2},$$

donde $\bar{\Omega} = \sqrt{\Omega^2 + \delta^2}$. Los eigenvectores correspondientes a un sistema de dos dimensiones siempre pueden ser escritos como

$$|+\rangle = \sin \theta |g\rangle + \cos \theta |e\rangle$$

$$|-\rangle = \cos \theta |g\rangle - \sin \theta |e\rangle.$$

Para este caso

$$\tan 2\theta = -\frac{\Omega}{\delta}.$$

Los estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$ son conocidos como estados vestidos del átomo. Para $\Omega = 0$, si si graficamos los eigenvalores de los estados respecto a δ obtendremos dos rectas que se cruzan en $\delta = 0$. Por otro lado, si $\Omega > 0$ la degeneración se rompe y obtenemos un “cruce evitado” de los niveles de energía. Los cruces evitados ocurren comúnmente en mecánica cuántica y aquí tenemos un ejemplo prototípico de este fenómeno. Para el caso de $\delta \gg \Omega$ podemos identificar los estados vestidos con los estados originales $|e\rangle$ y $|g\rangle$. Sin embargo, cerca de resonancia los estados se mezclan y las energías cambian.

Átomo de dos niveles usando matriz de densidad: evolución incoherente

Ahora analizaremos el mismo problema representado al estado usando una matriz de densidad y en vez de usar un ket. Para una matriz densidad, la ecuación de evolución es

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho].$$

Cabe destacar que como $\tilde{c}_g = c_g$ y $\tilde{c}_e = c_e e^{i\omega t}$, únicamente los términos fuera de la diagonal van a diferir en el marco rotante de su contraparte en el marco no rotante. Con

esta definición obtenemos cuatro ecuaciones diferenciales correspondientes a cada una de las componentes de ρ . Las ecuaciones resultantes son

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{ee} &= \frac{i\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{ge} - \tilde{\rho}_{eg}) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ge} &= -\frac{i\Omega}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) + i\delta\tilde{\rho}_{ge} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{eg} &= \frac{i\Omega}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) - i\delta\tilde{\rho}_{eg} \\ \dot{\rho}_{gg} &= -\frac{i\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{ge} - \tilde{\rho}_{eg})\end{aligned}$$

La razón por la que usamos la matriz de densidad es que nos permite modelar procesos no unitarios. En particular podemos incluir el efecto del decaimiento. No justificaremos a detalle el origen de estos términos pues eso requiere un curso completo de óptica cuántica, sin embargo, discutiremos cada uno de ellos. Para $\delta = \Omega = 0$, los términos adicionales de decaimiento son

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{ee} &= -\Gamma\rho_{ee} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ge} &= -\gamma_{\perp}\tilde{\rho}_{ge} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{eg} &= -\gamma_{\perp}\tilde{\rho}_{eg} \\ \dot{\rho}_{gg} &= +\Gamma\rho_{gg}.\end{aligned}$$

La población del estado excitado ahora decae a una tasa Γ y la población del estado base aumenta correspondientemente. Estos términos tienen exactamente la forma de las ecuaciones de tasa de Einstein si hacemos la identificación de ρ_{ee} y ρ_g con N_e/N y N_g/N . De este modo podemos identificar $A_{21} = \Gamma$. Por otro lado, por consistencia, el decaimiento γ_{\perp} debe cumplir $\gamma_{\perp} \geq \Gamma/2$. Por esto definimos

$$\gamma_{\perp} = \frac{\Gamma}{2} + \gamma_c,$$

donde γ_c modela la decoherencia adicional a la mínima $\Gamma/2$ necesaria para mantener la consistencia. Por ejemplo, γ_c modela efectos debido a colisiones entre átomos o campos electromagnéticos ruidosos de fondo. Para $\gamma_c = 0$, las ecuaciones para la matriz de densidad para un átomo de dos niveles con decaimiento son

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{ee} &= +i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{eg} - \tilde{\rho}_{ge}) - \Gamma\rho_{ee} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ge} &= -i\frac{\Omega}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) - i\delta\tilde{\rho}_{ge} - \frac{\Gamma}{2}\tilde{\rho}_{ge} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{eg} &= +i\frac{\Omega}{2}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) + i\delta\tilde{\rho}_{eg} - \frac{\Gamma}{2}\tilde{\rho}_{eg} \\ \dot{\rho}_{gg} &= -i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{eg} - \tilde{\rho}_{ge}) + \Gamma\rho_{ee}.\end{aligned}$$

Éstas son conocidas como las ecuaciones ópticas de Bloch.

Debido a que agregamos términos de disipación, existirán ahora soluciones estacionarias al problema. Podemos encontrar estas soluciones haciendo $\partial_t \rho = 0$ encontramos

$$\rho_{ee}(t \rightarrow \infty) = \frac{\Omega^2/\Gamma^2}{1 + \left(\frac{2\delta}{\Gamma}\right)^2 + 2\frac{\Omega^2}{\Gamma^2}}$$

y

$$\tilde{\rho}_{eg}(t \rightarrow \infty) = -\frac{i\Omega}{\Gamma} \frac{1 + \frac{2i\delta}{\Gamma}}{1 + \left(\frac{2\delta}{\Gamma}\right)^2 + 2\frac{\Omega^2}{\Gamma^2}}.$$

Podemos encontrar las otras componentes de la matriz de densidad considerando sus propiedades

$$\begin{aligned}\rho_{ee} + \rho_{gg} &= 1 \\ \tilde{\rho}_{eg} &= \tilde{\rho}_{ge}^*.\end{aligned}$$

Propiedades macroscópicas Las ecuaciones ópticas de Bloch nos permiten calcular el estado de un conjunto de átomos de dos niveles interactuando con un campo clásico. Ahora veremos cómo relacionar esto con propiedades macroscópicas de un medio compuesto de estos átomos.

La respuesta óptica de un medio dieléctrico a un campo externo \mathcal{E} puede escribirse como

$$P^{(+)} = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathcal{E}^{(+)}, \quad (14)$$

donde P es la polarización del medio y el superíndice (+) indica que hablamos de la componente rotante positiva. El factor de proporcionalidad $\chi(\omega)$ es la susceptibilidad del medio y puede, en general, tomar valores complejos. La susceptibilidad es de particular interés pues está relacionada con el índice de refracción $n_{\text{ref}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$, con ϵ_r y μ_r la permitividad y permeabilidad relativas. Para un gas atómico $\mu_r \approx 1$ por lo que

$$n_{\text{ref}} \approx \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{1 + \chi} \approx 1 + \chi/2,$$

si χ es pequeña.

Por otro lado, podemos relacionar la polarización del medio con propiedades microscópicas tomando en cuenta que está relacionado con el momento dipolar del átomo por

$$P^{(+)} = n \langle \hat{d}^{(+)} \rangle = n \text{Tr}[\rho \hat{d}^{(+)}] = n \langle g | \hat{d} | e \rangle \text{Tr}[\rho \sigma] = n \langle g | \hat{d} | e \rangle \tilde{\rho}_{eg},$$

con n la densidad numérica de átomos. Juntando esto con la ecuación 14 y usando la definición de la frecuencia de Rabi podemos obtener la susceptibilidad

$$\chi = -\frac{2n \langle g | d | e \rangle^2}{\hbar \epsilon_0 \Omega} \tilde{\rho}_{eg} = \frac{2n \langle g | d | e \rangle^2}{\hbar \epsilon_0} \frac{i}{\Gamma} \frac{1 + \frac{2i\delta}{\Gamma}}{1 + \left(\frac{2\delta}{\Gamma}\right)^2 + 2\frac{\Omega^2}{\Gamma^2}}.$$

Efectos mecánicos de la luz sobre los átomos

Ahora consideraremos los efectos mecánicos que la luz produce sobre los átomos. Para esto, será necesario considerar la posición del átomo como un grado de libertad adicional. De este modo, el Hamiltoniano atómico ahora tiene la forma

$$\hat{H}_A = \hbar\omega_0 |e\rangle \langle e| + \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Además, consideraremos la variación espacial del campo eléctrico tomando ahora la forma

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) &= \tilde{\epsilon} \frac{\mathcal{E}_0(\mathbf{x})}{2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \\ &= \mathcal{E}^{(+)}(\mathbf{x}, t) + \mathcal{E}^{(-)}(\mathbf{x}, t). \end{aligned}$$

Así, tendremos ahora una frecuencia de Rabi que depende de la posición

$$\Omega(\mathbf{x}) = -\frac{2 \langle g | \tilde{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{d}} | e \rangle \mathcal{E}_0^{(+)}(\mathbf{x})}{\hbar}.$$

El Hamiltoniano de interacción en el marco de referencia rotante, tomando en cuenta la aproximación de onda rotante, resulta en este caso

$$\tilde{H}_{\text{int}} = \frac{\hbar}{2} \left(\Omega^*(\mathbf{x}) \hat{\sigma} + \Omega(\mathbf{x}) \hat{\sigma}^\dagger \right).$$

Nótese que debido a la dependencia espacial de Ω , ya no podemos suponer sin pérdida de generalidad que Ω es real por lo que no necesariamente $\Omega = \Omega^*$. De igual manera, para el Hamiltoniano atómico en el marco rotante obtenemos

$$\tilde{H}_A = -\hbar\delta |e\rangle \langle e| + \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Comenzaremos obteniendo el operador de la fuerza usando la ecuación de Heisenberg

$$\hat{\mathbf{F}} = \frac{d\hat{\mathbf{p}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = -\nabla \hat{H}_{\text{int}},$$

donde hemos usado que $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ y

$$\begin{aligned} \langle [\hat{H}_{\text{int}}, \nabla] \rangle &= \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{H}_{\text{int}} \nabla \psi(\mathbf{x}) d^3x - \int \psi^*(\mathbf{x}) \nabla \left(\hat{H}_{\text{int}} \psi(\mathbf{x}) \right) d^3x \\ &= \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{H}_{\text{int}} \nabla \psi(\mathbf{x}) d^3x - \int \psi^*(\mathbf{x}) \left(\nabla \hat{H}_{\text{int}} \right) \psi(\mathbf{x}) d^3x - \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{H}_{\text{int}} \nabla \psi(\mathbf{x}) d^3x \\ &= - \int \psi^*(\mathbf{x}) \left(\nabla \hat{H}_{\text{int}} \right) \psi(\mathbf{x}) d^3x. \end{aligned}$$

Por lo tanto, la fuerza está dada por

$$\hat{\mathbf{F}} = -\frac{\hbar}{2} \left(\nabla \Omega^*(\mathbf{x}) \hat{\sigma} + \nabla \Omega(\mathbf{x}) \hat{\sigma}^\dagger \right).$$

Será útil hacer una descomposición polar de la frecuencia de Rabi escribiendo $\Omega(\mathbf{x}) = |\Omega(\mathbf{x})|e^{i\phi(\mathbf{x})}$. De este modo,

$$\nabla\Omega(\mathbf{x}) = \nabla|\Omega|e^{i\phi} + i(\nabla\phi)|\Omega|e^{i\phi} = \Omega \left(\frac{\nabla|\Omega|}{|\Omega|} + i\nabla\phi \right).$$

El valor esperado de la fuerza entonces está dado por

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr}[\rho\hat{F}] = \frac{\hbar\Omega^*}{2} \left(\frac{\nabla|\Omega|}{|\Omega|} - i\nabla\phi \langle \hat{\sigma} \rangle \right) + \text{c.c.}$$

En el caso en que el átomo se encuentra en reposo o se mueve lentamente comparado con escalas de tiempo Γ^{-1} podemos usar las soluciones estacionarias para evaluar $\langle \hat{\sigma} \rangle$ y $\langle \hat{\sigma}^\dagger \rangle$. Solucionando las ecuaciones ópticas de Bloch, tomando en cuenta ahora que Ω puede ser compleja obtenemos

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{eg} &= -\frac{i\Omega}{\Gamma} \frac{1 + \frac{i2\delta}{\Gamma}}{1 + \left(\frac{2\delta}{\gamma}\right)^2 + 2\frac{|\Omega|^2}{\Gamma^2}} = -\frac{i\Omega}{2(\Gamma/2 - i\delta)(1+s)} \\ \tilde{\rho}_{ge} &= \frac{i\Omega^*}{2(\Gamma/2 + i\delta)(1+s)}, \end{aligned}$$

donde hemos definido el parámetro de saturación s como

$$s(\mathbf{x}) = \frac{|\Omega(\mathbf{x})|^2}{2[(\Gamma/2)^2 + \delta^2]}.$$

Así la fuerza toma la forma

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{\hbar s}{1+s} \left[-\delta \frac{\nabla|\Omega|}{|\Omega|} + \frac{\Gamma}{2} \nabla\phi \right] = \langle \mathbf{F}_{\text{dip}} \rangle + \langle \mathbf{F}_{\text{rad}} \rangle.$$

El término proporcional a $\nabla|\Omega|$ es la fuerza dipolar mientras que el término proporcional a $\nabla\phi$ está relacionado con la presión de radiación resultante la absorción y emisión espontánea. Para $\delta \gg \Gamma$ la fuerza dipolar domina mientras que si $\delta \ll \Gamma$ la fuerza de presión de radiación domina.

Podemos reescribir el término de presión de radiación como

$$\langle \mathbf{F}_{\text{rad}} \rangle = \Gamma \rho_{ee}(\mathbf{x}, t \rightarrow \infty) \hbar \nabla\phi(\mathbf{x}),$$

donde usamos $\rho_{ee}(t \rightarrow \infty) = (s/2)/(1+s)$.

Para una onda plana, $\phi(\mathbf{x}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$, la fuerza de presión de radiación toma la forma

$$\langle \mathbf{F}_{\text{rad}} \rangle = \Gamma \rho_{ee}(\mathbf{x}, t \rightarrow \infty) \hbar \mathbf{k}.$$

La fuerza de presión de radiación puede interpretarse como la tasa de dispersión de fotones multiplicada por el momento de recula de un fotón. La fuerza ocurre en la dirección de propagación de la onda plana \mathbf{k} .



Figura 6: Esquema de melaza óptica. Dos haces contrapropagantes con número de onda k inciden sobre un átomo con velocidad v .

Por otro lado, la fuerza dipolar puede reescribirse como

$$\langle \mathbf{F}_{\text{dip}} \rangle = -\frac{\hbar\delta}{2} \nabla \log(1+s) = -\nabla V_{\text{dip}}$$

Muy lejos de resonancia ($\delta \gg \Gamma$) podemos aproximar el potencial dipolar por

$$V_{\text{dip}} \approx \frac{\hbar|\Omega(\mathbf{x})|^2}{4\delta}.$$

6.3. Aplicación: enfriamiento láser

Una aplicación muy directa de los temas que hemos estado estudiando (estructura atómica e interacción de átomos con luz) es el enfriamiento láser de gases atómicos. En esta sección exploraremos los principios detrás de distintas técnicas de enfriamiento que nos han permitido alcanzar las temperaturas más bajas del universo.

Melaza óptica

Como vimos en la sección anterior, cuando un haz de luz incide sobre un átomo con una frecuencia cercana a la resonante del átomo éste ejerce una fuerza radiativa sobre el mismo. Esta fuerza tiene la forma

$$\mathbf{F}_{\text{rad}}(\delta) = \hbar\mathbf{k} \frac{\Omega^2/\Gamma}{1 + \frac{4\delta^2}{\Gamma^2} + 2\frac{\Omega^2}{\Gamma^2}} \approx \hbar\mathbf{k} \frac{\Omega^2/\Gamma}{1 + \frac{4\delta^2}{\Gamma^2}}.$$

Donde hemos considerado que la intensidad de el haz es baja, es decir, la frecuencia de rabi es menor que el desentonamiento ($\Omega \ll \delta$).

Ahora consideremos que un átomo se mueve con velocidad \mathbf{v} y se encuentra entre dos haces contrapropagantes como se muestra en la Figura 6. Debido al efecto Doppler, si un haz con vector de onda \mathbf{k} tiene un desentonamiento δ con un átomo en reposo, para un átomo con velocidad \mathbf{v} el desentonamiento efectivo será $\delta_{\text{eff}} = \delta - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$, que en una dimensión es $\delta_{\text{eff}} = \delta - kv$. Esto significa que para los dos haces contrapropagantes tenemos la fuerza total

$$F_{\text{total}} = F_{\text{rad}}(\delta - kv) - F_{\text{rad}}(\delta + kv).$$

Para $kv \ll \delta$, que ocurre a bajas velocidades, podemos hacer una expansión en serie de esta expresión alrededor de δ . Así, obtenemos

$$F_{\text{total}} = F_{\text{rad}}(\delta) - kv \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta) - F_{\text{rad}}(\delta) - kv \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta) = -2kv \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta) = -\alpha v.$$

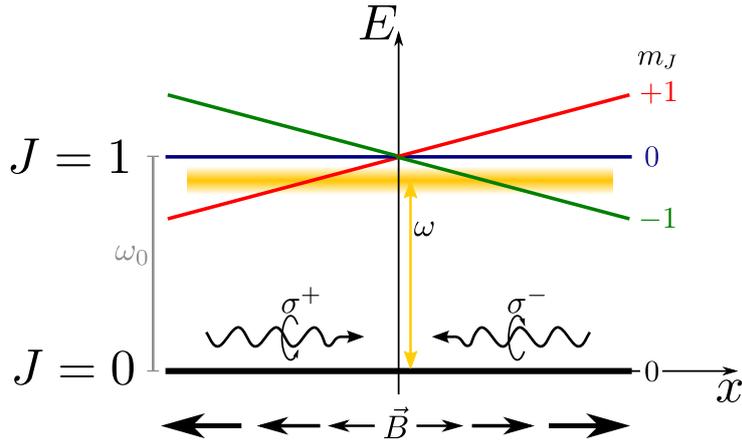


Figura 7: Esquema de funcionamiento de trampa magneto óptica.

Podemos notar que la fuerza resultante es una fuerza proporcional a la velocidad como es el caso para una fuerza de amortiguamiento. El coeficiente de esta fuerza está dado por

$$\alpha = 2k \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta) = -4\hbar k^2 \frac{\Omega^2}{\Gamma^2} \frac{4\delta/\Gamma}{(1 + 4\delta^2/\Gamma^2)^2}.$$

Para $\delta < 0$ la fuerza resultante se opone al movimiento mientras que para $\delta > 0$ la magnitud de la velocidad aumenta debido a esta fuerza. Obtuvimos estas ecuaciones para un sistema unidimensional pero si se colocan un par de haces contrapropagantes en cada dimensión se obtendrá una fuerza de amortiguamiento en todas las direcciones.

Trampa magneto-óptica

La melaza óptica es un método muy efectivo para enfriar una nube atómica, sin embargo, no provee ningún mecanismo de confinamiento por lo que con el tiempo la nube saldrá de los haces de enfriamiento debido a gravedad o difusión. Agregando campos magnéticos a este arreglo podemos generar confinamiento, creando lo que se conoce como una trampa magneto-óptica o MOT, por sus siglas en inglés. Este confinamiento es un resultado conjunto del efecto de la luz y los campos magnéticos. Para entender este mecanismo es necesario fijarnos en la estructura interna del átomo. Ahora consideraremos el caso más sencillo en el que este efecto ocurre y es para un átomo con una transición $J = 0 \rightarrow J = 1$. Al igual que como hicimos en la discusión de la melaza, consideraremos el caso unidimensional a lo largo del eje x ; la generalización a tres dimensiones es directa. Este esquema se muestra en la Figura 7. Para realizar una MOT, es necesario aplicar un gradiente de campo magnético a lo largo del eje x , produciendo un cambio en la energía de los subniveles magnéticos que depende de la posición. En la figura hemos elegido el eje x como eje de cuantización. Además, los haces de luz incidentes tienen la polarización indicada en la figura y un desintonamiento negativo.

El centro de la trampa coincide con el cero del campo magnético. Cuando un átomo se mueve hacia $x > 0$, la transición $|J = 0, m_J = 0\rangle \rightarrow |J = 1, m_J = -1\rangle$ se vuelve resonante. Debido a las reglas de selección, esta transición sólo puede ser inducida con un haz con polarización σ^- . De este modo, la fuerza sobre el átomo será en la dirección $x < 0$. De manera análoga, si un átomo se encuentra en $x < 0$, la fuerza lo empujará hacia el centro.

De manera más cuantitativa, la fuerza total sobre un átomo con velocidad v sujeto al esquema de la trampa magneto óptica es

$$F_{\text{MOT}} = F_{\text{rad}}^{\sigma^+}(\delta - kv - \beta x) - F_{\text{rad}}^{\sigma^-}(\delta + kv + \beta x),$$

El término $\pm\beta x$ es resultado del efecto Zeeman, donde $\beta x = \frac{g\mu_B}{\hbar} \frac{dB}{dx} x$. Nuevamente, si hacemos una expansión en serie de estas fuerzas obtenemos

$$F_{\text{MOT}} \approx -2kv \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta) - 2\beta x \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta) = -2 \frac{\partial F_{\text{rad}}}{\partial \delta}(\delta)(kv + \beta x) = -\alpha v - \frac{\alpha\beta}{k} x.$$

El desbalance entre las fuerzas de radiación entre las fuerzas radiativas causa una fuerza restauradora con constante de resorte $\alpha\beta/k$. El límite de temperatura alcanzado con estas técnicas está entre $10 \mu\text{K}$ y $500 \mu\text{K}$.

El arreglo de haces y bobinas tridimensional se muestra en la Figura 8.

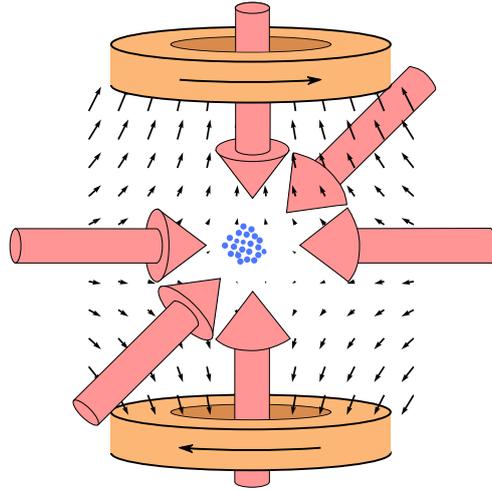


Figura 8: Trampa magneto óptica tridimensional.

Desacelerador Zeeman

Tanto en el tratamiento de la melaza óptica como en el de la trampa magneto óptica hicimos la suposición de tener a los átomos a baja velocidad. Sin embargo, a temperatura

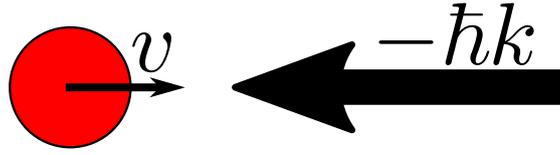


Figura 9: Desacelerador Zeeman.

ambiente este no es el caso. Para llevar a los átomos inicialmente a temperatura ambiente, a una velocidad que puede ser capturada por la MOT podemos usar un desacelerador Zeeman.

Consideremos un haz de átomos que sale de un horno con una velocidad promedio v_0 . Para disminuir su velocidad podemos simplemente hacer incidir un haz en la dirección contraria al su movimiento como se muestra en la Figura 9, de tal manera que en el marco de referencia del átomo la luz sea resonante. Sin embargo, si la luz disminuye la velocidad del átomo, dejará de ser resonante debido al efecto Doppler. La ingeniosa idea detrás de un enfriador Zeeman es utilizar un campo magnético para compensar por el cambio debido al efecto Doppler y, de este modo, lograr una desaceleración constante.

El desintonamiento efectivo δ_{eff} en el marco de referencia del átomo, incluyendo el efecto de un campo magnético y el efecto Doppler es

$$\delta_{\text{eff}} = \delta + kv - \frac{g\mu_B B}{\hbar}.$$

Si queremos que el desacelerador Zeeman actúe de manera efectiva requerimos que $\delta_{\text{eff}} = 0$ para siempre aplicar la máxima fuerza.

Para una desaceleración constante $-a_0$ en la dirección x , la velocidad de los átomos debe satisfacer

$$v(x) = \sqrt{v_0^2 - 2a_0x},$$

donde v_0 es la velocidad inicial de los átomos. Combinando estas ecuaciones encontramos que el campos magnético debe satisfacer

$$B(x) = \frac{\hbar}{g\mu_B} \left(\delta + k\sqrt{v_0^2 - 2a_0x} \right).$$

El valor de a_0 está determinado por el valor en resonancia $F_{\text{rad}} = \hbar k \frac{\Omega^2/\Gamma}{1+2\Omega^2/\Gamma^2}$.

Un desacelerador Zeeman es entonces un tubo alrededor del cual se colocan una serie de bobinas para generar este campo magnético deseado. En combinación con un haz de luz este resulta en una fuente eficiente de átomos fríos.

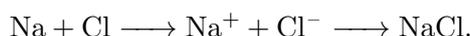
7. Moléculas

7.1. Enlaces Químicos

Esta sección será una pequeña introducción de química para físicos. Desde el punto de vista de un químico, los átomos forman distintos tipos de enlaces dependiendo de el tipo de átomos involucrados y, en particular, de su posición en la tabla periódica. En esta sección discutiremos distintos tipos de enlaces: covalentes, iónicos, van der Waals, metálicos y puentes de hidrógeno. Todos estos tipos de enlace son resultado de la ecuación de Schrödinger y un enlace específico podría tener propiedades de varios de estos tipos de enlace. Sin embargo, resulta útil hacer esta clasificación para entender de manera intuitiva sus aspectos principales.

Enlace Iónico

El principio de los enlaces iónicos es que para ciertos compuestos, por ejemplo NaCl, es energéticamente favorable que un electrón sea transferido de un átomo al otro, dejando dos iones con carga opuesta que se atraen mutuamente. Este proceso puede escribirse como



Para saber si dicho proceso es factible, debemos prestar atención a la energía asociada con la transferencia del electrón.

Podríamos proceder, el principio, resolviendo la ecuación de Schrödinger para el caso de los átomos neutros, del ion positivo y el negativo y comparar las eigenenergías obtenidas. Sin embargo, dada la dificultad de esto existen varias otras maneras de obtener estas energías como con métodos espectroscópicos. Por esto es útil considerar la energía de ionización (energía necesaria para quitar un electrón) y la afinidad electrónica (energía liberada al crear un ion negativo a partir de un átomo neutro).

La tendencia en la tabla periódica es que la energía de ionización crece de izquierda a derecha. En menor medida, la energía de ionización es menor para elementos en la parte baja de la tabla. De manera similar, la afinidad electrónica es mayor en la esquina superior derecha de la tabla si excluimos la columna de los gases nobles para los cuales no hay una afinidad electrónica medible.

La energía total resultante de transferir un electrón del átomo A al átomo B es

$$\Delta E_{A+B \rightarrow A^+ + B^-} = (E_{\text{ionización}})_A - (E_{\text{afinidad}})_B.$$

Esta es la energía para transferir un electrón entre dos átomos muy lejanos que no interaccionan. Además existe la energía de cohesión que resulta de unir los dos iones atómicos. Con esto, la energía de enlace es

$$\Delta E_{A+B \rightarrow AB} = (E_{\text{ionización}})_A - (E_{\text{afinidad}})_B - (E_{\text{cohesión}})_{AB}.$$

Existirá un enlace iónico siempre que esta energía sea negativa.

Una cantidad usualmente utilizada por químicos para determinar si es probable que un electrón sea transferido de un átomo a otro es la *electronegatividad*. Existen varias definiciones de la electronegatividad de un elemento. Una de ellas que es útil y particularmente simple es la definición de Mulliken

$$\text{Electronegatividad} = \frac{E_{\text{ionización}} + E_{\text{afinidad}}}{2}.$$

Ésta cuantifica la tendencia de un átomo a atraer electrones. En un enlace, el electrón siempre es transferido del átomo de menor electronegatividad al de mayor. Entre mayor sea la diferencia, más estará confinada la función de onda electrónica a la cercanía del átomo receptor. Si la diferencia es pequeña, la función de onda electrónica tendrá un traslape significativo con ambos átomos.

Los sólidos formados a través de enlaces iónicos tienen propiedades en común. Por ejemplo, suelen ser duros y tener una temperatura de fusión alta, debido a que la interacción de Coulomb entre iones opuestos es fuerte. Sin embargo, debido a que las moléculas de agua están polarizadas puede disolver fácilmente un sólido iónico. Esto ocurre pues el agua puede apantallar la carga de los iones y romper los enlaces. Finalmente, los electrones en un ion suelen estar fuertemente ligados por lo que los materiales formados por estas moléculas son aislantes.

Enlace covalente

En un enlace covalente los electrones son compartidos equitativamente por los átomos involucrados. Este tipo de enlace ocurre paradigmáticamente entre dos átomos del mismo elemento. Podemos considerar un modelo simplificado para entenderlo.

Consideremos el átomo de hidrógeno como una caja de longitud L . Su es

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2},$$

con el estado base ocurriendo para $n = 1$.

Al acercar dos de estos átomos, un electrón en el estado base compartido entre ellos puede ahora ocupar el espacio de las dos cajas. En una caja del doble de longitud el electrón tiene una menor energía

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2}.$$

Si cada átomo inicia con un único electrón de valencia entonces los dos electrones pueden ocupar el estado base de la caja; uno con espín positivo y otro negativo. Siempre y cuando esta energía no sea superada por la repulsión Coulombiana entre los núcleos y electrones se tendrá un enlace covalente.

Por otro lado, si partiéramos de un caso en el que los átomos tienen dos electrones cada uno, al acercarlos y formar la caja de longitud $2L$ no es posible que los cuatro

electrones ocupen el estado base. Por lo tanto, algunos de estos electrones ocuparán el primer estado excitado de la caja cuya energía es

$$E = \frac{\hbar^2(2\pi)^2}{2m(2L)^2}.$$

De este modo, el enlace covalente de estos átomos es menos favorable. Más aún, al considerar la repulsión de Coulomb veremos que un enlace por este mecanismo no es energéticamente favorable.

Ahora analizaremos el enlace covalente desde un punto de vista más cuantitativo. Consideremos el Hamiltoniano para dos átomos de hidrógeno. Como los núcleos son pesados en comparación a los electrones, los consideraremos fijos y resolveremos la ecuación de Schrödinger dejando la distancia entre los núcleos como parámetro. Este método de fijar la posición de los núcleos es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer.

Por simplicidad consideraremos un único electrón sujeto al efecto de dos núcleos idénticos. Escribimos el Hamiltoniano como

$$\hat{H} = K + V_1 + V_2,$$

con

$$K = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$$

la energía cinética del electrón y

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}$$

la interacción electrostática entre el electrón en la posición \mathbf{r} y los núcleos en posición \mathbf{R}_i . En este caso especial, la ecuación de Schrödinger puede ser solucionada analíticamente. Sin embargo, hacer esto no es muy esclarecedor por lo que procederemos con el método variacional. Consideremos una función de prueba formada por los orbitales atómicos de la forma

$$|\psi\rangle = \alpha_1 |1\rangle + \alpha_2 |2\rangle,$$

donde estos orbitales son los estados de menor energía que solucionan los problemas de eigenvalores

$$\begin{aligned} (K + V_1) |1\rangle &= e_0 |1\rangle \\ (K + V_2) |2\rangle &= e_0 |2\rangle. \end{aligned}$$

Nótese que una mejor aproximación podría obtenerse al incluir más orbitales atómicos en nuestra función de prueba. Además haremos la, muy burda, aproximación que $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$. El resultado obtenido no depende de si estos orbitales son ortogonales o no y la suposición simplificará nuestros cálculos significativamente. Una ecuación de Schrödinger efectiva puede escribirse para nuestra función variacional. Esta ecuación toma la forma de una ecuación de eigenvalores

$$\sum_j H_{ij}\alpha_j = E\alpha_i,$$

con $H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle$ una matriz de 2×2 .

Escribiendo este sistema como una ecuación matricial obtenemos

$$\begin{pmatrix} e_0 + \mathcal{J} & -t^* \\ -t & e_0 + \mathcal{J} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix},$$

donde por convención

$$t = -\langle 1 | V_2 | 2 \rangle = -\langle 1 | V_1 | 2 \rangle$$

y

$$\mathcal{J} = \langle 1 | V_2 | 1 \rangle = \langle 2 | V_1 | 2 \rangle.$$

Podemos utilizar nuestro conocimiento de el átomo de dos niveles para interpretar esta ecuación de eigenvalores. Los orbitales $|1\rangle$ y $|2\rangle$ tienen aproximadamente una energía e_0 que, debido a la presencia del otro núcleo, es alterada por una cantidad \mathcal{J} . El término fuera de la diagonal t tiene el efecto de hacer que los electrones “salten” de un orbital al otro.

Si diagonalizamos esta matriz obtenemos las energías

$$E_{\pm} = e_0 + \mathcal{J} \pm |t|.$$

y los eigenestados para $t > 0$ son

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{ligante}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \\ |\psi_{\text{antiligante}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \end{aligned}$$

Otros Orbitales Moleculares

En la sección anterior construimos los orbitales moleculares ligantes y anti-ligantes de H_2^+ . Para encontrar los orbitales moleculares procedimos usando el método variacional en el que nuestra función de prueba era una combinación lineal de dos orbitales de estado base $1s$ para el átomo de hidrógeno, cada uno centrado en cada uno de los protones que consideramos. Una extensión natural a este procedimiento consiste en considerar más orbitales atómicos como parte de nuestra función de prueba. El propósito de este ejercicio será explorar las propiedades de moléculas más complejas que H_2^+ .

Simetrías y números cuánticos: notación espectroscópica El potencial V resultante de los dos protones es simétrico con respecto a rotaciones respecto al eje formado por $\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ al que podemos llamar el eje z . Esto significa que el Hamiltoniano del electrón no depende en la variable ϕ . Esto a su vez significa que \hat{H} conmuta con \hat{L}_z . Por lo tanto, los eigenestados de \hat{H} también serán eigenestados de \hat{L}_z y los podemos clasificar de acuerdo a $m\hbar$.

Por otro lado, el potencial V también es simétrico bajo una reflexión respecto a cualquier plano que contenga a \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 . Bajo tales reflexiones, un eigenestado con eigenvalor

$m\hbar$ se transforma en uno con eigenvalor $-m\hbar$. Debido a esta invariante, la energía de estados estacionarios sólo puede depender de $|m|$.

En analogía con la notación espectroscópica, se etiquetan a los distintos estados moleculares según $|m|$ siguiendo la convención $|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$, $|m| = 1 \leftrightarrow \pi$, $|m| = 2 \leftrightarrow \delta$. Por ejemplo, para el caso anterior donde consideramos al electrón en una combinación de dos orbitales $1s$, éste no tiene momento angular total por lo que son orbitales tipo σ . Esta notación no depende del hecho de que los dos núcleos sean iguales así que es válida para moléculas héteronucleares.

Existen otros dos tipos de simetría que sólo se presentan en moléculas diatómicas homonucleares. La primera es la reflexión respecto al punto entre \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 . Esto significa que las eigenfunciones deben tener una paridad definida respecto a este punto. Para moléculas se suele utilizar la notación en alemán donde g (“gerade”) indica orbitales simétricos y u (“ungerade”) indica orbitales antisimétricos respecto al punto de reflexión. La última simetría que consideraremos tiene que ver con una reflexión respecto al plano que bisecta al segmento entre \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 . A esta operación también se le puede asignar un tipo de paridad. Las funciones impares respecto a reflexiones de este plano se denotan con un asterisco. Es importante notar que este último tipo de simetría es en realidad una consecuencia de las simetrías anteriores: es el resultado de una reflexión respecto al punto medio entre \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 seguido de una rotación de π respecto al eje z . Sin embargo, es conveniente considerar esta paridad pues facilita determinar los orbitales antigigantes.

Orbitales moleculares contruidos a partir de orbitales atómicos $2p$ Primero analizaremos el caso de un enlace formado por dos orbitales $2p_z$. Denotaremos con $|\psi_{2p_z}^1\rangle$ y $|\psi_{2p_z}^2\rangle$ a los estados atómicos centrados en los núcleos 1 y 2 respectivamente. Siguiendo un procedimiento variacional como hicimos para los dos orbitales $1s$, podemos construir, a partir de estos estados atómicos, dos eigenestados aproximados del Hamiltoniano molecular. Por otro lado, usando las simetrías discutidas podemos deducir que los estados moleculares pueden escribirse como

$$\begin{aligned} &|\psi_{2p_z}^1\rangle + |\psi_{2p_z}^2\rangle \\ &|\psi_{2p_z}^1\rangle - |\psi_{2p_z}^2\rangle \end{aligned}$$

Estos orbitales se ilustran en la Figura 10. Dado que los eigenestados p_z tienen $m = 0$, el orbital formado por esta combinación son de tipo σ .

Ahora consideraremos los orbitales moleculares formados por dos orbitales atómicos de tipo p_x , donde estos son una combinación lineal de los orbitales p_{-1} y p_{+1} . Debido a esto se formarán orbitales con $|m| = 1$ por lo que los denotamos como orbitales tipo π . Nuevamente aproximamos los estados moleculares usando el principio variacional y obtendremos las combinaciones simétrica y anti-simétrica. La forma de los orbitales moleculares se muestran en la Figura 11. Cabe destacar que los orbitales tipo π tienen planos de simetría y no ejes como en el caso de orbitales σ . Los orbitales moleculares formados por orbitales atómicos p_y son análogos a los de p_x .

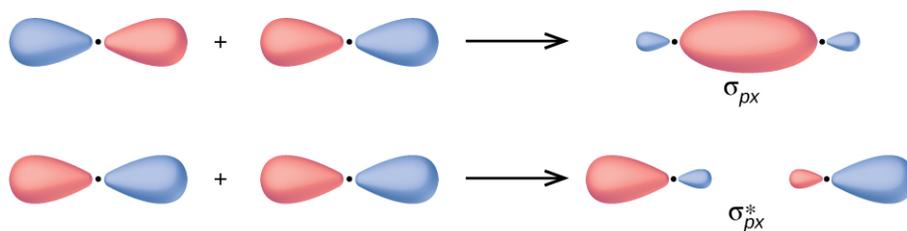


Figura 10: Fuente: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/8-4-molecular-orbital-theory/>

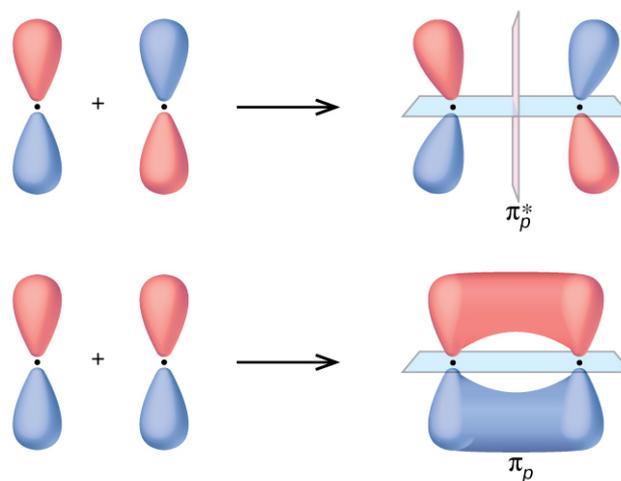


Figura 11: Fuente: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/8-4-molecular-orbital-theory/>

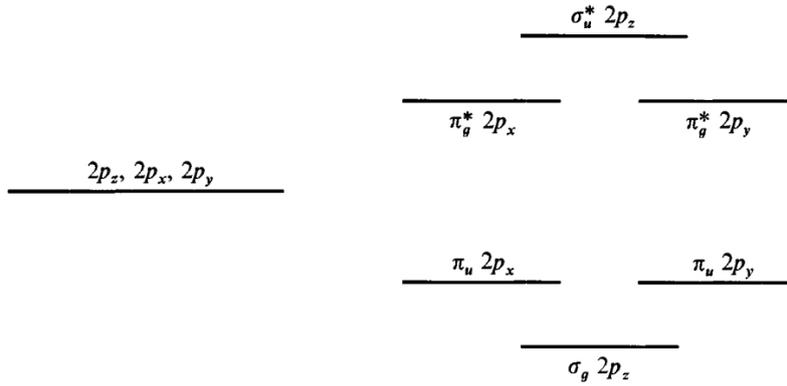


Figura 12: Fuente: [cohen1992quantum] Complemento G_{XI}, Figura 12.

Vimos previamente que la diferencia de energía de los niveles ligantes y anti-ligantes era consecuencia de el traslape de las funciones de onda atómicas. Ahora, para una distancia dada R , el traslape entre $\psi_{2p_z}^1$ y $\psi_{2p_z}^2$ es mayor que para $\psi_{2p_x}^1$ y $\psi_{2p_x}^2$ por lo que la jerarquía de energías es como se muestra en la Figura 12.

Relación entre enlace covalente y iónico. Cuando discutimos el enlace covalente buscamos el estado base para un sistema con dos núcleos idénticos H_2^+ . Ahora consideraremos el caso en el que los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$ puedan tener distintas energías e_1 y e_2 respectivamente. Ahora, la ecuación de eigenvalores obtenida previamente toma la forma

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & -t^* \\ -t & \epsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix},$$

donde hemos definido $\epsilon_1 = e_1 + \mathcal{J}$ y $\epsilon_2 = e_2 + \mathcal{J}$. Los eigenvalores de este sistema tienen la forma

$$E = \frac{1}{2} \left((\epsilon_1 + \epsilon_2) \pm \sqrt{4|t|^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)^2} \right).$$

Los eigenvectores respectivos son

$$|\phi\rangle = \frac{X_{\pm} |1\rangle + 2t |2\rangle}{\sqrt{4t^2 + X_{\pm}^2}},$$

con

$$X_{\pm} = (\epsilon_2 - \epsilon_1) \mp \sqrt{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 + 4t^2}.$$

El estado base es el que corresponde al signo inferior pues tiene una menor energía.

Para calcular la probabilidad de encontrar el electrón en el átomo 1 ó en el átomo 2 simplemente debemos evaluar $|\langle 1|\phi\rangle|^2$ y $|\langle 2|\phi\rangle|^2$ respectivamente. Cuando $\epsilon_2 - \epsilon_1 \gg t$ entonces $X \gg t$ y el estado del electrón tiende a $|1\rangle$. Por otro lado, si $\epsilon_1 - \epsilon_2 \gg 1$, el peso probabilístico de la función de onda tiende hacia $|2\rangle$. La Figura 13 muestra cómo

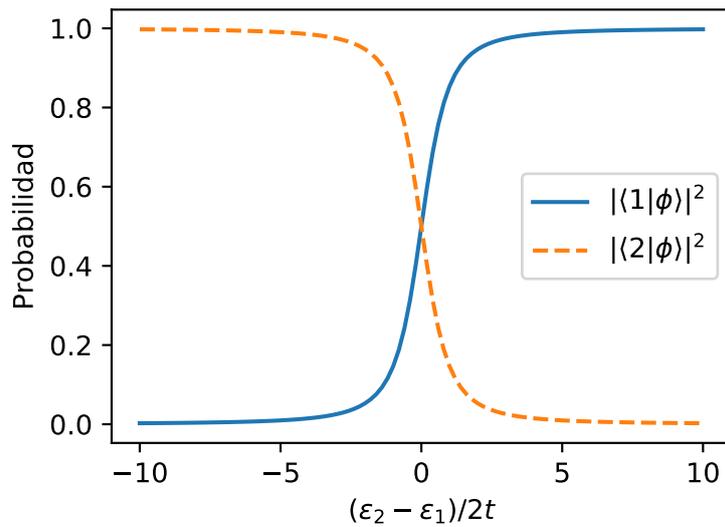


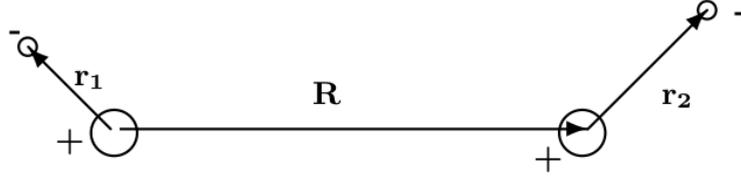
Figura 13: Probabilidad de encontrar el electrón en el átomo 1 ó átomo 2.

el peso de la función de onda tiende hacia el estado de menor energía. Cuando $\epsilon_2 = \epsilon_1$ la función de onda se distribuye equitativamente entre los dos átomos como habíamos encontrado previamente. Por otro lado, entre más diferentes sean ϵ_1 y ϵ_2 el enlace se va volviendo cada vez más en iónico.

Fuerzas de van der Waals

Cuando dos átomos (o moléculas) neutros se encuentran muy alejadas, existe una atracción entre ellas debido a las fuerzas de van der Waals. A pesar de que ambas partículas sean neutras y tengan un momento dipolar promedio nulo, el momento dipolar de cada una presenta fluctuaciones que a su vez pueden inducir un momento dipolar en la segunda partícula. De este modo, como efecto a segundo orden, las fluctuaciones pueden resultar en una interacción atractiva. Este tipo de enlace puede actuar sobre átomos o moléculas cuyos electrones normalmente no participan en enlaces covalentes o iónicos como es el caso de los gases nobles. Este tipo de enlace es débil en comparación a enlaces iónicos o covalentes pero también es de largo alcance en comparación debido a que no requiere un intercambio de electrones.

A pesar de que la fuerza resultante de un par de átomos sea débil, al considerar la fuerza de van der Waals para muchos átomos en conjunto esta fuerza le permite a los geckos caminar por las paredes.



Para analizar estas fuerza de manera más cuantitativas consideremos el Hamiltoniano correspondiente a dos átomos de hidrógeno

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \\ \hat{H}_0 &= \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2|} \\ \hat{H}_1 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|}.\end{aligned}$$

Primero, recordemos la expansión multipolar

$$\begin{aligned}\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{a}|} &= \frac{1}{R\sqrt{1 + \frac{2\mathbf{a}\cdot\mathbf{R}}{R^2} + \frac{a^2}{R^2}}} \\ &= \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{\mathbf{a}\cdot\mathbf{R}}{R^2} + \left[-\frac{1}{2} \frac{a^2}{R^2} + \frac{3}{2} \frac{(\mathbf{a}\cdot\mathbf{R})^2}{R^4} \right] + \dots \right\}.\end{aligned}$$

Usando esta expresión podemos reescribir \hat{H}_1 como

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 - |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2}{2R^2} + \frac{3(\mathbf{R}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)) - (\mathbf{R}\cdot\mathbf{r}_1)^2 - (\mathbf{R}\cdot\mathbf{r}_2)^2}{R^4} \right).$$

Colocando nuestro eje z a lo largo de R obtenemos

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2), \quad (15)$$

la cual es simplemente la interacción entre dos dipolos.

El momento dipolar \mathbf{d}_1 genera el potencial electromagnético

$$U(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R}}{4\pi\epsilon_0 R^3},$$

lo que significa que en el punto R se tiene el campo eléctrico

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = -\nabla_{\mathbf{R}} U = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{r}_1 - 3\check{\mathbf{R}}(\check{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{r}_1)].$$

La energía de interacción dipolo-dipolo correspondiente es

$$U_{dd} = -\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3(\mathbf{r}_2 \cdot \check{\mathbf{R}})(\mathbf{r}_1 \cdot \check{\mathbf{R}})].$$

Recordando que los eigenestados de hidrógeno se escriben con la notación usual $|n, l, m\rangle$ y tienen energía $E_n = -R_\infty/n^2$, los eigenestados de \hat{H}_0 se deben escribir como $|n_1, l_1, m_1; n_2, l_2, m_2\rangle$ con energías $E_{n_1, n_2} = -R_\infty(1/n_1^2 + 1/n_2^2)$. El estado base es $|1, 0, 0; 1, 0, 0\rangle = |1, 0, 0\rangle_1 \otimes |1, 0, 0\rangle_2$. Si calculamos el valor esperado de x_1, y_1 o z_1 debemos hacerlo respecto al ket correspondiente al átomo 1 y análogamente para el átomo 2.

Si calculamos el valor esperado de \hat{H}_1 , al ver su estructura en la ecuación 15 notaremos que debemos calcular productos de valores esperados de \hat{X}_1, \hat{Y}_1 y \hat{Z}_1 con valores esperados de $\hat{X}_2, \hat{Y}_2, \hat{Z}_2$. Debido a que los valores esperados de estos operadores en eigenestados de momento angular son cero, la corrección a primer orden de \hat{H}_0 debido a la perturbación causada por \hat{H}_1 será cero. Por lo tanto, la corrección dominante a la energía será de segundo orden por lo que tendrá una dependencia de la forma $1/R^6$. Así, la corrección a la energía para dos átomos en su estado base estará dada por

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \neq 1, 0, 0 \\ n'_2, l'_2, m'_2 \neq 1, 0, 0}} \frac{|\langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | \hat{H}_1 | n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 \rangle|^2}{E_{1,1} - E_{n'_1, n'_2}} \\ &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} \sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \neq 1, 0, 0 \\ n'_2, l'_2, m'_2 \neq 1, 0, 0}} \frac{|\langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2)^2 | n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 \rangle|^2}{E_{1,1} - E_{n'_1, n'_2}} \\ &= -C_6/R^6. \end{aligned}$$

El estado a primer orden en teoría de perturbaciones es

$$|\psi_1\rangle = |1, 0, 0; 1, 0, 0\rangle + \sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \neq 1, 0, 0 \\ n'_2, l'_2, m'_2 \neq 1, 0, 0}} \frac{\langle n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 | \hat{H}_1 | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle}{E_{1,1} - E_{n'_1, n'_2}} |n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2\rangle.$$

En esta expresión podemos notar cómo el estado base comienza a mezclarse con otros estados resultando en un momento dipolar distinto de cero.

Enlace metálico

A veces es difícil distinguir al enlace metálico del enlace covalente. A grandes rasgos, el enlace metálico es el enlace que ocurre en un metal. Similarmente al caso de enlaces covalentes, los electrones se comparten entre los átomos, mientras que en este caso los electrones se delocalizan a lo largo de todo el material. Dado que los electrones están completamente delocalizados, los enlaces en los metales no son direccionales. Por lo tanto suelen ser dúctiles y maleables. Además, tener electrones libres hace que funcionen como buenos conductores de electricidad y calor.

Puentes de hidrógeno

Los enlaces con hidrógeno son especiales debido al pequeño tamaño de este átomo. Cuando el hidrógeno forma enlaces iónicos o covalentes con un átomo más grande, el

núcleo de hidrógeno (protón) se detiene en la superficie de su pareja. Esto resulta en moléculas con momento dipolar. Estos dipolos a su vez pueden atraer otros dipolos.

Este tipo de interacción es la responsable de que se formen cristales de moléculas de agua al bajar la temperatura. También es responsable de mantener las hebras del ADN unidas.

Tipo	Descripción	Compuestos	Propiedades
Iónico	Un electrón es transferido de un átomo a otro resultado en dos iones con cargas opuestas que se atraen por fuerzas de Coulomb.	Compuestos binarios formados por elementos con valores muy distintos de electronegatividad. Por ejemplo, parejas formadas por elementos del grupo I y VII como NaCl.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Duros, quebradizo. ■ Temperatura de fusión alta. ■ Aislantes. ■ Disuelven en agua.
Covalente	Los electrones se comparten entre dos átomos. La energía se reduce debido a la deslocalización de los electrones.	Compuestos hechos de elementos con electronegatividades similares o iguales.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Muy duros, quebradizos. ■ Alta temperatura de fusión. ■ Aislantes o semiconductores.
Metálico	Los electrones están deslocalizados a lo largo de todo el sólido.	Metales.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Dúctiles, maleables. ■ Temperatura de fusión más baja. ■ Buenos conductores de calor y electricidad.
v.d.Waals	Fluctuaciones en la posición de los electrones causa un momento dipolar instantáneo que puede a su vez generar un campo eléctrico que polariza el otro átomo. La polarización mutua entre los átomos causa la interacción dipolo dipolo.	Sólidos de gases nobles, sólidos de moléculas no polares o débilmente polares (cera).	<ul style="list-style-type: none"> ■ Suave, débil. ■ Baja temperatura de fusión. ■ Aislantes eléctricos.
Hidrógeno	Ocurre cuando un átomo de hidrógeno se liga a otro átomo cediendo su electrón y así atrae otros átomos débilmente.	Importante en hielo y materiales biológicos/orgánicos.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Débil (más fuerte que vdW). ■ Mantiene la forma del ADN y las proteínas.

8. Estado sólido: cadenas y redes de átomos

El campo de la física denominado “materia condensada” lidia con estudiar sistemas donde el número de partículas que lo componen es muy grande y las interacciones entre ellos son fuertes. Ejemplos comunes de materia condensada son los sólidos y líquidos que resultan de fuerzas electromagnéticas entre átomos.

El término de materia condensada, para referirse a algo más general que los sólidos fue acuñado y promovido por el ganador del Nobel Philip W. Anderson. Este campo es, por mucho, el más grande de la física en términos de cuántos físicos se dedican a estudiarla. Los temas que abarca van desde lo muy práctico hasta lo absurdamente abstracto.

Dado que es un campo tan vasto, en este curso nos concentraremos en uno de sus subcampos conocido como “física del estado sólido”. Como el nombre sugiere, estudiaremos la materia en su fase sólida. Nos enfocaremos en esto pues esta área ha sido la más exitosa en términos de desarrollos tecnológicos como por ejemplo la electrónica. Además, los conceptos aprendidos en esta tema tienen aplicaciones más amplias tanto dentro como fuera de la materia condensada.

8.1. Vibraciones en una cadena unidimensional de átomos iguales

Comenzaremos por estudiar un modelo clásico de una cadena de átomos para más adelante estudiar sus implicaciones cuánticas.

Consideremos una cadena de átomos idénticos de masa m unidos por resortes con constante κ cuya separación en equilibrio es a . Denotemos la posición del n -ésimo átomo con x_n y su posición en equilibrio como $x_n^{eq} = na$. Podemos aproximar la interacción real entre átomos como armónica siempre que la temperatura sea suficientemente baja. Si definimos al desplazamiento respecto a la posición de equilibrio del n -ésimo átomo como

$$\delta x_n = x_n - x_n^{eq},$$

podemos escribir la fuerza actuando sobre el mismo como

$$F_n = \kappa(\delta x_{n+1} - \delta x_n) + \kappa(\delta x_{n-1} - \delta x_n).$$

O bien,

$$m\delta\ddot{x}_n = F_n = \kappa(\delta x_{n+1} - 2\delta x_n + \delta x_{n-1}).$$

Para resolver este sistema de ecuaciones buscaremos los modos normales, es decir, las soluciones en las que hay oscilaciones colectivas donde todas las partículas se mueven a la misma frecuencia. Para esto podemos buscar soluciones de la forma

$$\delta x_n = Ae^{i\omega t - ikx_n^{eq}} = Ae^{i\omega t - ikna}, \quad (16)$$

donde A es la amplitud de la oscilación y k , ω son su número de onda y frecuencia. De nuevo, estamos usando números complejos para denotar una cantidad real. Hacemos esto para facilitar el álgebra pero debemos recordar que al final del día lo que nos interesa es la parte real del resultado obtenido.

Al sustituir nuestra suposición dentro de la ecuación de movimiento obtenemos que

$$-m\omega^2 A e^{i\omega t - ikna} = \kappa A e^{i\omega t} \left[e^{-ika(n+1)} + e^{-ika(n-1)} - 2e^{-ikan} \right],$$

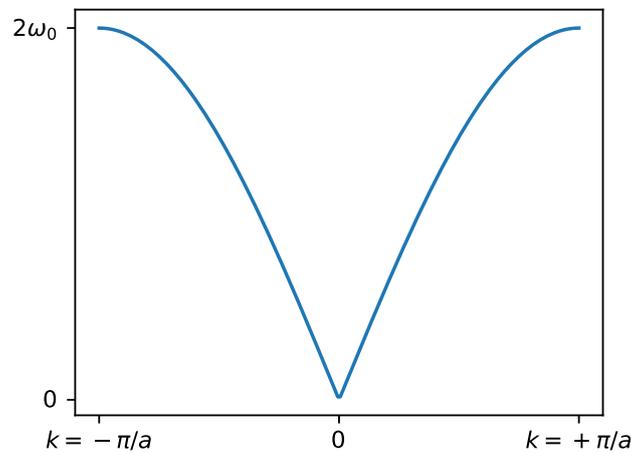
o bien

$$m\omega^2 = 2\kappa[1 - \cos(ka)] = 4\kappa \sin^2(ka/2).$$

De este modo obtenemos el resultado

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} |\sin(ka/2)| = 2\omega_0 |\sin(ka/2)|,$$

donde ω_0 es la frecuencia natural de oscilación de cada resorte. En general, a la relación entre frecuencia (o energía) y un vector de onda (o momento) se le conoce como relación de dispersión la cual se muestra en la siguiente figura.



Es importante notar que únicamente dibujamos la relación de dispersión entre $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ pues ésta es periódica con periodo $2\pi/a$. En general, para un sistema periódico en el espacio de posiciones con periodo a , su relación de dispersión tendrá una periodicidad en el espacio de momento $2\pi/a$. Podemos ver esto al considerar la forma de las soluciones para los modos normales definida en la Ecuación 16. Aquí, al hacer la sustitución $k \rightarrow k + 2\pi/a$ la solución quedará de la misma forma.

Esto nos presenta con un concepto que será útil por el resto del curso. La *primer zona de Brillouin* es la “celda unitaria” en el espacio recíproco (espacio de k) centrada alrededor de $k = 0$. Es decir, es una vecindad alrededor de $k = 0$ cuyo diámetro es $2\pi/a$. Fuera de esta vecindad, la relación de dispersión será una copia de la primer zona de Brillouin. Podemos entonces definir un conjunto de puntos en el espacio recíproco que son físicamente equivalentes a $k = 0$. A este conjunto se le conoce como la *red recíproca*. Al conjunto original de puntos x_n se le denomina *red directa* o *red en el espacio de configuración*. Estas dos están relacionadas por $e^{G_m x_n} = 1$, donde $G_m = 2\pi m/a$ son las posiciones de la red recíproca.

Para entender el significado de que el vector de onda k describa la misma onda que el vector de onda $k + G_m$ es importante notar que esto tiene sentido pues únicamente definimos la onda en las posiciones de los átomos donde ambas ondas coinciden.

Ahora examinaremos las propiedades de la relación de dispersión obtenida. Si consideramos una onda de sonido, esta tiene una longitud de onda mucho mayor a la separación atómica. Es decir $2\pi/a \gg a$. En esta región, la relación de dispersión tendrá un comportamiento lineal y satisface que $\omega = v_{\text{sonido}}k$ con $v_{\text{sonido}} = a\sqrt{k/m}$. Sin embargo, al aumentar k , la relación de dispersión deja de ser lineal. Más aún, existe un valor máximo posible de frecuencia $2\omega_0$. En el régimen lineal las velocidades de grupo ($v_g = d\omega/dk$) y de fase ($v_f = \omega/k$) coinciden pero conforme la relación difiere más del comportamiento lineal, las velocidades de grupo y fase se vuelven cada vez más diferentes, al grado que para $k = \pi/a$ la velocidad de grupo es cero.

Si nos preguntamos cuántos modos normales existen en este sistema podría parecer que hay una infinidad de valores posibles de k que podemos usar para etiquetar los modos. Sin embargo, no hemos considerado que el sistema debe estar constituido por una cantidad finita de átomos N . Por simplicidad, supongamos que el sistema tiene condiciones de frontera periódicas por lo que $x_n = x_{n+N}$. En particular $e^{i\omega t - ikna} = e^{i\omega t - ik(n+N)a}$, o lo que es lo mismo $e^{ikNa} = 1$. Esto restringe los valores posibles de k a tener la forma $k = 2\pi p/Na = 2\pi p/L$, donde p es un número entero y $L = Na$ es la longitud de la cadena de átomos. Ahora si podemos calcular el número total de modos normales posibles al dividir el rango de los valores de k que es $2\pi/a$ entre la separación entre los distintos valores de k que es $2\pi/(Na)$ obteniendo N . Es decir, existe un modo normal por cada átomo en la cadena.

Cuantización

Usando el principio de correspondencia que dice que si un sistema armónico clásico tiene un modo normal de oscilación con frecuencia ω , el sistema cuántico correspondiente tendrá eigenestados con energía

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2).$$

Por lo tanto, para cada vector de onda posible k existe una infinidad de estados posibles indicados por n . A cada una de estas excitaciones en la escalera armónica de estados se le conoce como fonón. Un fotón es un cuanto de vibración.

Los fonones son análogos a los fotones en muchos sentidos y podemos entenderlos como partículas o como ondas. Además, al considerar los fonones como partícula podemos razonar que es posible colocar múltiples fonones en el mismo estado y por lo tanto son bosones. De igual manera, a una temperatura distinta de cero, existirá una distribución en la ocupación de fonones que podemos describir por medio del factor de ocupación de Bose

$$n_B(\beta\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1},$$

con $\beta = 1/k_B T$. Por lo tanto, el valor esperado de la energía de los fonones con energía

k es

$$E_k = \hbar\omega(k) \left(n_B(\beta\hbar\omega(k)) + \frac{1}{2} \right)$$

Y podemos obtener la energía total al sumar sobre todos los modos fonónicos

$$U_{\text{total}} = \sum_k E_k.$$

El momento de los fonones está dado por $\hbar k$. Sin embargo, como vimos en la discusión anterior, dentro de la cadena, k sólo está definido módulo $2\pi/a$. Debido a esto, definir la conservación el momento ya no es tan claro por lo que más bien será útil hablar de otra cantidad conservada: el momento de cristal o cuasi-momento. Éste se define como el momento módulo la red recíproca, o lo que es lo mismo, acordamos describir al momento sólo dentro de la primer zona de Brillouin.

8.2. Vibraciones en una cadena unidimensional con dos átomos distintos alternados

En la sección anterior estudiamos la cadena diatómica de átomos idénticos. Sin embargo, en materiales más realistas, como NaCl, éste no es el caso. Ahora consideraremos una cadena compuesta de dos átomos distintos alternados.

...

9. La malla recíproca

La malla recíproca en una dimensión: síntesis.

Consideramos una malla periódica en la que los átomos están colocados en las posiciones $x_n = na$ con n un entero y a la longitud de la celda unitaria. Dos puntos en el espacio de k (espacio recíproco) son equivalentes si $k_1 = k_2 + G_m$ con $G_m = 2\pi m/a$, con m entero. Los puntos G_m forman la malla recíproca.

La razón por la que decimos que dos valores distintos de k son equivalentes es porque consideramos ondas de la forma

$$e^{ikx_n} = e^{ikna}.$$

Debido a esta forma de la onda, notamos que al hacer la sustitución $k \rightarrow k + G_m$ la función se queda igual pues

$$e^{i(k+G_m)x_n} = e^{i(k+G_m)na} = e^{ikna} e^{i(2\pi m/a)na} = e^{ikx_n},$$

donde usamos que $e^{i2\pi mn} = 1$. Debido a esto, físicamente la onda con vector k es equivalente a la de $k + G_m$.

Definición general de malla recíproca

Generalizando el caso de una dimensión definimos la malla recíproca de la siguiente manera: Dada una malla de puntos en el espacio directo o de configuración $\{\mathbf{R}\}$, un punto \mathbf{G} pertenece a la **malla recíproca** si y sólo si

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

para todo punto \mathbf{R} en la malla directa.

Podemos construir la malla recíproca considerando primero la malla directa

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3,$$

donde n_1, n_2 y n_3 son enteros y $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 son vectores base de la malla directa. Notemos primero que si construimos vectores base \mathbf{b}_i para la malla recíproca que satisfagan la relación

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

entonces, un vector construido con esta base va a satisfacer la relación $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$ para cualquier vector de la malla directa \mathbf{R} . Para esto es suficiente tomar un vector recíproco arbitrario definido de esta manera

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3,$$

y calcular

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = e^{i(m_1\mathbf{b}_1+m_2\mathbf{b}_2+m_3\mathbf{b}_3)\cdot(n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3)} = e^{2\pi i(n_1m_1+n_2m_2+n_3m_3)}.$$

Entonces, como n_1, n_2 y n_3 son enteros, siempre que tomemos m_1, m_2 y m_3 como enteros, \mathbf{G} será un vector en la malla recíproca.

Podemos construir los vectores \mathbf{b}_j con las propiedades deseadas de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}.\end{aligned}$$

10. Electrones en un potencial periódico

En secciones anteriores hemos considerado algunas propiedades de sistemas periódicos clásicos. En esta sección comenzaremos a considerar aspectos cuánticos de estos sistemas.

10.1. Electrones casi libres

Comenzaremos considerando electrones libres y posteriormente agregaremos un potencial periódico como perturbación.

El Hamiltoniano para electrones libres es

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Los eigenestados correspondientes $|\mathbf{k}\rangle$, las ondas planas con vector de onda \mathbf{k} , tienen energías propias

$$\epsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}.$$

Ahora, consideremos un potencial perturbativo (débil) periódico de tal modo que el Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r}),$$

donde $\hat{V}(\mathbf{r}) = \hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ y \mathbf{R} es cualquier vector base de la malla.

Los elementos de matriz de la perturbación son entonces las componentes de Fourier

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{celda unitaria}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})} V(\mathbf{x} + \mathbf{R}). \end{aligned}$$

debido a que el potencial es periódico podemos reemplazar $V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{x})$ y reescribir esta expresión como

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[\int_{\text{celda unitaria}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right].$$

Aquí, el primer factor en paréntesis cuadrados es cero a menos que $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ sea un vector de la malla recíproca.

Aquí usamos que

$$\sum_n e^{ikan} = \frac{2\pi}{|a|} \sum_m \delta(k - 2\pi m/a).$$

Esta condición sobre $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ puede escribirse como

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$$

si \mathbf{G} es un vector de la red recíproca y se conoce como la *ecuación de Laue*. Esta condición enuncia la conservación del momento del cristal.

Ahora podemos aplicar las reglas de teoría de perturbaciones. A primer orden en la perturbación \hat{V} tenemos que

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \epsilon_0(\mathbf{k}) + V_0,$$

lo que resulta en un cambio constante en la energía de todos los niveles. En lo siguiente supondremos por simplicidad que $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle = 0$.

A segundo orden en teoría de perturbaciones la energía toma la forma

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \sum_{\substack{\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \\ \mathbf{G} \neq 0}} \frac{|\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle|^2}{\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon_0(\mathbf{k}')}.$$

Sin embargo, debemos tener cuidado que para algunos valores de \mathbf{k}' , la diferencia $\epsilon_0(\mathbf{k}) - \epsilon_0(\mathbf{k}')$ se vuelva muy pequeña, en cuyo caso deberíamos usar teoría de perturbaciones para estados degenerados.

Para entender bajo qué condiciones ocurre esta condición degenerada, buscaremos soluciones a la siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} \epsilon_0(\mathbf{k}) &= \epsilon_0(\mathbf{k}') \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{G}. \end{aligned}$$

En el caso unidimensional, donde $\epsilon_0(k) \propto k^2$, la única solución posible a este sistema de ecuaciones es

$$k' = -k = \frac{n\pi}{a},$$

es decir, en las fronteras de las zonas de Brillouin.

Teoría de perturbaciones degenerada

Si dos estados de onda plana $|\mathbf{k}\rangle$ y $|\mathbf{k}'\rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ tienen aproximadamente la misma energía entonces debemos usar teoría de perturbaciones degenerada. Tenemos entonces

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle &= \epsilon_0(\mathbf{k}) \\ \langle \mathbf{k}' | \hat{H} | \mathbf{k}' \rangle &= \epsilon_0(\mathbf{k}') = \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \\ \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k}' \rangle &= V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = V_G^* \\ \langle \mathbf{k}' | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle &= V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} = V_G \end{aligned}$$

En este espacio de Hilbert bidimensional una función de onda puede escribirse como

$$|\Psi\rangle = \alpha |\mathbf{k}\rangle + \beta |\mathbf{k}'\rangle.$$

En esta base la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0(\mathbf{k}) & V_G^* \\ V_G & \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

El polinomio característico para esta matriz es

$$(\epsilon_0(\mathbf{k}) - E)(\epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - E) - |V_G|^2 = 0. \quad (17)$$

Caso k exactamente en la frontera de la zona de Brillouin El caso más sencillo ocurre cuando consideramos valores de \mathbf{k} exactamente en la frontera de la zona de Brillouin. Es decir, cuando $\epsilon_0(\mathbf{k}) = \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. En este caso

$$E_{\pm} = \epsilon_0(\mathbf{k}) \pm |V_G|.$$

Encontramos entonces que se abren brechas energía en las fronteras de la zona de Brillouin. Cada uno de los valores que aparece corresponde a una de los eigenvectores resultantes.

Caso más general: k en la cercanía de la frontera de la zona de Brillouin Podemos extender este resultado al caso donde k no está exactamente en la frontera de la zona de Brillouin sino en su cercanía. Entonces consideremos el vector de onda $k = n\pi/a + \delta$, donde δ es un valor pequeño y n es entero. Debido al potencial periódico, este estado tiene un elemento de matriz $\langle k' | \hat{V} | k \rangle$ distinto de cero para $k' = k + G = -\frac{n\pi}{a} + \delta$. Entonces tenemos que

$$\begin{aligned}\epsilon_0(+n\pi/a + \delta) &= \frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 + 2n\pi\delta/a + \delta^2] \\ \epsilon_0(-n\pi/a + \delta) &= \frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 - 2n\pi\delta/a + \delta^2]\end{aligned}$$

Ahora, al calcular el polinomio característico de la Eq. 17 tenemos

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 + \delta^2] - E + \frac{\hbar^2}{2m} 2n\pi\delta/a \right) \\ &\times \left(\frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 + \delta^2] - E - \frac{\hbar^2}{2m} 2n\pi\delta/a \right) - |V_G|^2 = 0\end{aligned}$$

o bien

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 + \delta^2] - E \right)^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} 2n\pi\delta/a \right)^2 + |V_G|^2$$

y por lo tanto

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} [(n\pi/a)^2 + \delta^2] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} 2n\pi\delta/a \right)^2 + |V_G|^2}.$$

Haciendo una expansión en serie para δ pequeña finalmente obtenemos

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2(n\pi/a)^2}{2m} \pm |V_G| + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \left[1 \pm \frac{\hbar^2(n\pi/a)^2}{m} \frac{1}{|V_G|} \right]$$

Para el caso de una perturbación pequeña, el segundo término del paréntesis cuadrado es grande por lo que obtenemos dos parábolas: una que abre hacia arriba y la otra hacia abajo. Los puntos críticos de estas están separados por una brecha de $2|V_G|$.

Como se muestra en las Figuras 14 y 15, el resultado de la perturbación periódica es que se abren brechas de energía en la relación de dispersión cerca de la frontera de la zona de Brillouin.

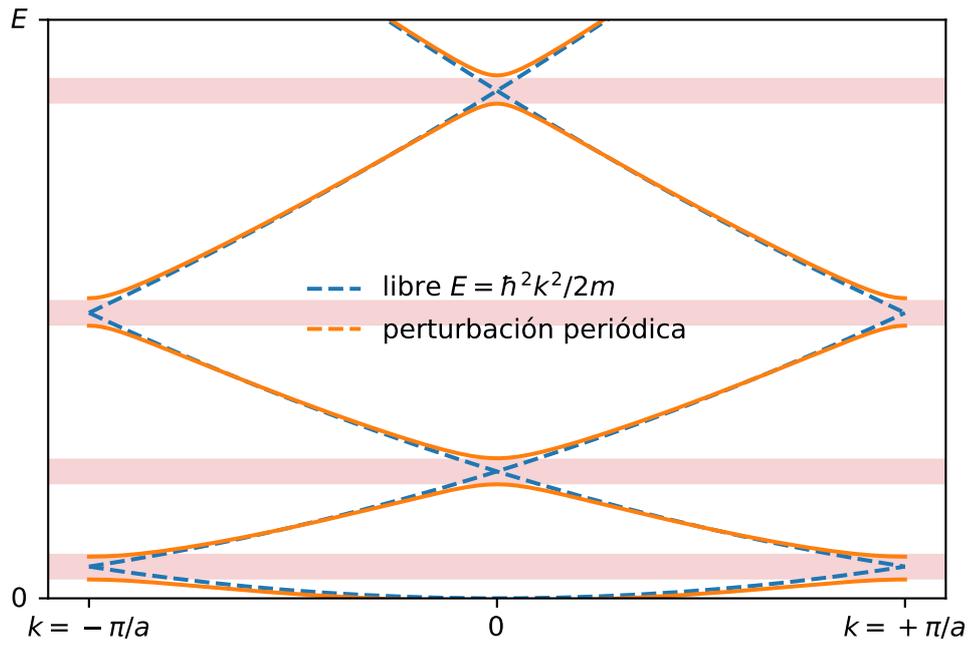


Figura 14: Relación de dispersión para electrones perturbados por un potencial periódico. El potencial periódico resulta en una relación de dispersión periódica por lo que mostrar un periodo es suficiente. Un periodo centrado en $k = 0$ se denomina como la primer zona de Brillouin.

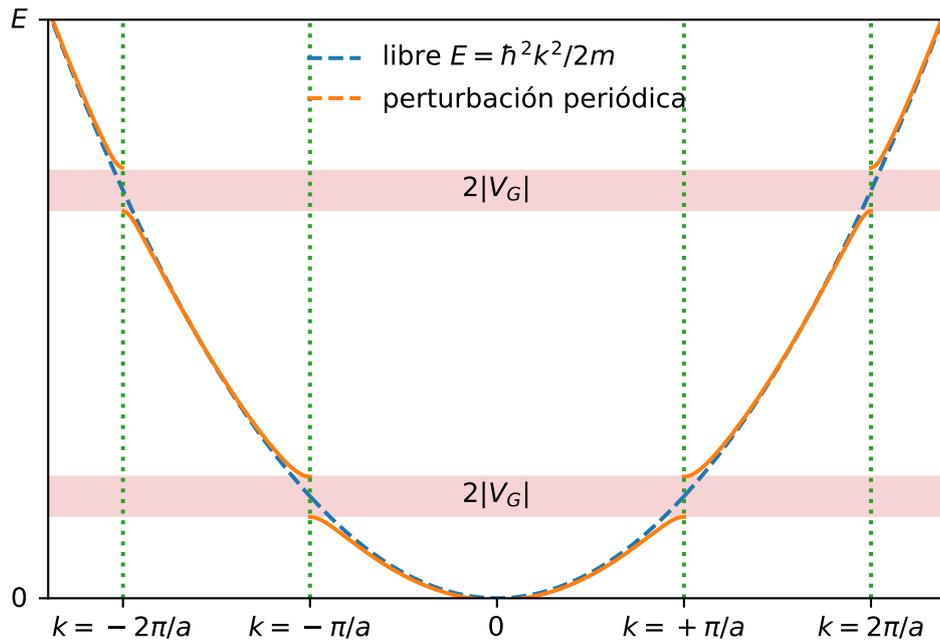


Figura 15: Relación de dispersión de electrones perturbados por un potencial periódico en el esquema extendido. En este diagrama se muestra la misma relación de dispersión que en la Figura 14. En este caso se muestra en el esquema extendido en varios periodos. Se resalta en rojo que debido a la interacción periódica se abren brechas de energía de ancho $2V_G$. Cerca de la frontera $k = \pm\pi/a$, las energías de la primera banda son empujadas hacia abajo mientras que las de la segunda banda aumentan.

10.2. El teorema de Bloch

En esta sección hemos considerado que si el sistema físico es periódico entonces las funciones de onda correspondientes también deben serlo. Sin embargo varios resultados que hemos estado usando resultan del teorema de Bloch.

Teorema de Bloch: Un electrón en un potencial periódico tiene eigenestados de la forma

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}), \quad (18)$$

donde $u(\mathbf{r})$ es una función periódica con el mismo periodo que el potencial.

Para probar esto consideremos un operador de traslación dentro de la malla \hat{T}_{n_1, n_2, n_3} que traslada una función de onda por $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ con n_1, n_2 y n_3 enteros. Lo primero que es útil notar es que la función definida en la Ecuación 18 es una eigenfunción de la familia de operadores $\mathcal{T} = \{\hat{T}_{n_1, n_2, n_3}\}$.

Para esto, consideremos una eigenfunción ψ de todos los operadores de la familia \mathcal{T} . Ésta cumple que

$$\hat{T}_{1,0,0}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) = C_1\psi(\mathbf{r}),$$

o en general

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = C_j\psi(\mathbf{r})$$

para $j = 1, 2, 3$, donde C_j son los eigenvalores que no dependen de \mathbf{r} . Debido a que en la expresión anterior tanto $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j)$ como $\psi(\mathbf{r})$ están normalizadas C_j debe tener módulo igual a 1 y por lo tanto podemos expresarlo como $C_j = e^{2\pi i\theta_j}$. Definamos ahora el vector en el espacio recíproco $\mathbf{k} = \theta_1\mathbf{b}_1 + \theta_2\mathbf{b}_2 + \theta_3\mathbf{b}_3$. Finalmente definamos

$$u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}).$$

Notemos entonces que

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j)}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_j}e^{2\pi i\theta_j}\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{-2\pi i\theta_j}e^{2\pi i\theta_j}\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}).$$

Por lo tanto, $u(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la malla.

Por definición, para un sistema periódico. El hamiltoniano debe conmutar con todos los operadores de la familia \mathcal{T} y por lo tanto debemos poderlos diagonalizar simultáneamente. Dado que las eigenfunciones de \mathcal{T} son de la forma $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$ las eigenfunciones del Hamiltoniano deben tener la misma forma.

En el esquema reducido, en el que sólo dibujamos la primer zona de Brillouin, pueden existir varios estados para cada valor de \mathbf{k} . Para esto podemos escribir las funciones de onda de Bloch como $\psi^n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u^n(\mathbf{r})$, donde n indicia los distintos estados para un valor de \mathbf{k} .

En general, cualquier función $u(\mathbf{r})$ es periódica si y sólo si se puede escribir como una suma sobre los vectores de la malla recíproca²

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

²Ver tarea.

donde $\tilde{u}_{\mathbf{G}}$ son coeficientes constantes³. Esta forma de $u(\mathbf{r})$ garantiza que $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ para cualquier vector de la malla directa \mathbf{R} . Siguiendo esto y el Teorema de Bloch, la función de onda se puede expresar como

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Por lo tanto, el Teorema de Bloch es equivalente a afirmar que los eigenestados del sistema son una suma de ondas planas todas con el mismo momento de cristal. Como resultado de esto, la ecuación de Schrödinger para un sistema periódico va a ser diagonal por bloques en la base de $|\mathbf{k}\rangle$, donde cada estado $|\mathbf{k}\rangle$ sólo se mezcla con estados que difieren por un vector recíproco \mathbf{G} . Es decir, sólo se mezcla con estados del mismo momento del cristal y por tanto la interacción periódica conserva el momento del cristal.

Implicaciones del teorema de Bloch

- Es importante notar que para un electrón libre con momento \mathbf{p} , su vector de onda es \mathbf{p}/\hbar , para la función de Bloch \mathbf{k} no es proporcional al momento electrónico. Esto se debe a que el Hamiltoniano con potencial periódico no es traslacionalmente invariante y por lo tanto sus eigenestados no serán simultáneamente eigenestados de momento. Si aplicamos el operador de momento $\hat{\mathbf{p}} = (\hbar/i)\nabla$ a la función de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar}{i} \nabla \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right) \\ &= \hbar \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Con lo cual vemos que no siempre es un eigenestado de momento. Aquí $\hbar \mathbf{k}$ es el *momento cristalino* del electrón que es un número cuántico característico de la simetría traslacional discreta en un potencial periódico.

- Una manera equivalente de enunciar el teorema de Bloch es que para cualquier vector de la malla directa \mathbf{R} , las eigenfunciones de un potencial periódico cumplen

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Con esto podremos ver que el vector de onda \mathbf{k} siempre puede ser confinado a la primera zona de Brillouin (PZB). Si tenemos un vector de onda \mathbf{k}' fuera de la PZB siempre lo podemos escribir como

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G},$$

donde \mathbf{G} es un vector de la malla recíproca y \mathbf{k} está en la PZB. Ahora, si la Ecuación 19 se cumple para \mathbf{k}' también se cumplirá para \mathbf{k} debido a que $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$.

³Los coeficientes $\tilde{u}_{\mathbf{G}}$ son en realidad la transformada de Fourier de $u(\mathbf{r})$ evaluada en \mathbf{G} .

10.3. Estructura de bandas y propiedades ópticas de los sólidos

En esta sección estudiaremos algunas consecuencias de la estructura de bandas obtenida en la sección anterior. Sin embargo, primero estudiaremos una generalización a mayores dimensiones y las deficiencias de esta teoría.

Bandas en dos dimensiones: malla cuadrada

Los resultados de la sección anterior se resumen en las Figuras 14 y 15. Aquí se muestra cómo la relación de dispersión parabólica de un electrón libre se convierte en una serie de bandas de energías permitidas con separaciones de $2|V_G|$ entre ellas. Esto resulta porque el potencial periódico acopla los estados con k y $k + G$ resultando en un cruce evitado como fue observado en el caso del átomo de dos niveles al introducir un acoplamiento. Una manera de hacer una síntesis de este resultado es notar que cerca de la frontera $k = \pm\pi/a$, las energías de la primera banda son empujadas hacia abajo mientras que las de la segunda banda son empujadas hacia arriba debido a la perturbación periódica. Con esta observación podemos generalizar el resultado a mayores dimensiones sin necesidad de calcularlo explícitamente.

Para construir la malla recíproca es suficiente recordar la relación con los vectores primitivos de la malla directa $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Así podemos ver que en el caso de una malla cuadrada, donde \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son ortogonales entre sí, entonces \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 también deben ser ortogonales entre sí y deben apuntar en la misma dirección que \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 .

Otra manera general de definir a la malla recíproca es como la transformada de Fourier de la malla directa si consideramos esta última como una “densidad” de puntos de la malla

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \delta^{(3)}(\mathbf{r} - n_1\mathbf{a}_1 - n_2\mathbf{a}_2 - n_3\mathbf{a}_3).$$

Similar al caso unidimensional, en mayores dimensiones la primera zona de Brillouin es la colección de puntos \mathbf{k} tales que están más cerca al punto de la malla recíproca $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ que a cualquier otro punto de la malla. De acuerdo con esta definición, podemos construir la primera zona de Brillouin como una celda de Wigner-Seitz de la malla recíproca.

Para una malla cuadrada bidimensional generada por los vectores

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= (a, 0) \\ \mathbf{a}_2 &= (0, a)\end{aligned}$$

la primera zona de Brillouin se muestra como un cuadrado en la Figura 16.

Celdas monovalentes

En el caso en el que tengamos un único electrón de valencia por celda unitaria la primera zona de Brillouin estará llena hasta la mitad debido a los dos estados posibles

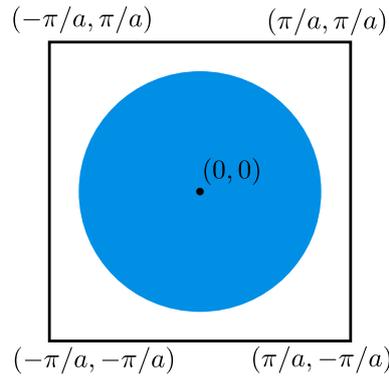


Figura 16: Primer zona de Brillouin en dos dimensiones para una malla cuadrada. En azul se muestra la superficie de Fermi cuando cada celda (átomo) tiene un electrón de valencia en el caso donde no hay potencial. Debido a que existen dos posibles estados de espín del electrón la primer zona de Brillouin está llena hasta la mitad.

de espín. En ausencia de potencial periódico la superficie de Fermi, definida como el conjunto de valores de \mathbf{k} que corresponden al máximo valor de energía ocupado, tendrá la forma de un disco como se muestra en la Figura 16. En tres dimensiones la superficie de Fermi será una esfera.

Para considerar el efecto de una perturbación es suficiente recordar que cerca de la frontera de la primer zona de Brillouin, las energías de la primer banda son empujadas hacia abajo mientras que las de la segunda banda son empujadas hacia arriba. Debido a esto, al introducir una perturbación periódica la superficie de Fermi se deformará como se muestra en la Figura 17. La deformación ocurre de tal modo que los puntos más cercanos a la frontera de la zona de Brillouin son empujados a menor energías más que los puntos lejos de la frontera. En cualquiera de los casos, es posible aún hacer excitaciones de baja energía en estos materiales por lo que se siguen comportando como conductores eléctricos.

Celdas bivalentes

En ausencia de un potencial periódico, la superficie de Fermi para un sólido cuyas celdas unitarias tienen dos electrones de valencia también debe ser un círculo en 2D o una esfera en 3D como se muestra en la Figura 18. En el caso de dos electrones de valencia por celda unitaria, el área del mar de Fermi es del mismo tamaño que el área de la primer zona de Brillouin.

Deficiencias de la teoría de bandas

En el modelo de teoría de bandas que hemos estado discutiendo hemos encontrado que la estructura de la banda y cuán llenas están determinan sus propiedades eléctricas y térmicas.

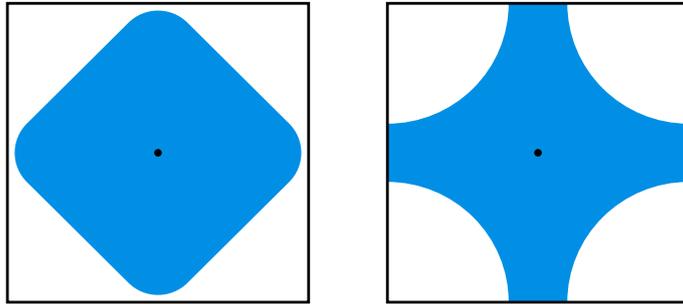


Figura 17: Deformación de superficie de Fermi de una malla cuadrada monovalente debido a una perturbación periódica. La imagen izquierda corresponde a una menor perturbación que la imagen derecha.

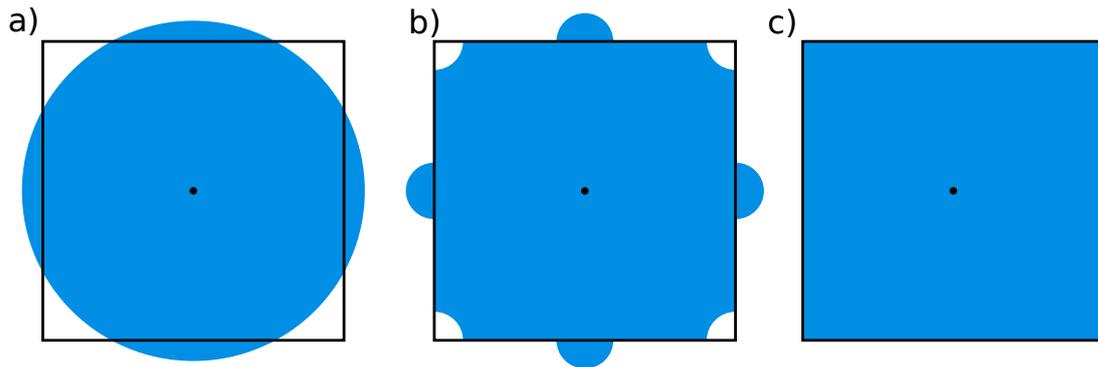


Figura 18: Deformación de superficie de Fermi de una malla cuadrada bivalente debido a una perturbación periódica. a) Superficie de Fermi para electrones libres. En contraste con el caso unidimensional, la primera banda no se llena completamente antes de comenzar a llenar la segunda. b) Al aplicar una perturbación débil, el paisaje de energía se deforma causando que más electrones ocupen la banda más baja. c) Para un potencial periódico suficientemente fuerte, la primera zona de Brillouin se llena por completo y la superficie de Fermi es cuadrada. Las esquinas de la primera zona de Brillouin son las últimas en llenarse pues son los estados de mayor energía cinética por lo que requieren de una mayor perturbación para que su ocupación sea energéticamente favorable.

Algo que hemos visto es que para sistemas cuya celda unitaria contiene un número impar de electrones de valencia, donde la banda que de mayor energía que contiene electrones está a mitad de llenar, debe comportarse como un metal. Sin embargo, resulta que esto no siempre es el caso. La razón por lo que la teoría de bandas falla en esta predicción es porque ignoramos interacciones entre los electrones en este modelo. Si las interacciones son suficientemente fuertes no es energéticamente favorable que un electrón salte de un átomo a otro y por tanto no se pueden mover a lo largo del material.

Otra falla de la teoría de bandas es el caso de materiales magnéticos en los que se tiene una diferencia en el número de electrones en el estado $|\uparrow\rangle$ y en el $|\downarrow\rangle$ aún cuando el campo magnético externo $\mathbf{B}_{\text{ext}} = 0$. En teoría de bandas ambos estados son tratados indistintamente y no existe alguna razón para obtener un desbalance. Veremos más adelante que esto también se debe a interacciones entre electrones.

Ahora continuaremos a estudiar otros resultados que podemos obtener de la teoría de bandas.

Propiedades ópticas de los sólidos

En esta sección estudiaremos cómo responden los sólidos a la luz dependiendo de su estructura de bandas.

La luz visible se encuentra en un rango de 390 nm (3.2 eV) a 740 nm (1.7 eV). En un material aislante, si la brecha de energía entre la banda de valencia (la banda llena de mayor energía) y la banda de conducción (la banda siguiente a la banda de valencia) es mayor a 3.2 eV entonces el material será transparente. Esto se debe a que cualquier fotón visible no tiene la energía para excitar un electrón y por tanto no será absorbido. Ejemplos de materiales que cumplen esta propiedad son el diamante o el cuarzo.

Si la brecha entre estas bandas es menor, y resulta posible excitar electrones con algún rango de luz visible, este material tendrá algún color. El color estará determinado por cuáles longitudes de onda se transmiten por el medio y por la intensidad en que las distintas frecuencias de luz son absorbidas.

Por otro lado, los metales son buenos conductores por lo tanto, como viste en tu curso de electromagnetismo, son reflejantes. El hecho de que los colores de distintos metales como oro, plata o cobre sean diferentes se debe a el ancho de la banda de valencia en cada uno de los materiales es distinto. La banda más ancha es la de plata por lo que transiciones de mayor energía son más probables en este material que en oro o cobre.

Sin embargo, las propiedades ópticas específicas de cada materia dependerán de los detalles de la estructura de bandas como:

- La presencia de transiciones directas e indirectas.
- La forma de la superficie.
- Impurezas en el material. Por ejemplo, un diamante puro es transparente mientras que si tiene impurezas de boro es azul y con impurezas de nitrógeno es amarillento.

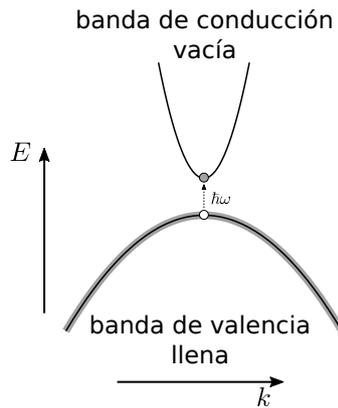


Figura 19:

10.4. Dinámica de electrones en bandas

Para excitar electrones de un aislante, es necesario que la energía de excitación supere la brecha del aislante. Cuando esta condición se cumpla, un electrón es transferido de la banda de valencia a la banda de conducción dejando detrás un hueco en la banda de valencia como se muestra en la Figura 19. La energía de excitación puede provenir de diversos mecanismos como un fotón o de energía térmica. Cabe notar que mientras un electrón tiene carga negativa, un hueco tendrá carga positiva.

Esta creación de pares electrón-conductor/hueco es análoga a la creación de un par electrón/positrón donde es necesario que la energía del fotón γ supere la brecha $2m_e c^2$. Además cuando el electrón/positrón o el electrón-conductor/hueco se reencuentran estos se aniquilan emitiendo un fotón.

En una red cristalina perfecta formada, por ejemplo, de átomos de silicio la cantidad de huecos siempre será igual a la cantidad de electrones conductores y de huecos será la misma. Sin embargo al introducir impurezas de fósforo, que tiene un electrón adicional entonces se tendrán electrones conductores (pues la banda de valencia ya estaba llena) sin necesidad de crear huecos. Por otro lado, con impurezas de boro o aluminio se quitará un electrón de la red creando un hueco sin haber agregado electrones conductores.

Electrones

Para electrones libres la relación de dispersión es parabólica donde la abertura de la parábola depende de la masa a través de $E = \frac{\hbar k^2}{2m}$. De manera general en las bandas electrónicas será posible encontrar mínimos en la relación de dispersión cuyo valor es E_0 y posición es k_{\min} . Haciendo una expansión de Taylor alrededor de este mínimo podemos escribir

$$E = E_0 + \frac{1}{2}\alpha(k - k_{\min})^2 + \dots$$

con $\alpha = \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} > 0$. De este modo, será útil definir una masa efectiva del electrón m^* a través de

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}, \quad (20)$$

donde $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} > 0$. Así, obtenemos una relación de dispersión

$$E \approx E_0 + \frac{1}{2m^*}(k - k_{\min})^2$$

Esta relación es muy parecida a la de un electrón libre salvo que debemos medir el vector de onda respecto a k_{\min} .

Además, podemos hablar de la velocidad de grupo dada en general por $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$ en este caso como

$$v_g = \frac{\hbar(k - k_{\min})}{m^*}.$$

Así, si $k > k_{\min}$ la partícula se mueve hacia la derecha mientras que con $k < k_{\min}$ lo contrario ocurre.

Masa efectiva Haremos un tratamiento simplificado de la masa efectiva pero es importante tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

1. En general, la masa efectiva puede ser anisotrópica para cristales anisotrópicos. Es decir, la masa efectiva depende de la dirección en la que se mueve la partícula.
2. Cuando la banda de conducción tenga varios mínimos a la misma energía el tratamiento debe tomar en cuenta en cuál de los mínimos se encuentra el electrón.
3. Debido a cómo definimos la masa efectiva en la Ecuación 20, en la primera banda mostrada en la Figura 14, la masa efectiva como función de k tendrá un valor positivo en el centro de la PZB mientras que será negativa cerca de las fronteras de la PZB debido a que la concavidad de la relación de dispersión cambia.

Huecos

Análogo a como lo definimos para electrones, podemos definir una masa efectiva para huecos. Existen varias convenciones en la literatura para definir la masa efectiva de los huecos. Al igual que con todo, lo importante es escoger una convención y mantener la consistencia durante un cálculo. Aquí usaremos la convención del libro de Simon.

En la cima de una banda de valencia la relación de dispersión se puede escribir como

$$E = E_0 - \frac{1}{2}\alpha(k - k_{\max})^2 + \dots$$

con $\alpha = -\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} > 0$. Definimos ahora la masa efectiva como

$$\frac{\hbar^2}{m_{\text{hueco}}} = -\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}.$$

Es importante notar el signo en esta definición. Con esta convención, se define la masa efectiva como positiva en la cima de la banda. Esta convención tiene sentido pues se requiere de una energía positiva para impulsar un hueco de la cima de la banda a un costado. Esto se puede entender pues este proceso es equivalente a impulsar un electrón de un costado de la banda a la cima. Es decir

$$E_{\text{electrón}}(\mathbf{k}) = -E_{\text{hueco}}(\mathbf{k}).$$

Ahora, para entender lo que ocurre en términos de momento con los huecos consideremos que al agregar un electrón en el estado \mathbf{k} a una banda, el momento cristalino contenido en la banda se incrementa por $\hbar\mathbf{k}$. De igual manera, al quitar un electrón en el estado \mathbf{k} , el momento cristalino disminuye por $\hbar\mathbf{k}$. Debido a esto es conveniente definir el vector de onda de un hueco como

$$\mathbf{k}_{\text{hueco}} = -\mathbf{k}_{\text{electrón}}.$$

Esta definición además tiene sentido pues al calcular la velocidad de grupo de un hueco

$$\mathbf{v}_{\text{hueco}} = \frac{\nabla_{k_{\text{hueco}}} E_{\text{hueco}}}{\hbar}.$$

El signo negativo de $\mathbf{k}_{\text{hueco}}$ se cancela con el de E_{hueco} y obtenemos

$$\mathbf{v}_{\text{hueco}} = \mathbf{v}_{\text{electrón}}.$$

Por lo tanto, la evolución temporal de un estado cuántico es independiente de si el estado está o no ocupado.

Propiedades eléctricas de materiales

En 1900 Paul Drude se dio cuenta que podía aplicar la teoría cinética de Boltzmann para entender el movimiento de los electrones en metales. Para su teoría hizo las siguientes suposiciones

1. Los electrones tienen un tiempo de dispersión τ . Es decir, la probabilidad de dispersarse en un intervalo dt es dt/τ .
2. Una vez que ocurre un evento de dispersión, los electrones regresan a un estado con $\mathbf{p} = 0$.
3. Entre eventos de dispersión los electrones están sujetos a campos magnéticos y eléctricos externos.

Ahora, consideremos un electrón con momento \mathbf{p} a un tiempo t y calculemos qué momento tendrá al momento $t + dt$. Hay dos términos en la respuesta. Existe una probabilidad dt/τ de que tenga momento 0 y una probabilidad $(1 - dt/\tau)$ de que siga la ecuación de movimiento usual $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}$. Al juntar estos dos términos obtenemos

$$\langle \mathbf{p}(t + dt) \rangle = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}dt) + \mathbf{0}dt/\tau.$$

Manteniendo únicamente los términos lineales en dt obtenemos

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}.$$

Si consideramos el caso de electrones en un campo eléctrico entonces nuestra ecuación de movimiento resulta en

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}.$$

En estado estacionario $d\mathbf{p}/dt = 0$ y $m\mathbf{v} = p = -e\tau\mathbf{E}$ con m la masa del electrón y \mathbf{v} su velocidad. Así, para una densidad n de electrones en un metal, la corriente eléctrica es

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v} = \frac{e^2\tau n}{m}\mathbf{E}.$$

Con la conductividad σ definida vía $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ tenemos

$$\sigma = \frac{e^2\tau n}{m}.$$

La principal falla de esta teoría es que no toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Debido a esto sólo es válida cuando existen densidades electrónicas bajas. De cualquier modo, usando un esquema semiclásico, podemos escribir la ecuación de transporte de Drude para los electrones en la banda de conducción.

$$m_e^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{m_e^* \mathbf{v}}{\tau}.$$

De manera similar podemos escribir una ecuación para huecos

$$m_h^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{m_h^* \mathbf{v}}{\tau}.$$

Nótese que aquí usamos una carga positiva para los huecos.

El tiempo de dispersión y la masa efectiva determinan la movilidad μ de cargas en el medio que se define como la razón de la velocidad de los portadores de carga entre el campo eléctrico que en un estado estacionario es

$$\mu = \frac{|\mathbf{v}|}{|\mathbf{E}|} = \left| \frac{e\tau}{m^*} \right|.$$

11. Magnetismo

Cuando estudiamos la estructura de los átomos hablamos acerca de las Reglas de Hund y de cómo éstas nos permiten calcular momento magnético neto para ciertos átomos. De este modo encontramos que existen algunas especies como el disprosio que son más magnéticas que otras. Posteriormente durante hablamos de la teoría de bandas donde ignoramos las propiedades magnéticas de los átomos por completo. En esta sección hablaremos de los efectos colectivos de las propiedades magnéticas de los átomos.

Para hablar de magnetismo comenzaremos por considerar un modelo sencillo donde podremos describir los fenómenos magnéticos más importantes. El modelo hace las siguientes suposiciones:

1. Consideraremos un arreglo regular de átomos.
2. No hay salto de electrones de un sitio a otro (Esto nos ahorra pensar en términos de teoría de bandas).
3. En cada átomo hay un momento magnético que llamaremos espín y denotaremos como $\hat{\mathbf{S}}_i$ para el i -ésimo átomo.
4. La interacción entre espines tiene la forma

$$\hat{H} = \sum_i g\mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$$

con $J_{ij} = J_{ji}$ la constante de interacción entre los átomos i y j .

Este modelo es conocido como el modelo de Heisenberg. Es común simplificar este modelo aún más haciendo

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{si } |i - j| = 1 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Además, si ignoramos el campo magnético externo por un momento tenemos que

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (21)$$

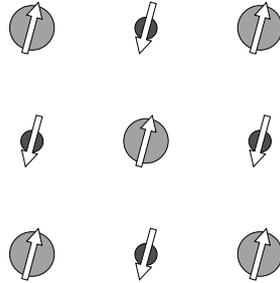
donde $\sum_{\langle i,j \rangle}$ significa que sólo sumamos si i y j son primeros vecinos.

Existen varias posibilidades de lo que puede ocurrir con este Hamiltoniano.

- Caso $J > 0$: Para minimizar la energía del Hamiltoniano los espines se alinean y esto da origen al ferromagnetismo $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$. Donde la magnetización total del sistema $\mathbf{M} \neq 0$
- Caso $J < 0$: En este caso la energía se minimiza cuando los espines se alternan $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. En este caso lo que se produce es un antiferromagneto donde la magnetización total es $\mathbf{M} = 0$.

No siempre es posible anti-alinear los espines en una malla. Por ejemplo, los espines cuánticos 1/2 no se pueden acomodar de manera alternada (anti-alineada) en una malla triangular. A un sistema de este tipo de le denomina un antiferromagneto frustrado.

Otra posibilidad es cuando se tiene una malla formada por dos átomos con momento magnético distinto como se muestra en el dibujo siguiente.



A pesar de que cada espín apunta en la dirección opuesta a sus vecinos, éstos no se cancelan resultando en una magnetización efectiva. A estos sistemas se les conocen como ferrimagnetos.

En cualquiera de estos sistemas hemos hablado de que los espines se alinean o anti-alinean pero no hemos hablado acerca de la dirección específica en la que apuntan. En el Hamiltoniano de interacción de Heisenberg presentado en la Ecuación 21 es simétrico ante rotaciones por lo que este término no puede resultar en una dirección preferencial de alineación. Para tomar en cuenta una anisotropía del material es necesario agregar otro término al Hamiltoniano. Una posibilidad es escribir

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \kappa \sum_i (\hat{S}_i^z)^2,$$

que representa la situación de una malla tetragonal (cúbica estirada en alguna dirección). Por otro lado, para un sistema donde los espines se alinean a lo largo de los ejes ortogonales de una malla cuadrada podemos usar el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \kappa \sum_i \left[(\hat{S}_i^x)^4 + (\hat{S}_i^y)^4 + (\hat{S}_i^z)^4 \right].$$

Es necesario elevar estos términos a la cuarta potencia pues de otro modo el término proporcional a κ sería la suma de la magnitud de cada espín.

En Para una anisotropía débil ($\kappa \ll |J|$) los espines se (anti)alinearán entre sí antes (con mayor prioridad) que alinearse con la anisotropía. Para una anisotropía fuerte ($\kappa \gg |J|$) esto obligaría a los espines a alinearse a esa dirección antes que (anti)alinearse entre sí. Finalmente esto resultará en la misma forma del estado base para ambos casos y la diferencia principal se encuentra en cómo responden a pequeñas excitaciones.

Considerando el caso ferromagnético ($J > 0$) con una anisotropía débil, las pequeñas excitaciones se manifiestan como pequeñas desalineaciones de los espines respecto al eje de la anisotropía mientras que se mantienen alineados entre sí. En el caso de anisotropía

fuerte, las excitaciones se presentan como espines invertidos que se mantienen alineados al eje de la anisotropía. En el límite $\kappa \rightarrow \infty$ encontramos que el espín sólo puede tomar los valores $S_z = +S$ o $S_z = -S$. Así, un nuevo modelo efectivo puede escribirse

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + g\mu_B B \sum_i \sigma_i,$$

donde $\sigma_i = \pm S$. Este modelo es conocido como el modelo de Ising y es referido frecuentemente como el “átomo de hidrógeno” de la mecánica estadística pues es extremadamente simple y al mismo tiempo manifiesta muchas de las características más importantes de un sistema estadístico complejo.