

Probabilidades por unidad de tiempo y 1

Reglas de Selección en las Transiciones

- ✓ Si un átomo de hidrógeno es excitado a cualquier nivel de energía por arriba del estado base (fundamental), el átomo "tarde o temprano" hará transiciones sucesivas a niveles de energía más baja.
- ✓ En cada transición entre un par de estados, se emite un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los estados dividida por la constante de Planck

$$\nu_{if} = \frac{E_i - E_f}{h} \quad (1)$$

- ✓ Las frecuencias discretas emitidas en todas las transiciones que ocurren forman las líneas del espectro del átomo:

✓ Solo se observan fotones con frecuencias correspondientes a transiciones entre niveles de energía cuyos números cuánticos satisfacen las siguientes reglas de selección: 2

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (3)$$

✓ Las reglas de selección anteriores implican que ocurren transiciones entre dos estados de energía solo si $l_f - l_i = \pm 1$ y $j_f - j_i = 0, \pm 1$; donde l_i y j_i son los números cuánticos l y j del estado inicial y l_f y j_f son los números cuánticos l y j del estado final de la transición.

✓ Experimentos realizados en otros átomos de un electrón muestran que las reglas (2) y (3) también se aplican a estos átomos.

- ✓ Se denomina tasa de transición a la probabi- 3
lidad por segundo de que un átomo estando
en un nivel de energía haga una transición a
otro nivel de energía.
- ✓ Ya que por cada transición entre un par de estados
específico se emite un fotón de una determinada
frecuencia, la tasa de transición es también
igual a la probabilidad por segundo de que
un fotón de la correspondiente frecuencia sea
emitido.
- ✓ Debido a que mientras mayor sea el número
de fotones emitidos por segundo, mayor será
la intensidad de la línea espectral asociada a
las transiciones que ocurren entre un par de
estados particulares, entonces es posible medir
la probabilidad por segundo de emisión de un fotón
a partir de la medición de la intensidad de la
línea espectral correspondiente.

✓ Si por ejemplo del análisis de una línea
espectral se obtiene que la tasa de
transición es $R = 10^8 \text{ s}^{-1}$, quiere decir que:

a) cada 10^{-8} s se emite un fotón,

b) la probabilidad de emisión de un fotón en un
lapso de 10^{-8} s es 1.

c) se emiten 10^8 fotones por segundo = 10^8 fotones/s.

✓ ¿Cómo se encuentra R teóricamente?

✓ Para que exista teóricamente la posibilidad de que
haya una transición entre un par de estados específico,
la función de onda del átomo debe ser una mezcla
de las funciones de onda correspondientes a los
estados de dicho par.

✓ Del capítulo 5 del Eisberg - Resnick (Ejemplo 5-13)

$$\Psi = C_i \psi_i e^{-iE_i t/\hbar} + C_f \psi_f e^{-iE_f t/\hbar} \quad (4)$$

donde el subíndice i representa el estado inicial y el subíndice f el estado final de la transición, ψ_i and ψ_f son las autofunciones asociadas al estado inicial y final respectivamente, y E_i y E_f sus correspondientes energías.

Usando la ecuación (4) se obtiene la densidad de probabilidad del átomo

$$\psi^* \psi = |c_f|^2 |\psi_f|^2 + |c_i|^2 |\psi_i|^2 + c_i^* c_f \psi_i^* \psi_f e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} + c_f^* c_i \psi_f^* \psi_i e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar} \quad (5)$$

✓ Ya que el electrón del átomo puede estar localizado en cualquier punto del espacio donde la densidad de probabilidad tenga un valor apreciable, la carga de dicho electrón no está confinada a un punto particular* y de hecho la distribución de carga es proporcional a la densidad de probabilidad, esto es, $-e |\psi|^2$, donde $-e$ es la carga del electrón. La cantidad $-e |\psi|^2$ es la densidad de carga.

* es una distribución de carga

6

✓ De acuerdo a la ecuación (5), la densidad de probabilidad del átomo $|\psi|^2$ y por lo tanto la densidad de carga oscilan en el tiempo con una frecuencia $\omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar}$ que es precisamente la frecuencia del fotón emitido en la transición entre ^{dos} estados particulares.

✓ En el documento titulado "Algo de Electromagnetismo" vemos que una distribución de carga (como lo es la distribución de carga del electrón de un átomo de hidrógeno) se puede caracterizar en primer término por la carga total Q de dicha distribución que evidentemente, en este caso, es igual a $-e$, y en segundo lugar a través del momento dipolar eléctrico dado por la integral

$$\vec{p} = \int \vec{r}' \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (6)$$

7

✓ En la ecuación (6), \vec{r}' es el vector posición del electrón del átomo de hidrógeno medido con respecto al núcleo del átomo, $\rho(\vec{r}')$ es la densidad de carga eléctrica asociada al electrón dada por $\rho(\vec{r}') = -e |\Psi(\vec{r}')|^2$ y $d^3\vec{r}'$ es el apropiado diferencial de volumen.

✓ El momento dipolar eléctrico \vec{p} (ecuación (6)) mide la separación o la distancia entre el centro de la distribución de carga negativa del electrón y el centro del núcleo del átomo.

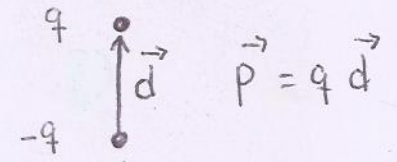
✓ Si la distribución de carga del electrón, como se dijo en la pag. 6 de este documento, vibra con la frecuencia $\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$, entonces el momento dipolar eléctrico \vec{p} también vibrará con la misma frecuencia y el átomo emitirá radiación dipolar eléctrica con esa misma frecuencia. Físicamente el centro de carga eléctrica

del electrón oscila con respecto al núcleo del átomo con la frecuencia ν .

✓ En el apéndice B del Eisberg-Resnick se demuestra que la tasa de emisión de energía proveniente de la oscilación de un dipolo eléctrico (clásicamente) viene dada por

$$\bar{R} = \frac{4\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} p^2 \quad (7)$$

donde p es la amplitud del momento dipolar eléctrico oscilante ($p = qd$) y ν es la frecuencia de oscilación.



✓ \bar{R} es una potencia promedio en el tiempo cuya unidad es obviamente $\text{Joule/segundo} = \frac{\text{J}}{\text{s}} = \text{vatio}$.

✓ El número de fotones emitidos por segundo se obtiene dividiendo a \bar{R} por la energía de cada fotón emitido $h\nu$

$$R = \frac{\bar{R}}{h\nu} = \frac{4\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 hc^3} p^2 \quad (8)$$

✓ R es la tasa de transición que es también igual a la probabilidad por segundo de que un fotón sea emitido ó la probabilidad por segundo de que el átomo realice una transición entre un par de estados específico.

✓ En la ecuación (8)

$$R = \frac{4\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 h c^3} p^2 \quad (9),$$

p es la amplitud (valor máximo en el tiempo) del momento dipolar eléctrico \vec{p} oscilante.

✓ En el caso cuántico, para obtener una expresión matemática a partir de la que podamos obtener la amplitud del momento dipolar eléctrico oscilante \vec{p} del átomo de hidrógeno cuando éste se encuentra en una mezcla de dos estados, calculamos el valor esperado de \vec{p} (ecuación (6)) usando la densidad de carga $\rho = -e |\psi|^2 = -e \psi^* \psi$ (10) con la densidad de probabilidad $\psi^* \psi$ mostrada en la ecuación (5).

✓ El valor esperado de \vec{p} se escribe como

$$\overline{\vec{p}} = \int \vec{r} \psi^* \psi (-e) d^3 \vec{r} \quad (11),$$

donde se ha reemplazado el vector posición \vec{r}' por \vec{r} manteniendo su significado físico, esto es, \vec{r} es el vector posición del electrón medido con respecto al núcleo del átomo.

✓ Sustituyendo (5) en (11)

$$\begin{aligned} \overline{\vec{p}} = & -|c_f|^2 \left[\int \psi_f^* e \vec{r} \psi_f d^3 \vec{r} \right] - |c_i|^2 \left[\int \psi_i^* e \vec{r} \psi_i d^3 \vec{r} \right] \\ & - c_i^* c_f \left[\int \psi_i^* e \vec{r} \psi_f d^3 \vec{r} \right] e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} \\ & - c_f^* c_i \left[\int \psi_f^* e \vec{r} \psi_i d^3 \vec{r} \right] e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar} \end{aligned} \quad (12)$$

✓ Las dos primeras integrales no oscilan (independientes del tiempo) y además cada una de ellas es igual a cero.

- ✓ Los dos últimos términos de la ecuación (12) representan oscilaciones en el valor esperado del momento dipolar eléctrico del átomo con una frecuencia igual a $\omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar}$ y amplitud que depende de la magnitud de la integral contenida en cada término.
- ✓ Se puede entonces decir que la amplitud del momento dipolar eléctrico oscilante \vec{p} es proporcional a la cantidad

$$P_{if} \equiv \left| \int \psi_f^* e \vec{r} \psi_i d^3\vec{r} \right| \quad (13)$$

- ✓ La cantidad definida en (13) se denomina "elemento de matriz del momento dipolar eléctrico calculado entre el estado inicial i y el estado final f de una transición particular".
- ✓ P_{if} depende de los dos estados involucrados en la transición como es de esperar por el hecho

de que el átomo se encuentra en un estado que es una mezcla de dos estados.

- ✓ La tasa de transición R obtenida a partir de teorías cuánticas (Teoría de Schrödinger y Electrodinámica cuántica) se demuestra que es igual a

$$R = \frac{16 \pi^3 \nu^3 P_{if}^2}{3 \epsilon_0 h c^3} \quad (14).$$

- ✓ Leer emisión espontánea y emisión estimulada en la sección 8-7 del Eisberg - Resnick, 2nd Edition, 1985, Inglés, pag. 291-292.

- ✓ La tasa de transición R (ecuación (14)) es independiente de si un campo electromagnético externo está aplicado al átomo.

Solamente depende de las autofunciones del átomo de hidrógeno involucradas en la transición $i \rightarrow f$ y usadas en el cálculo del elemento de matriz P_{if} (ecuación (13)).

- ✓ Se ha encontrado que las predicciones de la fórmula (14) son consistentes con los resultados experimentales.
- ✓ La tasa de transición del primer estado excitado al estado base del hidrógeno tiene un valor $R \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$.
- ✓ Esto significa que en 10^{-8} s , la probabilidad de que la transición ocurra es cercana a 1.
- ✓ Se dice que el primer estado excitado tiene un tiempo de vida (lifetime) dado por $t = \frac{1}{R} \approx 10^{-8} \text{ s}$.
- ✓ Las tasas de transición entre ciertos pares de estados son esencialmente cero. En estos casos, no se observan (experimentalmente) líneas espectrales asociadas a estas transiciones ó si se observan, estas líneas son extremadamente poco intensas.

✓ Cuando no se observan líneas espectrales o son muy débiles, las tasas de transición predichas por la fórmula

$$R = \frac{16 \pi^3 \nu^3 P_{if}^2}{3 \epsilon_0 h c^3} \quad (15)$$

son iguales a cero.

- ✓ • Las reglas de selección son un conjunto de condiciones que deben satisfacer los números cuánticos de las autofunciones asociadas a una transición para que el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico P_{if} tenga un valor distinto de cero.
 - Si los números cuánticos mencionados anteriormente no satisfacen (o violan) las reglas de selección, entonces P_{if} será cero y la transición no ocurre (o es altamente improbable).
- ✓ Leer, hacer y entender el ejemplo 8-6, pag. 292, Versión Inglés, 2nd Edición, E-R.

¿Cuál es la causa de las Reglas de Selección?

- ✓ Desde el punto de vista físico, las reglas de selección surgen de las propiedades de simetría de la distribución de carga oscilante del átomo.
- ✓ El átomo no puede emitir radiación de tipo dipolar eléctrica a menos que el momento dipolar eléctrico de la distribución de carga del electrón del átomo oscile.
- ✓ Dicho de otra forma: el átomo no puede emitir la radiación típica que emite un dipolo eléctrico a menos que su momento dipolar eléctrico oscile.
- ✓ Desde el punto de vista matemático, las reglas de selección se originan de las propiedades de simetría de las autofunciones Ψ_i y Ψ_f utilizadas para calcular el elemento de matriz P_{if} .

Operación de paridad

¿Qué le pase a una autofunción $\Psi = \Psi(\vec{r})$ cuando se cambia \vec{r} por $-\vec{r}$?

$\Psi(-\vec{r}) = ??$

✓ En coordenadas cartesianas cambiar \vec{r} por $-\vec{r}$ es cambiar (x, y, z) por $(-x, -y, -z)$.

✓ Cuando se hace este cambio y $\Psi(-x, -y, z) = \Psi(x, y, z)$ (16),

se dice que la autofunción Ψ tiene paridad par (even parity)

✓ Cuando $\Psi(-x, -y, -z) = -\Psi(x, y, z)$ (17),

la autofunción Ψ tiene paridad impar (odd parity).

✓ El efecto de cambiar \vec{r} por $-\vec{r}$ en coordenadas esféricas se puede visualizar en la Fig. 8-15, pag. 294, 2nd versión, inglés, Eisberg-Resnick.

✓ Al cambiar \vec{r} por $-\vec{r}$, los cambios que experimentan las coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) de un punto son:

- r cambia a r (r no cambia)
- θ cambia a $\pi - \theta$
- ϕ cambia a $\phi + \pi$

✓ Al realizar estos cambios en las autofunciones del átomo de hidrógeno estudiadas en el Capítulo 7 (Tabla 7-2, pag. 243, 2nd versión, E-R), inglés, se obtiene

$$\Psi_{nlm_l}(r, \pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) \quad (18)$$

$$\Psi_{nlm_l}(-\vec{r}) = (-1)^l \Psi_{nlm_l}(\vec{r}) \quad (19)$$

Si l es par $\Rightarrow \Psi_{nlm_l}(\vec{r})$ tiene paridad par.

Si l es impar $\Rightarrow \Psi_{nlm_l}(\vec{r})$ tiene paridad impar.

✓ Lo que se ha concluido arriba es válido para todas las autofunciones (enlazadas o no enlazadas) asociadas a cualquier energía potencial esféricamente simétrica $U(r)$. Note que la r representa la magnitud de \vec{r} . U no depende ni de θ ni de ϕ .

Consideremos de nuevo el elemento de matriz

$$P_{if} = \left| \int \psi_f^* e^{\vec{r}} \psi_i d^3\vec{r} \right| \quad (20).$$

- ✓ La paridad de $e^{\vec{r}}$ es impar
- ✓ Si las autofunciones ψ_i y ψ_f tienen la misma paridad (ya sean ambas de paridad par o ambas de paridad impar), el integrando de la ecuación (20) entonces tendrá paridad impar y consecuentemente la integral dará cero porque la contribución a dicha integral proveniente de un diferencial de volumen localizado en \vec{r} se cancelará con la contribución de un diferencial de volumen equivalente localizado en $-\vec{r}$. En este caso $P_{if} = 0 \Rightarrow$ tasa de transición es cero.
- ✓ Esto quiere decir que para que ocurra una transición entre un par de estados específicos (una transición de tipo dipolar eléctrico), la paridad de la autofunción asociada al estado inicial ψ_i debe ser distinta a la paridad de la autofunción asociada al estado final ψ_f .

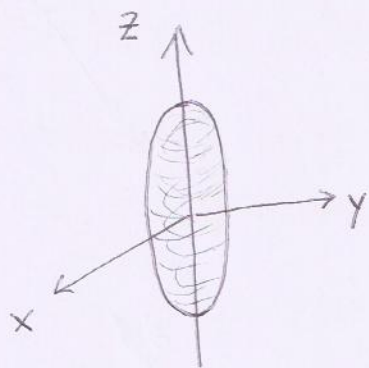
- ✓ Ya que la paridad de una autofunción está determinada por el signo de $(-1)^l$, es comprensible que no haya transición cuando $\Delta l = 0$ ó $\Delta l = \pm 2$ porque en estos casos las paridades de ψ_i y ψ_f son iguales lo que hace que $P_{if} = 0$.
- ✓ Es cuando las paridades de ψ_i y ψ_f son distintas que hay transición lo cual es consistente con la regla de selección $\Delta l = \pm 1$.
 ↳ (o se puede decir que satisface la regla de selección).
- ✓ La Teoría de Electrodinámica cuántica muestra (y los experimentos confirman) que un fotón tiene tanto momento lineal como momento angular. Esa teoría muestra que el fotón involucrado en una transición de tipo dipolar eléctrica tiene un momento angular con número cuántico igual a 1.
- ✓ La regla de selección mostrada en la ecuación 3, pag. 2 de este documento, esto es,
- $$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (z_1)$$
- relaciona el cambio del número cuántico j (cuando ocurre una transición de un estado de número cuántico j_i (momento angular total inicial))

a otro estado de número cuántico j_f (momento angular total final) con el momento angular del fotón involucrado en la transición.

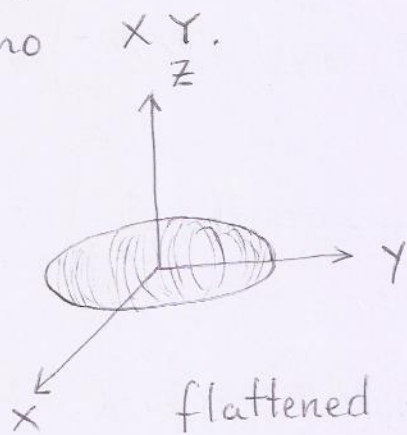
- Esto puede expresarse de la siguiente forma:
La regla de selección $\Delta j = 0, \pm 1$ representa los requisitos que "impone" la conservación del momento angular total, que es realmente una simetría fundamental de la física, para restringir ^{a que} las transiciones dipolares eléctricas se produzcan entre pares de estados tales que el cambio en el momento angular total del átomo pueda ser compensado por el momento angular que tiene el fotón que participa en la transición.
- Cuando $\Delta j = \pm 1$, el ^{cambio del} momento angular total del átomo está vinculado a un cambio en el número cuántico j y, por consiguiente, a un cambio en la magnitud del momento angular total del átomo. (y en su dirección también)
- Cuando $\Delta j = 0$, el cambio del momento angular total del átomo solamente implica un cambio en su orientación.

- Transiciones dipolares eléctricas en el átomo de hidrógeno con $\Delta l = \pm 3$ no pueden ocurrir porque ellas implicarían un cambio muy grande del momento angular total del átomo que no puede ser compensado por el momento angular del fotón que participa en la transición. Esto es así a pesar de que $\Delta l = \pm 3$ podiese ser permitido por las paridades de las autofunciones involucradas en la transición.
- Las reglas de selección con las que comenzamos este documento $\Delta l = \pm 1$ y $\Delta j = 0, \pm 1$ se refieren a transiciones dipolares eléctricas, entre un par específico de estados.
- Si una transición no se puede dar mediante la emisión de radiación dipolar eléctrica, puede ser que se produzca emitiendo radiación dipolar magnética. Esto ocurriría si hay oscilaciones en la orientación del momento angular de spin \vec{S} del electrón y por lo tanto del momento dipolar magnético $\vec{\mu}_s$ asociado. Las transiciones dipolares magnéticas tienen una probabilidad de ocurrencia que es 10000 veces menor que las transiciones dipolares eléctricas.

- Se pueden producir transiciones asociadas a la oscilación del momento cuadrupolar eléctrico del átomo. Ellas tienen probabilidades sumamente pequeñas comparadas con las probabilidades de las transiciones dipolares eléctricas (un millón de veces menores). Estas oscilaciones se visualizan como el cambio de la distribución de carga eléctrica del electrón del átomo de hidrógeno entre una forma de elipsoide estirado a lo largo del eje z y un elipsoide achatado y cercano al plano xy .



elongated ellipsoid



flattened ellipsoid

✓ leer sección 8-8, Eisberg-Resnick, pag. 295, versión inglés, 2da edición, 1985