

Capítulo 6

Interacción con radiación.

6.1. Perturbaciones dependientes del tiempo.

Hasta ahora hemos estudiado la interacción de los átomos con campos estáticos ya sea eléctricos (efecto Stark) o magnéticos (efecto Zeeman). Ahora nos interesa estudiar la interacción de los átomos con campos oscilantes. En particular nos preguntamos cuál es el efecto de una onda electromagnética plana monocromática sobre un átomo. Escribimos el vector eléctrico de la onda de la forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \hat{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (6.1)$$

donde E_0 es la amplitud del campo y hemos supuesto que la onda plana se propaga en la dirección \vec{k} y está linealmente polarizada en la dirección $\hat{\epsilon}$.

Suponemos conocido el Hamiltoniano H_0 del átomo y que hemos resuelto el problema de sus estados estacionarios. Esto es, hemos obtenido un conjunto completo de eigenfunciones y eigenvalores $\{\phi(\vec{r}, t), E_i\}$ tales que

$$H_0 \phi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = E_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i(\vec{r}) \quad (6.2)$$

donde explícitamente escribimos la eigenfunción ϕ_i como el producto de la exponencial dependiente del tiempo por la función espacial u_i .

Supongamos ahora que tenemos un átomo de un electrón (los resultados que obtengamos se pueden generalizar fácilmente a átomos multielectrónicos). El electrón interacúa con el campo eléctrico de la onda. La energía de interacción es:

$$V(\vec{r}, t) = -e \vec{E} \cdot \vec{r} \quad (6.3)$$

y nos preguntamos el efecto de añadir este término al Hamiltoniano. Esto es, queremos resolver la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (6.4)$$

donde el nuevo Hamiltoniano es la suma

$$H = H_0 + V(\vec{r}, t) \quad (6.5)$$

La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo de la mecánica cuántica nos dice cómo resolver este problema, al menos de una forma aproximada. Para empezar, recordemos que el conjunto $\{\phi_i\}$ es un conjunto completo de eigenfunciones. Por tanto podemos escribir la función solución de nuestro problema como

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_i c_i(t) \phi_i(\vec{r}, t) \quad (6.6)$$

donde hemos supuesto que los coeficientes c_i dependen del tiempo. Como siguiente paso sustituimos esta expansión en la ecuación de Schroedinger. Necesitamos los términos

$$H\psi = (H_0 + V)\psi = \sum_i [c_i E_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i + c_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) V u_i] \quad (6.7)$$

e

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar \sum_i [\dot{c}_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i + E_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i] \quad (6.8)$$

Al momento de igualarlos el primer término del miembro izquierdo cancela el segundo término del miembro derecho, resultando:

$$\sum_i c_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) V u_i = i\hbar \sum_i \dot{c}_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i \quad (6.9)$$

Ahora multiplicamos ambos miembros por una de las funciones u_j^* e integramos sobre todo el espacio:

$$\sum_i c_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) \int u_j^* V u_i d^3 \vec{r} = i\hbar \sum_i \dot{c}_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) \int u_j^* u_i d^3 \vec{r} \quad (6.10)$$

Tomamos en cuenta que el conjunto $\{u_i\}$ es ortonormal y por tanto del lado derecho sólo queda en la suma el término con $i = j$. En el miembro izquierdo suponemos conocida cada una de las integrales

$$\mathcal{V}_{ji}(t) = \int u_j^* V(\vec{r}, t) u_i d^3 \vec{r} \quad (6.11)$$

resultando la ecuación para \dot{c}_j :

$$\dot{c}_j = -\frac{i}{\hbar} \sum_i c_i \exp[-i\frac{E_i - E_j}{\hbar}t] \mathcal{V}_{ji}(t) \quad (6.12)$$

Por último llamamos $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ y obtenemos una ecuación para la evolución temporal de los coeficientes c_i que es totalmente equivalente a la ecuación de Schroedinger (esto es, hasta ahora no hemos hecho ninguna aproximación)

$$\dot{c}_j = -\frac{i}{\hbar} \sum_i c_i \exp(-i\omega_{ij}t) \mathcal{V}_{ji}(t) \quad (6.13)$$

Suponemos ahora que para $t = 0$, que es justo el instante en que "encendemos" el campo oscilante, el átomo se encontraba en uno de los estados de H_0 , en el estado n . Esto implica que $c_n(0) = 1$ y que $c_i(0) = 0$ para $i \neq n$. La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo hace la aproximación de que nunca nos alejamos mucho de esta condición inicial. Esto es, podemos sustituir estos valores ($c_i = \delta_{in}$) para todo tiempo posterior en el miembro derecho de la ecuación para \dot{c}_j , resultando la ecuación diferencial:

$$\dot{c}_j = -\frac{i}{\hbar} \exp(-i\omega_{nj}t) \mathcal{V}_{jn}(t) \quad (6.14)$$

que puede ser integrada de manera trivial

$$c_j(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i\omega_{nj}t') \mathcal{V}_{jn}(t') dt' \quad (6.15)$$

Lo que hemos hecho nos permite resolver de manera aproximada la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo, mediante los coeficientes de la expansión c_j . ¿Qué significa el coeficiente c_j ? De acuerdo a la mecánica cuántica es la amplitud de probabilidad de encontrar al átomo en el estado j sabiendo que al tiempo $t = 0$ se encontraba en el estado n . Por tanto $|c_j(t)|^2$ es la probabilidad de que por efecto de la radiación electromagnética el sistema haya pasado del estado n al j . Diremos entonces que $|c_j(t)|^2$ es la probabilidad de transición del estado n al j .

6.2. La aproximación dipolar eléctrica

Excepto por el comienzo, no hemos utilizado la expresión explícita para la onda plana, monocromática y linealmente polarizada. Si ahora sustituimos

$V(\vec{r}, t)$ podemos calcular $\mathcal{V}_{jn}(t)$ de acuerdo con

$$\mathcal{V}_{jn}(t) = -eE_0 \int u_j^* \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) u_n d^3 \vec{r} \quad (6.16)$$

Supongamos que la onda está polarizada en la dirección x . Esto es $\hat{\epsilon} = \hat{i}$ y por tanto $\hat{\epsilon} \cdot \vec{r} = x$. En este caso $\mathcal{V}_{jn}(t)$ queda de la forma:

$$\mathcal{V}_{jn}(t) = -eE_0 \int u_j^* x \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) u_n d^3 \vec{r} \quad (6.17)$$

En principio si sabemos las funciones de onda del átomo podemos calcular esta integral. Sin embargo realizaremos una aproximación más para simplificarla. Para justificar esta nueva simplificación hagamos un análisis del orden de magnitud del término espacial en el argumento del coseno. La magnitud del vector de onda \vec{k} es $2\pi/\lambda$ donde λ es la longitud de onda de la radiación empleada. Supongamos que nuestra onda está en el visible. Una longitud de onda característica del visible es 500 nm . Por otra parte, el vector de posición \vec{r} es del tamaño del átomo, aproximadamente igual al radio de Bohr $a_0 \sim 0.05 \text{ nm}$. Luego entonces el producto $\vec{k} \cdot \vec{r} \sim 2\pi \times 10^{-4}$ es bastante pequeño. Por consiguiente podemos despreciar la dependencia espacial en el coseno. Lo sacamos de la integral y $\mathcal{V}_{jn}(t)$ resulta

$$\mathcal{V}_{jn}(t) = -eE_0 \cos(\omega t) \int u_j^* x u_n d^3 \vec{r} = -eE_0 x_{jn} \cos(\omega t) \quad (6.18)$$

donde x_{jn} es el elemento de matriz de transición dipolar eléctrica

$$x_{jn} = \int u_j^* x u_n d^3 \vec{r} \quad (6.19)$$

que es un número que se debe poder calcular si se conocen las funciones de onda. Si en lugar de estar polarizada en la dirección x la onda está polarizada en la dirección y o z podemos generalizar este resultado si sustituimos en cada caso los elementos de matriz de transición dipolar eléctrica y_{jn} o z_{jn} .

A la aproximación que hemos hecho se le llama *aproximación dipolar eléctrica*. Es muy útil y da excelentes resultados, siempre y cuando se utilice en la región del espectro electromagnético en la que es válida.

Podemos ahora sustituir $\mathcal{V}_{jn}(t)$ en la expresión para la amplitud de probabilidad de transición, resultando

$$c_j(t) = \frac{i}{\hbar} e E_0 x_{jn} \int_0^t \exp(-i\omega_{nj} t') \cos(\omega t') dt' \quad (6.20)$$

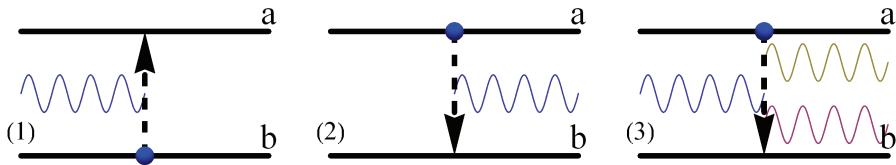


Figura 6.1: Procesos de absorción y emisión estimulada de radiación .

Esta expresión puede ser integrada de manera trivial si utilizamos la descomposición del coseno en exponentiales complejas

$$c_j(t) = \frac{i}{\hbar} e E_0 x_{jn} \int_0^t \exp(-i\omega_{nj} t') \frac{\exp(i\omega t') + \exp(-i\omega t')}{2} dt' \quad (6.21)$$

resultando

$$c_j(t) = -\frac{e E_0 x_{jn}}{2\hbar} \left\{ \frac{\exp[-i(\omega_{nj} - \omega)t] - 1}{(\omega_{nj} - \omega)} + \frac{\exp[-i(\omega_{nj} + \omega)t] - 1}{(\omega_{nj} + \omega)} \right\} \quad (6.22)$$

Recordemos que en esta expresión ω es la frecuencia angular de la radiación electromagnética mientras que $\hbar\omega_{nj} = E_n - E_j$ es la frecuencia angular asociada a la diferencia en energías entre el estado inicial n y el estado final j . Supongamos, para fijar ideas, que el estado n tiene menor energía que el estado j como se muestra en el panel izquierdo de la figura 6.1. Supongamos también que la frecuencia de la radiación está lo suficientemente cerca del valor absoluto de esta frecuencia característica del átomo. En este caso ω_{nj} es una cantidad negativa, el primer denominador, $\omega_{nj} - \omega$ es una cantidad negativa cuyo valor absoluto es del tamaño de 2ω mientras que el segundo denominador $\omega_{nj} + \omega$ puede ser pequeño, dependiendo de qué tan cerca está ω de $-\omega_{nj}$. El primer término en la amplitud de probabilidad es entonces mucho menor que el segundo y puede ser despreciado, resultando:

$$c_j(t) = -\frac{e E_0 x_{jn}}{2\hbar} \frac{\exp[-i(\omega_{nj} + \omega)t] - 1}{(\omega_{nj} + \omega)} \quad (6.23)$$

Este caso representa una transición desde un estado inferior a a un estado superior por *absorción* de energía de la onda electromagnética.

Si por el contrario el estado inicial n queda por arriba del estado final j (panel derecho de la figura 6.1) se cambia el signo de ω_{nj} y se invierten los

papeles de los denominadores. El primer término en la amplitud de probabilidad de transición es ahora el dominante, y el segundo término puede ser despreciado, resultando:

$$c_j(t) = -\frac{eE_0x_{jn}}{2\hbar} \frac{\exp[-i(\omega_{nj} - \omega)t] - 1}{(\omega_{nj} - \omega)} \quad (6.24)$$

En este caso hablamos de *emisión estimulada* por el campo de radiación.

Si llamamos $\Delta\omega = \omega - |\omega_{nj}|$ podemos tratar los dos casos con la misma expresión

$$c_j(t) = \mp \frac{eE_0x_{jn}}{2\hbar} \frac{\exp[\mp i\Delta\omega t] - 1}{\Delta\omega} \quad (6.25)$$

Ahora, nos interesa la probabilidad de transición, que en ambos casos es igual a

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 E_0^2 |x_{jn}|^2}{4\hbar^2} \frac{[\exp(i\Delta\omega t) - 1][\exp(-i\Delta\omega t) - 1]}{\Delta\omega^2} \quad (6.26)$$

Empleando identidades trigonométricas simples se puede expresar esta probabilidad de transición como:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 E_0^2 |x_{jn}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{(\frac{\Delta\omega}{2})^2} \quad (6.27)$$

De esta expresión podemos obtener conclusiones importantes. La probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico de la onda (que es, a su vez, proporcional a la intensidad de la radiación). También es proporcional al cuadrado del elemento de transición dipolar eléctrica x_{jn} . La función $\sin^2(\Delta\omega/2 t)/(\Delta\omega/2)^2$ nos da la dependencia en la desintonía $\Delta\omega$. En la figura 6.2 se muestra esta función dividida entre t^2 . La función tiene un máximo pronunciado cuando $\Delta\omega = 0$, esto es, cuando la frecuencia de la onda electromagnética es igual a la frecuencia angular entre los dos niveles de energía del átomo. Esto nos recuerda la imagen utilizada primero por Bohr y luego por Einstein de que la radiación electromagnética induce transiciones entre dos estados en un átomo siempre y cuando se satisfaga la relación

$$\hbar\omega = E_a - E_b \quad (6.28)$$

La expresión que obtuvimos nos dice que la probabilidad de transición es máxima cuando se satisface esta relación. Sin embargo, también podemos inducir transiciones aún si el valor de la desintonía $\Delta\omega$ es diferente de cero.

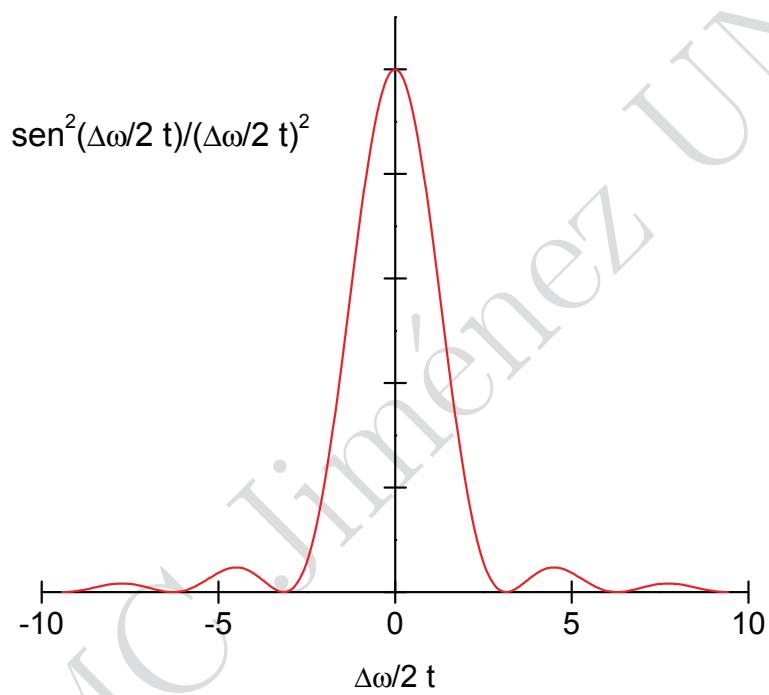


Figura 6.2: Dependencia de la probabilidad de transición con la desintonía $\Delta\omega$.

En este momento es conveniente señalar que la teoría de perturbaciones no es la única manera de resolver la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo para el caso muy importante de un átomo con dos niveles de energía. En el ejercicio 3 se discuten los pasos que llevan a una solución exacta de este problema, y se demuestra que los dos coeficientes de mezcla oscilan en el tiempo con una frecuencia característica que tiene que ver con la desintonía y con la intensidad de la radiación que se llama frecuencia de Rabi.

6.3. Fuentes no-monocromáticas. Regla de oro de Fermi.

Sólo en condiciones especiales tenemos en el laboratorio una fuente de ondas electromagnéticas monocromáticas. Podemos extender este resultado a una fuente no monocromática que emite radiación con densidad de energía $\rho(\omega)$. Esto es $\rho(\omega)d\omega$ da la energía por unidad de volumen comprendida entre las frecuencias ω y $\omega + d\omega$. Si hacemos memoria recordaremos que en la teoría electromagnética la densidad de energía del campo es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico.

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{\epsilon_0 |\vec{E}|^2}{2} \quad (6.29)$$

Por tanto en la probabilidad de transición podemos sustituir el cuadrado de la amplitud de campo por $2/\epsilon_0 \times \rho(\omega)d\omega$. Para obtener la probabilidad de transición total tenemos que integrar la expresión resultante sobre todas las frecuencias presentes en nuestra fuente:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2}{4\hbar^2} \frac{2}{\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{(\frac{\Delta\omega}{2})^2} \rho(\omega)d\omega \quad (6.30)$$

Ahora suponemos que la densidad de energía varía lentamente si se compara con la variación de $\sin^2(\Delta\omega/2 t)/(\Delta\omega/2)^2$. En este caso podemos sustituir la función $\rho(\omega)$ por su valor en resonancia $\rho(|\omega_{nj}|)$ y la sacamos de la integral obteniendo:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2 \rho(|\omega_{nj}|)}{2\hbar^2 \epsilon_0} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{(\frac{\Delta\omega}{2})^2} d\omega \quad (6.31)$$

Para evaluar la integral hacemos el cambio de variable $z = \Delta\omega/2 t$ resultando

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2}{2\hbar^2} \frac{\rho(|\omega_{nj}|)}{\epsilon_0} 2t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(z)}{z^2} dz \quad (6.32)$$

Como el integrando tiene un máximo en $z = 0$ y decrece rápidamente a cero, podemos extender el límite inferior de la integral a $-\infty$ sin afectar su valor. La integral con este límite extendido es igual a π por lo que la probabilidad de transición debida a una fuente no-monocromática es

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \rho(|\omega_{nj}|) \pi t \quad (6.33)$$

Ahora, si la fuente no es monocromática, probablemente tampoco estará linealmente polarizada. Entonces en esta expresión debemos sustituir $|x_{nj}|^2$ por el promedio de elementos de matriz de transición dipolar eléctrica $|\vec{r}_{jn}|^2/3$. Llegamos así a una expresión muy simple para la probabilidad de transición:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |\vec{r}_{jn}|^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \rho(|\omega_{nj}|) \pi t \quad (6.34)$$

Nótese que esta probabilidad de transición crece linealmente con el tiempo. Esto implica que en algún momento la suposición hecha en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo de que los coeficientes c_j con $j \neq n$ eran mucho menores que uno deja de ser válida. Sin embargo, podemos obtener la tasa de transición, que es la probabilidad de transición por unidad de tiempo

$$\frac{d|c_j(t)|^2}{dt} = \frac{e^2 |\vec{r}_{jn}|^2 \pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} \rho(|\omega_{nj}|) \quad (6.35)$$

que es una constante. A esta expresión se le llama la regla de oro de Fermi. Da una relación cuantitativa entre la tasa de transición en un sistema cuántico y la densidad de energía del campo que produce esas transiciones.

6.4. Atomos Multielectrónicos.

Estos resultados se pueden aplicar directamente a átomos de un electrón. Por ejemplo, en los metales alcalinos con un electrón fuera de capa cerrada,

la radiación electromagnética produce transiciones entre dos estados diferentes de ese electrón. La descripción de esos estados de un electrón es igual a la que se hace para los estados hidrogenoides, excepto que no se pueden considerar los estados ocupados por los electrones en las capas cerradas. Por ejemplo, en potasio ($Z = 19$) con el estado base $[Ar]4s^2S_{1/2}$ podemos calcular la probabilidad de transición de este estado a cualquier estado excitado, digamos el $[Ar]5p^2P_{3/2}$. En este caso estamos considerando la transición que involucra el cambio del estado cuántico de un electrón. Las mismas ideas se pueden extender a átomos multielectrónicos. Supongamos que queremos describir las transiciones entre el estado base y un estado excitado. Partimos de la descripción del estado base en un esquema de acoplamiento. Escribimos la configuración, el término (si es acoplamiento LS) y el valor de momento angular electrónico total J de los estados inicial (base) y final de la transición. Para transiciones en el infrarrojo cercano, el visible y el ultravioleta el estado final corresponderá usualmente a la excitación de un electrón en las capas más externas. Tomemos un átomo con varios electrones en una capa abierta, para fijar ideas; por ejemplo vanadio con un estado base $[Ar]3d^34s^2\ ^4F_{3/2}$. Estados excitados en vanadio corresponderán al movimiento de uno de los electrones 3d o 4s a orbitales desocupados. Tomemos las configuraciones de dos de estas excitaciones: $[Ar]3d^24s^24f$ y $[Ar]3d^34s5p$. Decimos que se trata de transiciones de un solo electrón. Podemos usar reglas de Hund para construir los términos y estados de estas configuraciones y con ellas calcular sus funciones de onda. Con las funciones de onda del estado base y los estados excitados calculamos entonces los elementos de matriz de transición dipolar eléctrica y con ellos la probabilidad de transición dipolar eléctrica. Si se supone que los orbitales de las configuraciones inicial y final de la transición pertenecen a la misma base ortonormal, se puede demostrar que los elementos de matriz que hay que calcular en nuestros ejemplos son:

$$\vec{r}_{3d,4f} = \int u_{3d}^* \vec{r} u_{4f} d^3 \vec{r}$$

$$\vec{r}_{4s,5p} = \int u_{4s}^* \vec{r} u_{5p} d^3 \vec{r} \quad (6.36)$$

Es importante señalar que en estas integrales empleamos orbitales de un solo electrón en el átomo.

Como la probabilidad de transición es proporcional a estos elementos de matriz al cuadrado, conviene tener criterios generales para saber cuándo estos elementos son diferentes de cero. En breve discutiremos estas *reglas de*

selección. Antes nos detenemos a hacer la siguiente observación: la excitación de un electrón no tiene por qué ser de los electrones en las capas más externas. En nuestro ejemplo de vanadio, podemos pensar en la excitación de electrones en el *carozo* de capa cerrada $[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Para excitar uno de estos electrones se necesitará más energía, usualmente en las regiones que se conocen como ultravioleta extremo (o ultravioleta de vacío) o rayos x. Cuando se excita un electrón en capas internas y por consiguiente se genera un hueco, decae rápidamente por uno de dos procesos: (1) por emisión de rayos x en la que un electrón de capa más externa hace una transición para llenar el hueco; y (2) por un proceso Auger en el que dos electrones de capa externa participan, uno de ellos llena el hueco y el otro sale del átomo llevándose la energía sobrante.

6.5. Reglas de selección.

Hemos visto que la probabilidad de transición dipolar eléctrica entre dos niveles de un átomo es proporcional al elemento de matriz dipolar eléctrico

$$\vec{r}_{jn} = \int u_j^* \vec{r} u_n d^3 r \quad (6.37)$$

Para una transición específica en un átomo es posible que $\vec{r}_{jn} = 0$, en cuyo caso no hay transiciones dipolares eléctricas entre los estados j y n . De manera análoga, podemos obtener un conjunto de reglas que deben de satisfacerse para que $\vec{r}_{jn} \neq 0$. A estas reglas se les llama *reglas de selección*.

La primera regla de selección es muy general y tiene que ver con la paridad. El operador de transición dipolar eléctrica \vec{r} es un operador impar respecto a inversión de coordenadas espaciales. Para que el elemento de matriz de un operador impar sea diferente de cero se necesita que los estados que conecta sean de paridades opuestas. Luego entonces $\vec{r}_{jn} \neq 0$ sólo si u_j y u_n son de paridades opuestas.

Las siguientes reglas de selección tienen que ver con la conservación del momento angular en la transición. Resulta que un fotón dipolar eléctrico tiene un momento angular $\vec{j}_\gamma = 1$. Podemos entonces usar las reglas de acoplamiento de momentos angulares para obtener más reglas de selección: debe ser posible obtener el momento angular total del estado final de una transición de sumar un momento angular $\vec{j}_\gamma = 1$ al momento angular total del estado inicial.

Para átomos de un electrón (hidrogenoides o metales alcalinos) estas consideraciones se traducen en las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas para el cambio en el momento angular orbital y su proyección

$$\begin{aligned}\Delta\ell &= \ell_j - \ell_n = \pm 1 \\ \Delta m_\ell &= 0, \pm 1\end{aligned}\tag{6.38}$$

Nótese que estas reglas de selección incluyen ya las consideraciones que hicimos sobre la paridad. En átomos de un electrón no hay transiciones dipolares eléctricas entre estados con el mismo momento angular orbital. Entonces en hidrógeno y en los metales alcalinos las transiciones dipolares eléctricas permitidas son, por ejemplo $s \rightarrow p$, $p \rightarrow \{s, d\}$, $d \rightarrow \{p, f\}$.

En átomos con más electrones hay dos tipos de reglas de selección. Unas, como las que proviene de la paridad o de la conservación del momento angular, son obedecidas estrictamente. Estas reglas de selección para átomos multielectrónicos son:

$$\Delta J = 0, \pm 1\tag{6.39}$$

y la transición

$$J = 0 \rightarrow J = 0\tag{6.40}$$

no está permitida. Además debe haber un cambio en la paridad de los estados.

Otras reglas de selección dependen en mayor o menor medida de qué tan bien se aplica a los estados involucrados un esquema de acoplamiento de momentos angulares. Así por ejemplo, el operador dipolar eléctrico es independiente del espín y por tanto para átomos en los que el acoplamiento LS es válido se tienen las siguientes reglas de selección:

$$\begin{aligned}\Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0\end{aligned}\tag{6.41}$$

Por supuesto que estas reglas no sirven para átomos en los que el acoplamiento LS no es válido.

¿Qué pasa con los niveles de un átomo para los que $\vec{r}_{jn} = 0$? Por lo que hemos estudiado entre esos dos niveles no hay transiciones dipolares eléctricas. ¿Esto quiere decir que no hay ninguna transición electromagnética entre estos dos niveles? De ninguna manera. Lo que tenemos que hacer en este caso es considerar la siguiente aproximación que no tenga elemento de matriz cero en el coseno que aparece en la expresión de la onda electromagnética.

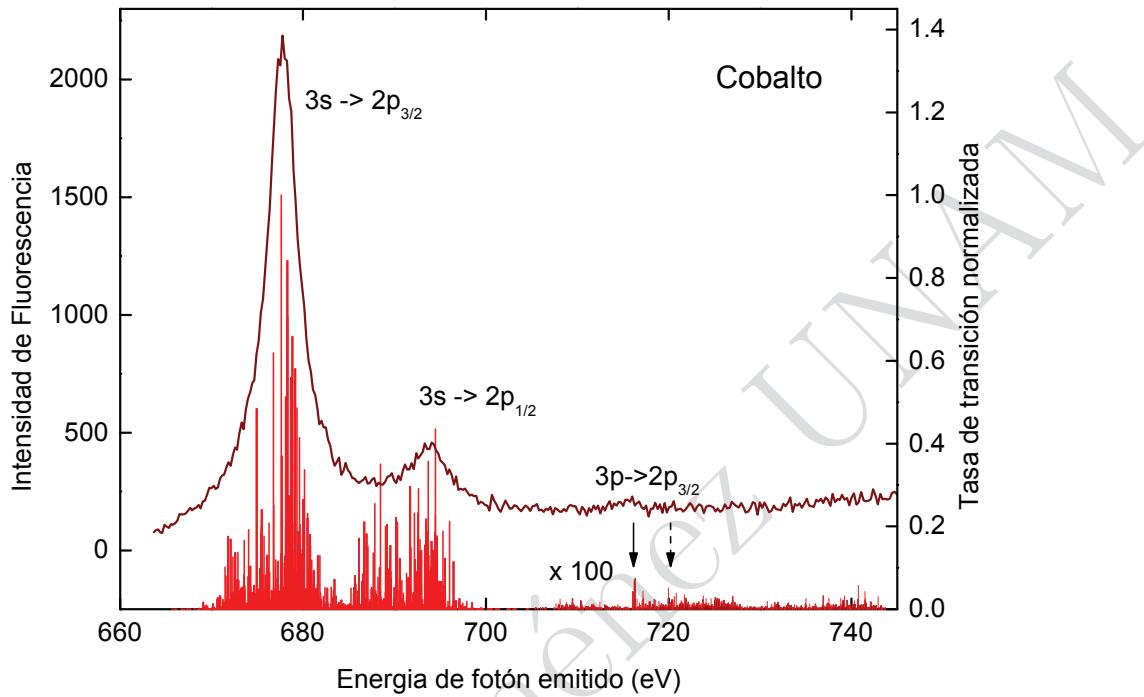


Figura 6.3: Transiciones cuadrupolares eléctricas y dipolares eléctricas en cobalto.

Sin entrar en más detalles, cuando se hace ésto se encuentran transiciones cuadrupolares eléctricas o dipolares magnéticas, usualmente unos seis órdenes de magnitud menos intensas que las transiciones dipolares eléctricas, y que tienen sus propias reglas de selección. Uno puede seguir a transiciones octupolares eléctricas o cuadrupolares magnéticas o a multipolos más altos.

Por supuesto que la aproximación dipolar eléctrica es menos válida a medida que disminuye la longitud de onda de la radiación. Por ejemplo en la figura 6.3 se muestra el espectro de emisión de rayos x en cobalto metálico que ocurre después que se produce un hueco en la capa interna $2p$. Se observan las transiciones dipolares eléctricas permitidas $3s \rightarrow 2p_{3/2}$ y $3s \rightarrow 2p_{1/2}$. Se observa también un pico de emisión muy débil que corresponde a la transición cuadrupolar eléctrica $3p \rightarrow 2p$.

La intensidad de la radiación que se emplea para producir una transición

(en absorción) también es un factor importante para observar transiciones prohibidas por la aproximación dipolar eléctrica. Por ejemplo, acabamos de señalar que en los átomos de un solo electrón (H o los alcalinos) no hay transiciones dipolares eléctricas entre estados con el mismo momento angular orbital (*s* a *s*, *p* a *p*, etc.) Si se utiliza una fuente de radiación muy intensa, un láser (veremos los principios físicos de su funcionamiento un poco más adelante), se pueden producir transiciones "prohibidas" en átomos. En la figura 6.4 se muestran resultados experimentales que muestran la transición $5p_{3/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ en uno de los isótopos estables del átomo de rubidio, que ocurre para una longitud de onda de 911.075 nm. En el experimento se excitaron átomos desde el estado base hasta el estado $5p_{3/2}$ (transición dipolar eléctrica) con un láser sintonizado a 780 nm. De ahí los átomos son excitados al nivel $6p_{3/2}$ mediante la transición prohibida. Para detectar que se efectivamente se llevó a cabo esta excitación, en el experimento se detectó la luz azul que resulta del decaimiento dipolar eléctrico del estado $6p_{3/2}$ al estado base $5s$ del átomo de rubidio. Se observan tres líneas que corresponden a transiciones que satisfacen las reglas de selección para transiciones cuadrupolares eléctricas o dipolares magnéticas, entre estados hiperfinos del rubidio.

6.6. Un enfoque de mecánica estadística.

Varios años antes de que se aplicara de manera consistente la mecánica cuántica al estudio de los átomos Einstein hizo un análisis estadístico de un conjunto de átomos dentro de un cuerpo negro, en equilibrio con el campo de radiación. Se considera que los átomos tienen dos niveles de energía E_a (superior) y E_b (inferior) con una frecuencia angular propia $\hbar\omega_{ab} = E_a - E_b$. El principio del balance detallado nos dice que si los átomos están en equilibrio y la frecuencia ω_{ab} de la radiación produce transiciones entre los estados a y b , debemos de poder aplicar las condiciones de equilibrio a los átomos y el campo a la frecuencia ω_{ab} . Esto es, la densidad de estados a esta frecuencia debe ser la que se obtiene de la expresión de Planck para el cuerpo negro.

Supongamos que tenemos N átomos que se encuentran o en el estado a o el estado b . Por tanto $N = N_a + N_b$. Como vimos en la sección anterior el campo electromagnético de frecuencia ω_{ab} produce transiciones de absorción en las que un átomo en el estado b pasa al estado a y de emisión estimulada en las que se da la transición opuesta, de a a b . Es claro que para mantener

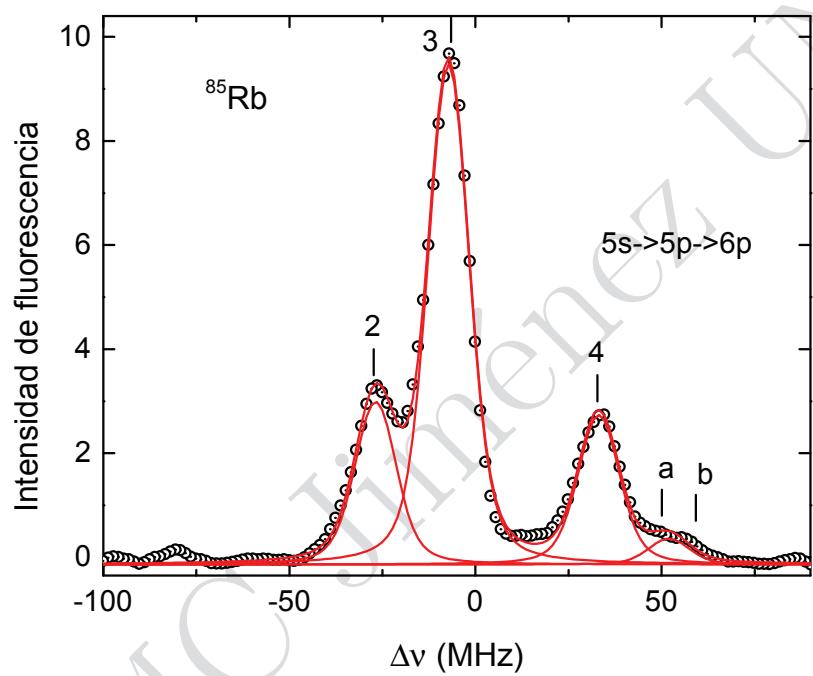


Figura 6.4: La transición $5p \rightarrow 6p$ en el átomo de rubidio, que es prohibida por la aproximación dipolar eléctrica.

en equilibrio al sistema es necesario considerar transiciones espontáneas de a hacia b que ocurren aún si no hay radiación a la frecuencia ω_{ab} . Einstein supuso que las transiciones de absorción y emisión estimulada son proporcionales a la densidad de energía del campo $\rho(\omega_{ab})$. Nosotros dedujimos a partir de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo que ésto es cierto. Siguiendo a Einstein escribimos las tasas de cambio de las poblaciones en los estados a y b . El estado inferior b se puebla por las transiciones desde el nivel a ya sea por emisión estimulada o por emisión espontánea, y se despuebla por las transiciones hacia el nivel a por absorción de la radiación. Las tasas de transición son proporcionales al número de átomos y se pueden escribir como

$$N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) \quad (6.42)$$

para absorción,

$$N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab}) \quad (6.43)$$

para emisión estimulada y

$$N_a A_{ab} \quad (6.44)$$

para emisión espontánea. A los coeficientes de proporcionalidad B_{ba} , B_{ab} y A_{ab} se les conoce como los coeficientes de Einstein, B para absorción y emisión estimulada y A para emisión espontánea.

La tasa de cambio de la población del nivel b está dada por

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) + N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab}) + N_a A_{ab} \quad (6.45)$$

esto es, la población del estado b decrece por los procesos de absorción (signo menos) y crece por las emisiones espontánea y estimulada (signo más). La tasa de cambio de la población del estado a satisface

$$\frac{dN_a}{dt} = N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) - N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab}) - N_a A_{ab} \quad (6.46)$$

de tal manera que la población total N no cambia.

Ahora, en equilibrio termodinámico las tasas de transición deben de ser cero. Es decir, en equilibrio debe haber igual número de transiciones de a a b que de b a a . Esto quiere decir que en equilibrio

$$\frac{dN_b}{dt} = 0 = -N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) + N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab}) + N_a A_{ab} \quad (6.47)$$

y de esta relación podemos obtener el cociente de poblaciones

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{B_{ba}\rho(\omega_{ab})}{B_{ab}\rho(\omega_{ab}) + A_{ab}} \quad (6.48)$$

Pero sabemos que en equilibrio térmico a una temperatura T el cociente de poblaciones está dado por la relación de Boltzmann

$$\frac{N_a}{N_b} = \exp\left(-\frac{E_a - E_b}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT}\right) \quad (6.49)$$

Igualando estas dos expresiones y resolviendo para $\rho(\omega_{ab})$ se obtiene

$$\rho(\omega_{ab}) = \frac{A_{ab}}{B_{ba}[\exp(\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT}) - \frac{B_{ab}}{B_{ba}}]} \quad (6.50)$$

Por otra parte la función que describe la densidad de energía del cuerpo negro es la función de Planck

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 [\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1]} \quad (6.51)$$

y el principio del balance detallado nos dice que a la frecuencia ω_{ab} estas dos expresiones deben ser idénticas. Por tanto los coeficientes de Einstein deben satisfacer

$$\frac{A_{ab}}{B_{ba}} = \frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} \quad (6.52)$$

y

$$\frac{B_{ab}}{B_{ba}} = 1. \quad (6.53)$$

Recordemos que en la sección anterior obtuvimos por teoría de perturbaciones dependiente del tiempo el coeficiente microscópico que relaciona las tasas de transición con la densidad de energía (ecuación 6.35), y que debe ser igual a B . Por consiguiente

$$B_{ab} = B_{ba} = \frac{e^2 |\vec{r}_{ab}|^2 \pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} \quad (6.54)$$

y

$$A_{ab} = \frac{\omega_{ab}^3 e^2 |\vec{r}_{ab}|^2}{3\pi \epsilon_0 c^3 \hbar}. \quad (6.55)$$

Además de ser un desarrollo muy elegante, las expresiones obtenidas nos permiten relacionar el comportamiento microscópico de un átomo con el comportamiento de un conjunto de átomos con los que podemos hacer experimentos en el laboratorio. Supongamos que al tiempo $t = 0$ tenemos N_0 átomos en el estado excitado a y que no hay densidad de energía de campo a la frecuencia de resonancia ω_{ab} . Por consiguiente el sistema está fuera de equilibrio, y habrá un decaimiento de la población de átomos excitados. Debemos por tanto utilizar la ecuación dinámica para la tasa de transición de a a b que en este caso es

$$\frac{dN_a}{dt} = -N_a A_{ab} \quad (6.56)$$

Esta ecuación diferencial puede ser integrada inmediatamente, resultando

$$N_a(t) = N_{a0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.57)$$

donde $\tau = 1/A_{ab}$. Entonces concluimos que la población en el estado excitado decae con una vida media por emisión de radiación τ que es igual al recíproco del coeficiente A_{ab} de Einstein. Podemos extender este resultado al caso de un estado excitado a que puede decaer por emisión de radiación a varios niveles inferiores b_i con respectivas tasas de emisión espontánea A_{ab_i} . La vida media del estado es:

$$\frac{1}{\tau_a} = \sum_i \frac{1}{\tau_{ab_i}} = \sum_i A_{ab_i}. \quad (6.58)$$

Bajo esta perspectiva cuando se incluye la emisión espontánea el estado excitado no es más un estado estacionario, en el sentido de que si se prepara al átomo en ese estado ahí se quedaría por siempre. ¿Qué efecto tiene esta vida media de un estado atómico en el espectro de emisión? Podemos pensar en un modelo simple de la radiación emitida que nos da una respuesta inmediata. Supongamos que el conjunto de átomos emisores emite una onda electromagnética de frecuencia igual a ω_{ab} pero con una amplitud que decae exponencialmente, de la forma

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega_{ab}t) \quad (6.59)$$

En la figura 6.5 Se muestra esta función.

Sabemos que esta onda no es perfectamente monocromática. Si hacemos

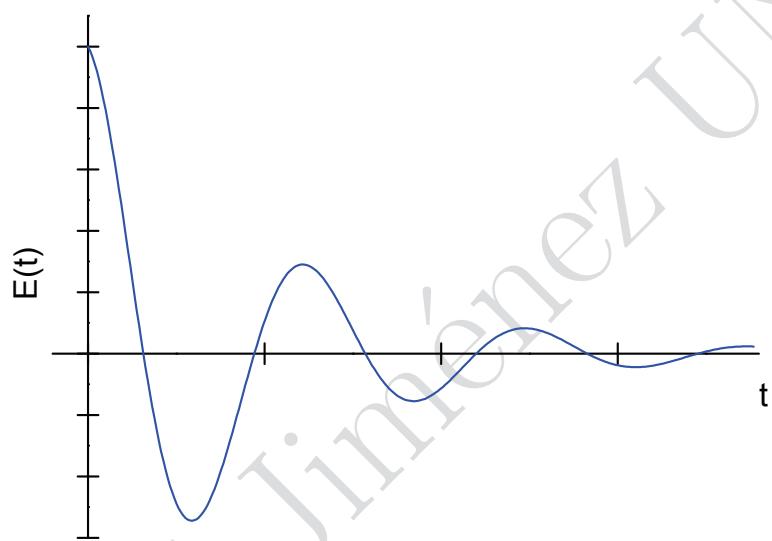


Figura 6.5: Onda electromagnética de frecuencia ω y cuya amplitud decae exponencialmente en el tiempo.

el análisis de Fourier de esta función obtenemos¹

$$E(\omega) = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\tau[\frac{1}{\tau^2} + (\omega - \omega_{ab})^2]} \quad (6.60)$$

Una gráfica de esta función se muestra en la figura 6.6. El máximo de emisión se encuentra en $\omega = \omega_{ab}$ y la curva tiene una anchura a la mitad de la altura $\Gamma = 2/\tau$. La interpretación de esta distribución de frecuencias de emisión es que, de acuerdo al principio de incertidumbre de Heisenberg, si el estado excitado a tiene una vida media τ_a su energía está definida con una incertidumbre ΔE alrededor del valor E_a donde

$$\tau_a \Delta E \sim \hbar \quad (6.61)$$

Por consiguiente, la frecuencia de la onda electromagnética emitida tiene una incertidumbre

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \sim \frac{1}{\tau_a}. \quad (6.62)$$

Llegamos así a la conclusión de que la frecuencia de la radiación emitida por un átomo tiene al menos una anchura dada por el ancho natural $\Delta\omega_0 \approx 1/\tau$.

En el laboratorio podemos medir la vida media del estado excitado, ya sea directamente midiendo el decaimiento de la intensidad de la radiación a partir del instante de la producción del estado excitado o indirectamente midiendo la anchura de la distribución de frecuencias emitidas. Una medición de τ_a es equivalente a una medición de $\sum A_{ab_i}$ y esta suma de tasas de emisión espontánea puede ser comparada directamente con los resultados de un cálculo para los elementos de matriz dipolar. Entonces, la interacción de una onda electromagnética con un conjunto de átomos permite una comparación directa entre resultados experimentales y cálculos (casi siempre aproximados) teóricos. Esta comparación nos permite, por ejemplo, establecer la validez de las aproximaciones empleadas en la teoría.

Antes de continuar con este análisis general de la interacción entre átomos y radiación electromagnética consideremos un caso ilustrativo de un estado atómico especial. Nos referimos al estado $2s$ del hidrógeno. Sabemos que, en la aproximación no-relativista, el único estado con menor energía es el $1s$. También sabemos que por reglas de selección no hay transiciones dipolares

¹Se ha despreciado un término que contiene en el denominador $(\omega + \omega_{ab})^2$ y es por tanto mucho menor que el término que se conserva.

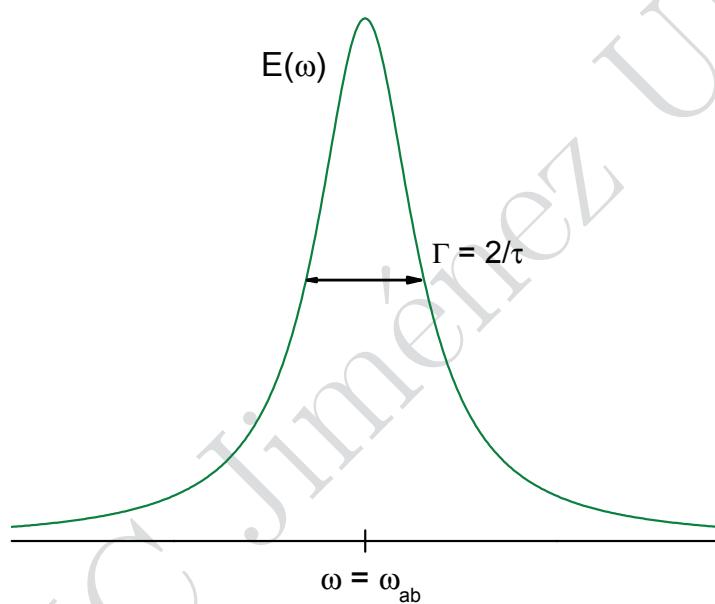


Figura 6.6: Espectro de emisión ensanchado por la vida media del estado superior.

eléctricas entre estos dos estados (¿Por qué?). De hecho un análisis detallado indica que las transiciones cuadrupolares eléctricas o dipolares magnéticas entre estos dos estados tampoco son muy intensas y que el decaimiento radiativo más importante del estado $2s$ en hidrógeno es mediante la emisión de dos fotones. Por tanto todos los coeficientes A_{2s} son muy pequeños y la vida media del estado $2s$ es muy grande, del orden de 1 s. Este valor debe ser comparado con la vida media del estado $2p$ en hidrógeno que se va a calcular en el ejercicio 1, y que es del orden de unos 2 ns. A estados atómicos como el $2s$ en hidrógeno que tienen una vida media muy grande se les llama estados *metaestables*.

Resulta tentador medir el ancho de emisión o absorción de una línea atómica y relacionarlo, utilizando las expresiones que hemos obtenido, con la vida media del estado excitado y por tanto con la probabilidad de transición. El problema con este razonamiento es que la vida media no es el único mecanismo de ensanchamiento de las líneas atómicas. ¿Qué otros mecanismos físicos pueden contribuir al ensanchamiento de las líneas de emisión? Para empezar las colisiones. Los átomos que emiten o absorben están en un gas, y por tanto sufren colisiones. En un modelo del proceso de ensanchamiento por colisiones podemos pensar en un átomo que sufre colisiones en el proceso de emisión de un tren de ondas monocromático. Supondremos que por efecto de la colisión el átomo pierde memoria de la fase, pero continúa emitiendo, como se muestra en la figura 6.7. Sabemos que una onda así, con interrupciones de fase, no es una onda perfectamente monocromática. Si se hace el análisis de Fourier del proceso, con colisiones aleatorias durante la emisión, se puede demostrar que la frecuencia de emisión tiene una distribución como la de la figura 6.6, pero en este caso el tiempo que determina el ancho es el tiempo promedio entre colisiones τ_c . El ancho de línea que se observaría en el laboratorio sería la suma de anchos natural y por colisiones: $\Gamma = 2(1/\tau + 1/\tau_c)$. Por supuesto que si se disminuye la presión del gas el tiempo entre colisiones aumenta y la contribución al ancho debido a la presión disminuye.

Hay aún otro mecanismo de ensanchamiento de las líneas de absorción o emisión en un gas, y se debe al movimiento relativo. Consideremos una onda plana, de frecuencia ω que se propaga en la dirección z. Un átomo en el gas en general se está moviendo, y tiene una componente de velocidad v_z respecto a la dirección de propagación de la onda. Por tanto en el marco de referencia del átomo la frecuencia de la onda sufre un corrimiento Doppler, dependiendo de su estado de movimiento. Como los átomos tienen una distribución de velocidades, las líneas de absorción o emisión tienen también una distribución

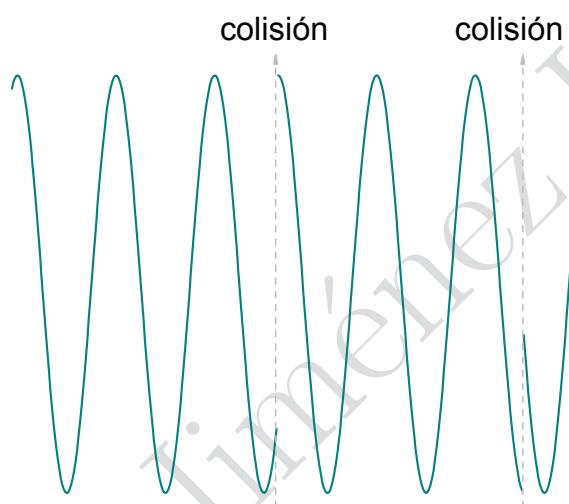


Figura 6.7: Atomo emisor (o absorbedor) que sufre colisiones.

de frecuencias. Para obtener el perfil de línea en este caso, partimos de la expresión para el corrimiento de frecuencia angular debido al efecto Doppler:

$$\omega = \omega_0(1 + \frac{v_z}{c}) \quad (6.63)$$

donde ω es la frecuencia de la onda en el laboratorio y ω_0 es la frecuencia que mediría un observador que se mueve con el átomo. Los átomos en el gas tienen una distribución de velocidades de Maxwell. A una temperatura T el número de átomos con componente de velocidad entre v_z y $v_z + dv_z$ está dado por:

$$n(v_z)dv_z = N \sqrt{\frac{M}{2kT\pi}} \exp(-\frac{Mv_z^2}{2kT})dv_z \quad (6.64)$$

Donde N es el número total de átomos, cada uno de de masa M , y k es la constante de Boltzmann. En la ecuación 6.63 despejamos la velocidad v_z del átomo y la sustituimos en esta distribución. Así obtenemos el número de átomos en el gas que absorben (o emiten) entre las frecuencias ω y $\omega + d\omega$, si en reposo lo harían a la frecuencia ω_0 ,

$$n(\omega)d\omega = N \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}} \frac{c}{\omega_0} \exp[-\frac{mc(\omega - \omega_0)^2}{2kT\omega_0^2}]d\omega \quad (6.65)$$

Esta es una línea de absorción Gaussiana, centrada en la frecuencia del átomo ω_0 , tal como se muestra en la figura 6.8. Su anchura media² está dada por

$$\delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \quad (6.66)$$

Este ancho es proporcional a la frecuencia y a la raíz cuadrada de la temperatura, e inversamente proporcional a la masa del átomo. A este ensanchamiento de las líneas atómicas se le llama ensanchamiento *Doppler*.

6.7. El Láser.

Contamos ya con las bases para describir un sistema de gran interés y que da lugar a dispositivos de gran utilidad: el láser. La palabra LASER

²Esto es, la distancia entre los puntos para los que la intensidad es igual a la mitad de la intensidad para $\omega = \omega_0$.

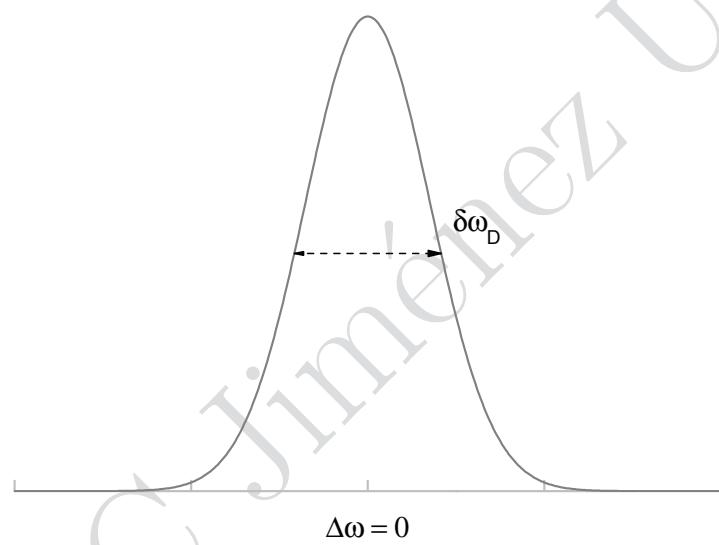


Figura 6.8: Perfil de línea gausiano debido al ensanchamiento Doppler.

es un acrónimo en inglés que significa amplificación de la luz por emisión estimulada de la radiación³.

Iniciemos la descripción retomando el caso de un conjunto de N "átomos" de dos niveles a y b en equilibrio térmico y en presencia de radiación electromagnética a la frecuencia resonante ω_{ab} . Como vimos, es necesario que haya emisión estimulada para que se pueda establecer el equilibrio termodinámico entre los átomos y la radiación. Consideremos que tenemos un haz de radiación a la frecuencia ω_{ab} incide sobre un elemento de volumen delimitado por dos superficies planas paralelas, perpendiculares a la dirección de incidencia, de longitud dx . Al interactuar con el conjunto de átomos la intensidad de la radiación (entendida como la energía que cruza en la unidad de tiempo la unidad de área) se verá atenuada por el proceso de absorción. Podemos escribir una relación cuantitativa para este proceso de atenuación. Si llamamos dI al cambio en intensidad, entonces después de pasar por esta rebanada de material se debe tener

$$dI = -\alpha I dx \quad (6.67)$$

donde α es el coeficiente de absorción del medio y depende, en general, de la frecuencia de la radiación. Esta ecuación diferencial puede ser integrada, resultando una dependencia espacial de la intensidad que decrece exponencialmente al atravesar un medio absorbente de longitud L :

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (6.68)$$

A esta relación se le conoce como ley de Lambert-Beer.

Esta discusión empezó considerando un conjunto de átomos en equilibrio a una temperatura T , de tal manera que la población de átomos en el estado inferior es mayor que la población del estado superior, y por tanto hay más procesos de absorción que de emisión estimulada. Si logramos de alguna manera sacar de equilibrio al conjunto de átomos, de tal manera que haya una población mayor en el estado superior, entonces el proceso de emisión estimulada será dominante y a su paso por el medio la radiación será amplificada. En este caso hablamos de una *inversión de población*. El proceso de interacción con el haz de radiación se puede describir, en ausencia de pérdidas, por la misma expresión (ecuación 6.68) pero ahora el coeficiente α es negativo⁴. Tenemos entonces un láser, que es un sistema en el que se ha

³Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

⁴De hecho α es proporcional a la diferencia entre las poblaciones de los estados que participan en la transición

logrado amplificar la emisión estimulada de radiación.

En un láser tenemos un *medio activo* que es el conjunto de átomos en el que se dará la amplificación. También se debe contar con un *mecanismo de bombeo*, que es el proceso físico por el cual se logra la inversión de población. La ecuación 6.68 indica que en un medio con población invertida (y por tanto con α negativa) la intensidad crece exponencialmente. Esto ocurre solo en ausencia de pérdidas, pero como no las podemos evitar (siempre hay pérdidas al menos por difracción) este modelo es apenas una simplificación. En cualquier caso, la intensidad del haz de radiación crece a medida que se propaga por el medio activo. Resulta entonces muy útil si se multiplica el número de veces que el haz pasa por el medio activo. Para lograr ésto se coloca al sistema en el interior de una *cavidad resonante* formada por dos espejos. Esta cavidad sirve, además, para disminuir el ancho en frecuencia de la radiación amplificada resultante.

Concluimos esta muy breve discusión del láser mencionando que se ha logrado producir emisión amplificada en diversos sistemas atómicos, moleculares, semiconductores y cristales. Los estados involucrados, los mecanismos de bombeo específicos y las frecuencias de emisión varian de sistema en sistema. Hay láseres en los que el medio activo es un gas, como el de helio neón o el de bióxido de carbono, líquidos como los láseres de anilinas, o sólidos como los láseres de diodo o de cristales como el titanio zafiro. Los mecanismos de bombeo son también muy diversos. Van desde descargas eléctricas en gases, corrientes en un semiconductor, reacciones químicas en las que los productos quedan es estados excitados específicos, o el empleo de luz que proviene de una lámpara o de otro láser. Hay láseres que emiten en una o unas cuantas longitudes de onda o láseres que son sintonizables en una región del espectro. Hay láseres que emiten pulsos de luz y otros que emiten de manera continua. Hay láseres en el infrarrojo lejano (con longitudes de onda de cientos de micrómetros), en el infrarrojo medio (el de CO_2 , por ejemplo, que emite en longitudes de onda de alrededor de $10\mu m$) y el cercano (los láseres de semiconductores que se emplean en CD y DVD por ejemplo), en el visible (los láseres de helio-neón, de iones de argón o kriptón, o algunos de colorantes). En condiciones específicas se puede lograr que gases ionizados en descargas produzcan emisión láser en la región de rayos x. Las aplicaciones de los láseres también son muy diversas y van desde su empleo en mediciones espectroscópicas de precisión en laboratorios de investigación hasta usos en telecomunicaciones, en medicina, en industria y aplicaciones militares.