

Capítulo 1

Estados dependientes del tiempo y Espectroscopía

Introducción. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Radiación electromagnética. Efecto de un campo EM sobre un sistema de cargas. Absorción y emisión de radiación electromagnética. Probabilidad de transición de Einstein. Reglas de selección: **partícula en una caja unidimensional; oscilador armónico unidimensional; átomo hidrogenoide; la regla de Laporte.** Forma y anchura de las líneas. Técnicas espectroscópicas y aplicaciones. Unidades usadas en Espectroscopía.

Experimento espectroscópico:

- Inicialmente el sistema se encuentra en uno de los estados estacionarios (energía definida = estado propio del hamiltoniano).
- Una acción externa (p. ej. la interacción con un fotón) perturba el sistema y produce un cambio a un estado *generalmente* no estacionario.
- Tras cesar la perturbación, el sistema recupera un estado estacionario.

El proceso neto equivale al tránsito entre dos estados estacionarios y se produce por la mediación de la acción externa.

Simplificaciones en nuestro tratamiento:

- Acción externa débil: Usaremos la *teoría de perturbaciones*.
- Tratamiento semiclásico: sistema cuántico y campos externos clásicos.
- Nos interesa, principalmente, la interacción con la radiación electromagnética (EM).

Estados de un sistema cuántico:

Se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}. \quad (1)$$

Las propiedades del sistema vienen dadas por:

$$\langle A(t) \rangle = \langle \Psi(\mathbf{x}, t) | \hat{a} | \Psi(\mathbf{x}, t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{x}, t) \hat{a} \Psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}. \quad (2)$$

El valor esperado de $\hat{\mathcal{H}}$ nos proporciona la energía $\langle E(t) \rangle$.

Estados estacionarios de un sistema:

Si $\hat{\mathcal{H}}$ es independiente del tiempo el sistema dispone de estados estacionarios de energía constante. Su forma es:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) e^{-iEt/\hbar} \quad (3)$$

donde

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}). \quad (4)$$

Todos los estados se pueden escribir como combinación lineal de los estados estacionarios $\{E_n, \psi_n\}$, que pueden ser infinitos.

La teoría de perturbaciones dependientes del tiempo:

Supongamos que el hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}(t)$ del sistema es:

- $\hat{\mathcal{H}}^0$, independiente del tiempo, antes y después de una acción externa.
- $\hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}^1(t)$ durante la acción externa.

La teoría de perturbaciones será aplicable si $\hat{\mathcal{H}}^0 \gg \hat{\mathcal{H}}^1$.

Sean $\{E_n, \psi_n\}$ los estados estacionarios de $\hat{\mathcal{H}}^0$.

Todos los estados del sistema, incluidos los estados *durante* la perturbación, se pueden escribir como combinación lineal de los estados estacionarios:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n \Psi_n(\mathbf{x}, t) a_n(t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{x}) e^{-iE_n t/\hbar} a_n(t) \quad (5)$$

donde los coeficientes $a_n(t)$ dependen, en general, de t . ¡Nuestro problema es determinar estos coeficientes!

Aceptaremos que los estados estacionarios son ortogonales: $S_{kn} = \langle \psi_k | \psi_n \rangle = \delta_{kn}$

Partimos de

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \{\hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}^1(t)\}\Psi = \sum_n \hat{\mathcal{H}}^0 a_n(t)\Psi_n + \sum_n \hat{\mathcal{H}}^1(t)a_n(t)\Psi_n. \quad (6)$$

Si $\hat{\mathcal{H}}^1(t)$ es un operador multiplicativo que conmuta con $a_n(t)$:

$$\begin{aligned} \underbrace{\hat{\mathcal{H}}\Psi} &= \sum_n a_n(t) \underbrace{\hat{\mathcal{H}}^0\Psi_n}_{i\hbar(\partial\Psi_n/\partial t)} + \sum_n a_n(t)\hat{\mathcal{H}}^1(t)\Psi_n, \quad (7) \\ &= i\hbar(\partial\Psi/\partial t) = \\ &= i\hbar \sum_n \left(a_n \partial\Psi_n/\partial t + \Psi_n da_n/dt \right) \end{aligned}$$

donde hemos usado que Ψ y Ψ_n deben cumplir la ec. de Schrödinger para $\hat{\mathcal{H}}$ y $\hat{\mathcal{H}}^0$, respectivamente. Eliminando términos comunes obtenemos

$$\sum_n a_n(t)\hat{\mathcal{H}}^1(t) \underbrace{\Psi_n}_{\psi_n e^{-iE_n t/\hbar}} = \sum_n i\hbar \underbrace{(da_n/dt)}_{\dot{a}_n(t)} \underbrace{\Psi_n}_{\psi_n e^{-iE_n t/\hbar}}. \quad (8)$$

Multiplicando por ψ_f^* e integrando:

$$\sum_n a_n(t) \underbrace{\langle \psi_f | \hat{\mathcal{H}}^1(t) | \psi_n \rangle}_{H_{fn}^1(t)} e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \underbrace{\langle \psi_f | \psi_n \rangle}_{\delta_{fn}}. \quad (9)$$

Hemos obtenido

$$\dot{a}_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) H_{fn}^1(t) e^{i\omega_{fn}t}, \quad (10)$$

donde

$$\omega_{fn} = (E_f - E_n)/\hbar [=] \text{ rad/s}. \quad (11)$$

Si la perturbación comienza en el instante 0, en t tendremos

$$a_f(t) = a_f(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t a_n(t) H_{fn}^1(t) e^{i\omega_{fn}t} dt. \quad (12)$$

Problema: *¡necesitamos todos los $a_n(t)$ para integrar (12) y obtener $a_f(t)$!*

Aproximación: en la integral aceptaremos que $a_n(t) \approx a_n(0) = \delta_{ni}$ donde i es el estado inicial del sistema. Validez: siempre que $\hat{\mathcal{H}}^1$ sea pequeña y actúe durante poco tiempo.

Significado: sólo consideramos un mecanismo directo de la transición $i \rightarrow f$.

Resultado:

$$a_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{fi}^1(t) e^{i\omega_{fi}t} dt \quad (13)$$

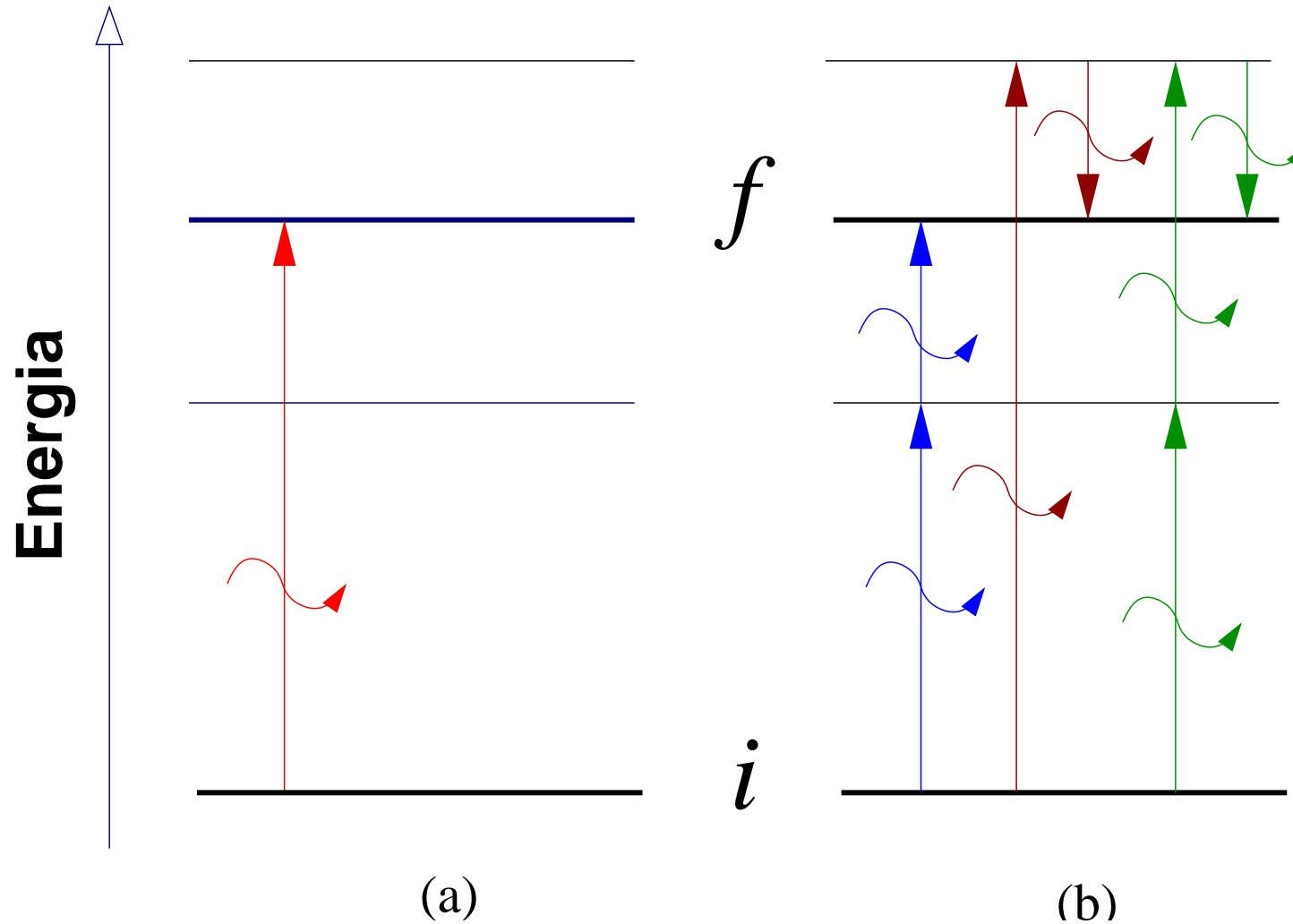


Figura 1: Mecanismo directo o de primer orden (a) y mecanismos indirectos de órdenes 2 y 3 (b) para la transición $i \rightarrow f$ entre dos estados estacionarios del sistema

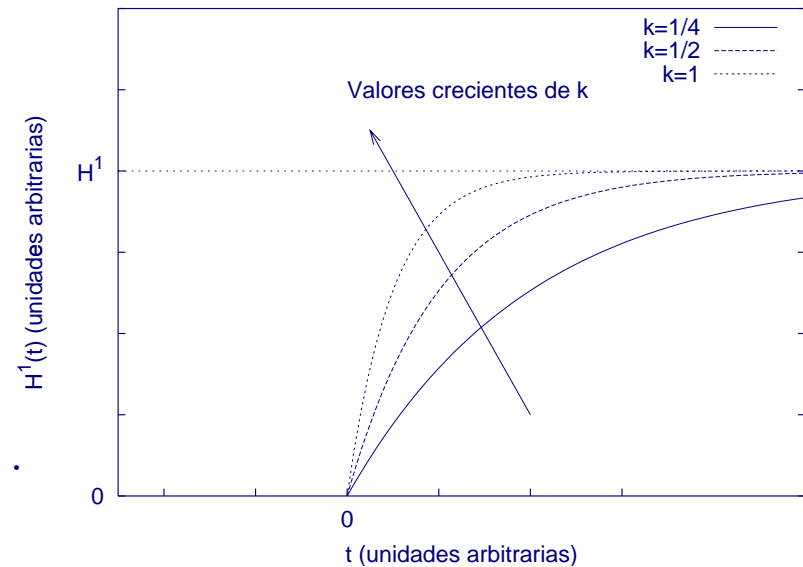
Ejemplo: Perturbación lenta de asíntota constante

Sea $\hat{\mathcal{H}}^1(t) = H^1 (1 - e^{-kt})$ con H^1 independiente de t . Tenemos:

$$a_f(t) = \frac{H_{fi}^1}{i\hbar} \int_0^t (1 - e^{-kt}) e^{i\omega_{fi}t} dt. \quad (14)$$

de donde

$$a_f(t) = \frac{H_{fi}^1}{i\hbar} \left\{ \left(\frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}} \right) + \left(\frac{e^{-kt} e^{i\omega_{fi}t} - 1}{(k - i\omega_{fi})} \right) \right\}. \quad (15)$$



El **caso más interesante** ocurre cuando $t \gg 1/k$ (la perturbación se ha estabilizado) y $k \ll \omega_{fi}$ (el sistema cambia más rápidamente con la perturbación). Entonces:

$$a_f(t) \simeq \frac{H_{fi}^1}{i\hbar} \left\{ \left(\frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}} \right) + \left(\frac{1}{i\omega_{fi}} \right) \right\} = \frac{H_{fi}^1}{i\hbar} \left(\frac{e^{i\omega_{fi}t}}{i\omega_{fi}} \right) = -\frac{H_{fi}^1}{\hbar\omega_{fi}} e^{i\omega_{fi}t}, \quad (16)$$

resultado análogo al que proporciona la teoría de perturbaciones independientes del tiempo.

En el mundo clásico una perturbación rápida puede corresponder a $k \simeq 10^3 \text{ s}^{-1}$, mientras que en el sistema cuántico $\omega_{fi} \simeq 10^{15} \text{ s}^{-1}$ es un valor típico. Un período de medición de $t \gg 10^{-3} \text{ s}$ parece razonable.

Radiación electromagnética (descripción clásica):

Campos eléctrico (\vec{E}) y magnético (\vec{B}) oscilantes, en fase, transversales, desplazándose en el vacío:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}^0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (17)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}^0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}. \quad (18)$$

donde $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$ y $|e^{ix}| \leq 1$.

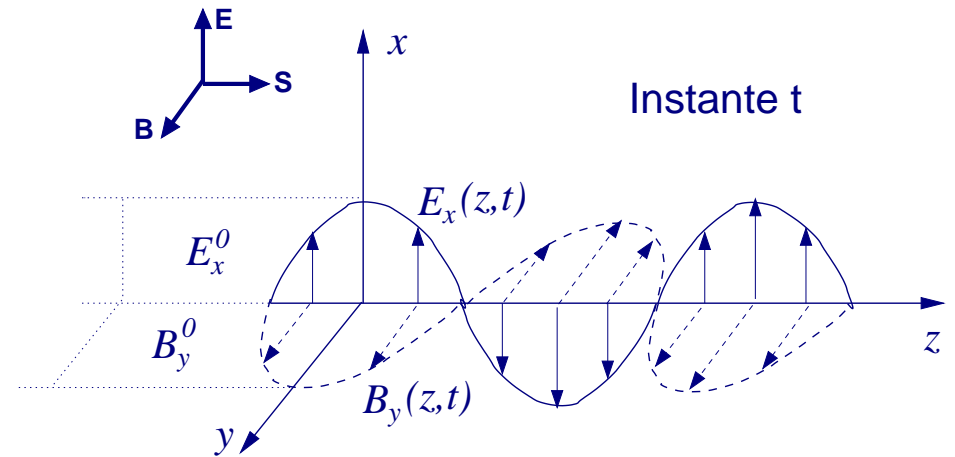
Amplitud: \vec{E}^0 y \vec{B}^0 . **Fase:** $(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$. **Frecuencia:** $\omega = 2\pi\nu$. **Vector de ondas:** \vec{k} , siendo $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\bar{\nu}$ (λ : longitud de onda; $\bar{\nu}$: número de ondas).

Velocidad de fase en un medio cualquiera: $v = \omega/k = \lambda\nu$. **En el vacío:** $\omega/k = \lambda\nu = c$ (c es una constante universal). El cociente $n = c/v$ es el **índice de refracción** del medio. En el aire $n \approx 1.0003$, en agua $n \approx 1.33$ mientras que en el diamante $n \approx 2.47$.

\vec{E} , \vec{B} y \vec{k} cumplen $\vec{B} = \frac{1}{k} \vec{k} \times \vec{E}$.

El **vector de Poynting**: describe la propagación de la energía de la onda EM:

$$\vec{S}(\vec{r}, t) = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H} \quad (\text{pero } \vec{H} = \vec{B} \text{ en el vacío}). \quad (19)$$



Promediando en el tiempo, la energía EM en un punto \vec{r} será

$$\langle S(\vec{r}) \rangle = \frac{c}{8\pi} \left| \vec{E}^0 \times \vec{B}^0 \right| = \frac{c|E^0|^2}{8\pi} = \frac{c|B^0|^2}{8\pi}. \quad (20)$$

(Promediando un año medio a la latitud de España: $S_{\text{solar}} \approx 1470 \text{ watt/m}^2$).

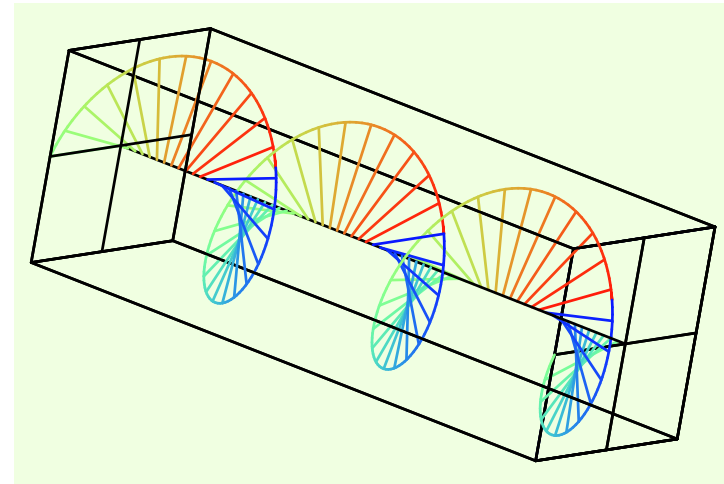
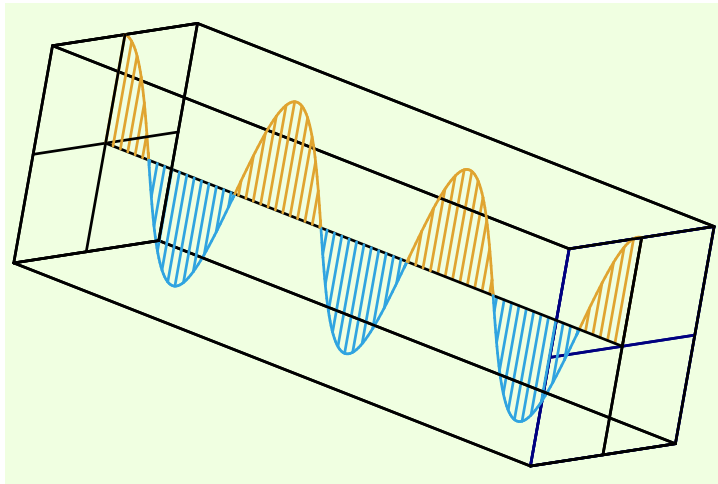
El modo en que varía la dirección de las elongaciones \vec{E} y \vec{B} determina la polarización de la luz.

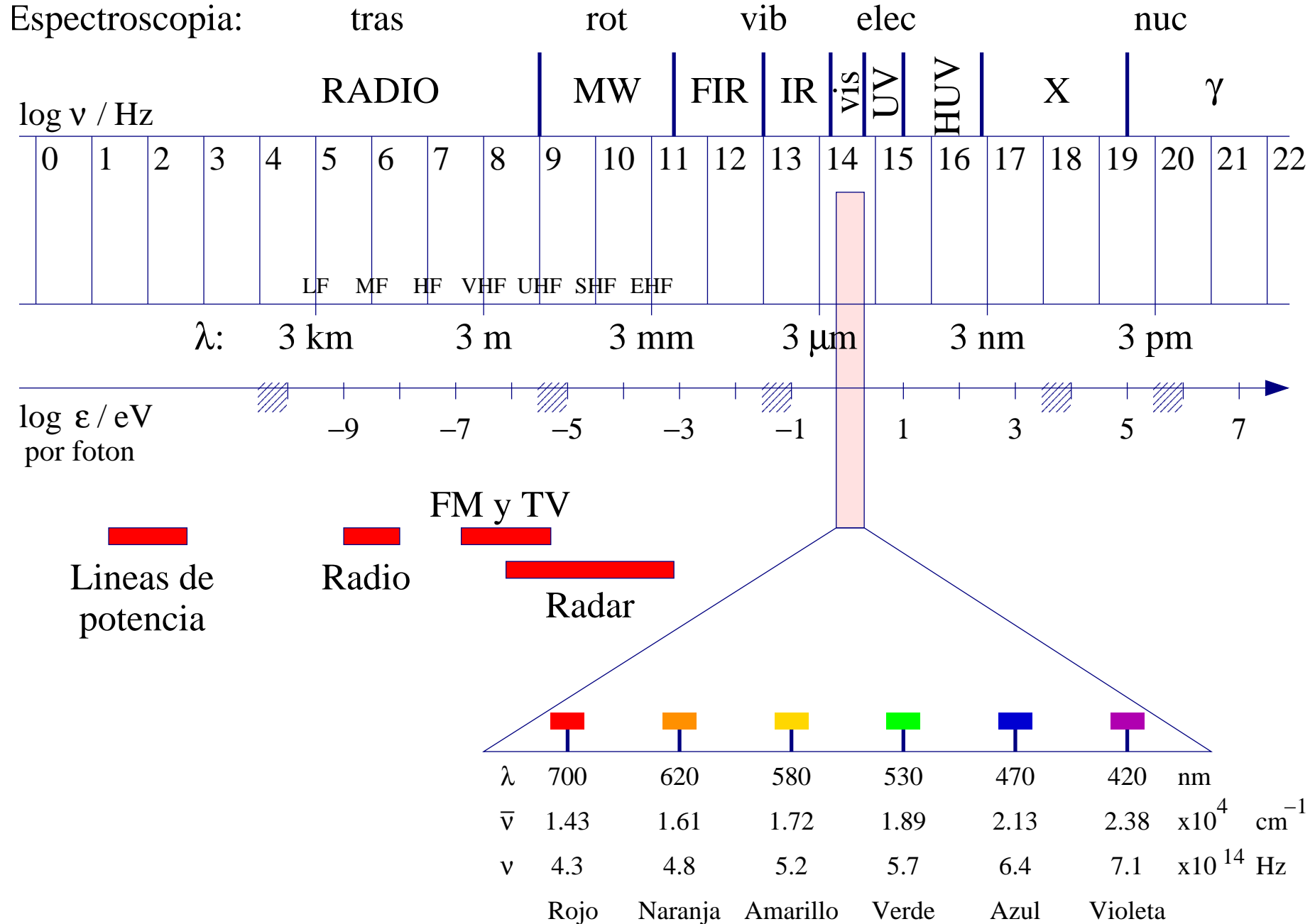
Si la onda se propaga en la dirección z : $\vec{k} \cdot \vec{r} = kz = 2\pi z/\lambda$, $\vec{E}^0 = \vec{u}_x E_x^0 e^{i\phi_x} + \vec{u}_y E_y^0 e^{i\phi_y}$.

La diferencia de fase $\Delta = \phi_x - \phi_y$ y las amplitudes $\{E_x^0, E_y^0\}$ deciden la polarización.

Onda polarizada plana: $\Delta = m\pi$

Onda polarizada circular: $\Delta = (2m + 1)\pi/2$





Efecto de un campo EM sobre un sistema de cargas:

Fuerza sobre una carga que se mueve: $\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}\vec{v} \times \vec{B}$.

Aproximación: despreciamos la fuerza de Lorenz debida a \vec{B} . Validez: típicamente $v/c \approx 1/137$, y las fuerzas electrostáticas dominan.

Energía de una carga q situada en $\vec{r} = (x, y, z)^\dagger = (x^1, x^2, x^3)^\dagger$ sometida a un campo electrostático: $W = q\phi(\vec{r})$.

Desarrollo del potencial electrostático:

$$\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{0}) + \underbrace{\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \phi(\vec{0})}_{-\vec{E}(\vec{0})} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 x^j x^k \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^j \partial x^k} + \dots \quad (21)$$

Energía electrostática de un sistema (molécula) de N cargas sometidas a ϕ :

$$W = \phi(\vec{0}) \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N q_\alpha}_{Q_{\text{total}}} - \underbrace{\left(\sum_{\alpha=1}^N q_\alpha \vec{r}_\alpha \right)}_{\vec{d}} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \underbrace{\left(\sum_{\alpha=1}^N q_\alpha x_\alpha^j x_\alpha^k \right)}_{Q_{jk}} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^j \partial x^k} + \dots \quad (22)$$

donde Q_{total} es la carga total, \vec{d} el dipolo permanente y Q_{jk} una componente cartesiana del cuadrupolo eléctrico del sistema.

Aproximación: suponemos que la molécula es neutra ($Q_{\text{total}} = 0$) y despreciamos los términos cuadrupolares y superiores. **Validez:** el dipolo domina claramente, salvo cuando es nulo.

Hamiltoniano de la perturbación debida a la radiación EM:

$$\hat{\mathcal{H}}^1(t) \approx -\vec{d} \cdot \vec{E} = -d_x E_x^0 \cos(\omega t - 2\pi z/\lambda) \quad (23)$$

donde hemos supuesto que la radiación EM es **polarizada plana** y **se desplaza en la dirección z** .

Aproximación: despreciamos la variación espacial del campo de radiación, es decir, tomamos ωt como fase de la onda EM y despreciamos $2\pi z_i/\lambda$. **Validez:** el tamaño molecular típico es 1-10 Å comparado con $\lambda : 10^3-10^7$ Å.

Obtenemos:

$$\hat{\mathcal{H}}^1(t) = -d_x E_x^0 \cos(\omega t) = -d_x E_x^0 \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (24)$$

Absorción y emisión estimulada de radiación EM:

Hasta el instante $t = 0$ el sistema se encuentra en un estado estacionario $\Psi_i(\mathbf{x}, t)$ de $\hat{\mathcal{H}}^0$. En ese momento comienza a actuar la perturbación $\hat{\mathcal{H}}^1$ debida a una onda EM. El sistema adopta un estado variable $\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k(\mathbf{x}, t)$ donde

$$a_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \psi_f | H^1(t) | \psi_i \rangle e^{i\omega_{fi}t} dt \quad (25)$$

donde $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ y

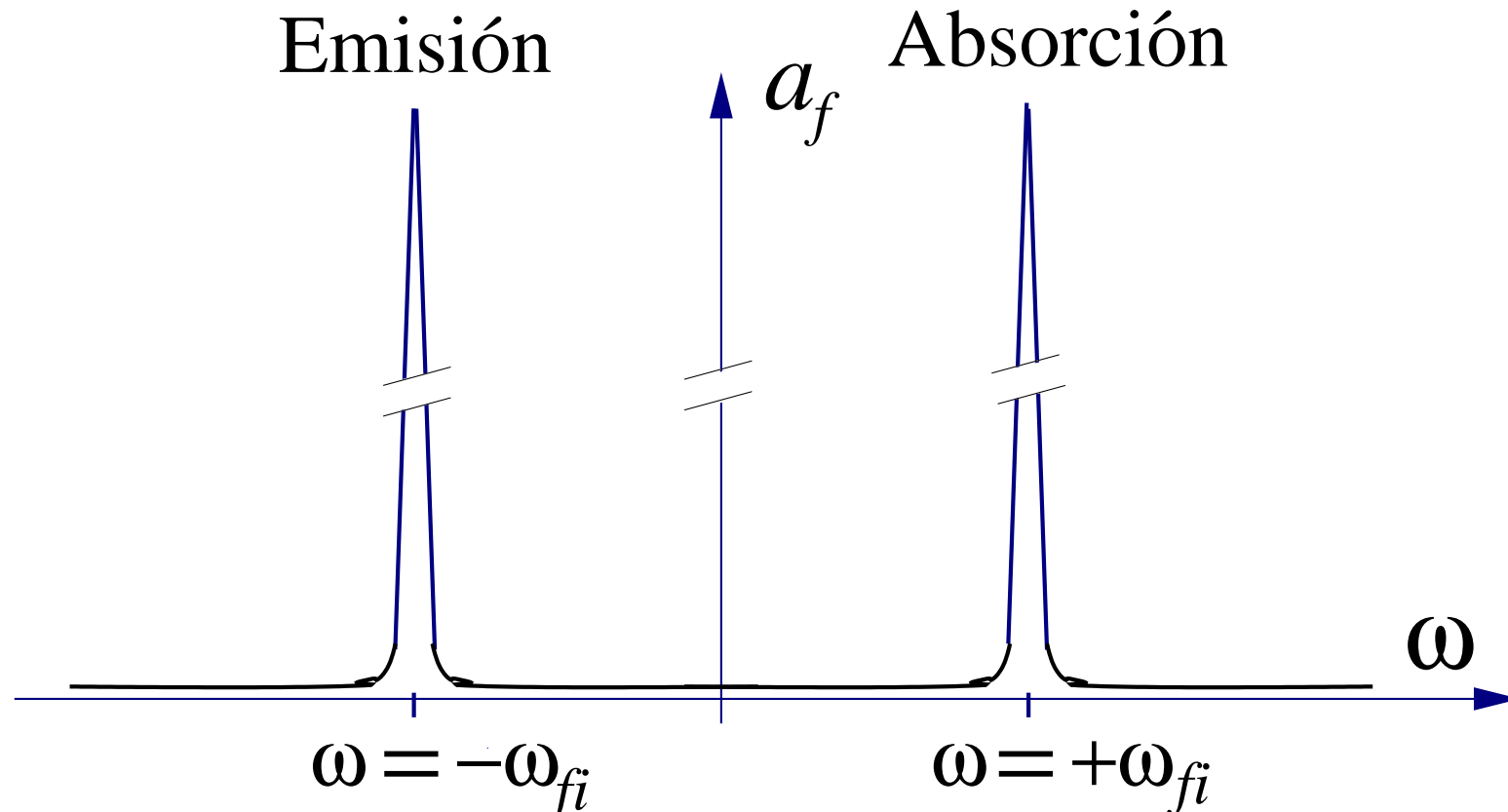
$$\langle \psi_f | \hat{\mathcal{H}}^1 | \psi_i \rangle = - \langle \psi_f | \hat{d}_x | \psi_i \rangle \frac{E_x^0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (26)$$

Tras integrar obtenemos

$$a_f(t) = \frac{iE_x^0}{2\hbar} \langle f | \hat{d}_x | i \rangle \left[\underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)}}_A + \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)}}_B \right]. \quad (27)$$

Análisis: $\omega, \omega_{fi} \approx 10^6 - 10^{15}$ Hz y $-1 \leq e^{i\alpha} \leq 1$ de modo que A y B son prácticamente nulos excepto cuando $\omega_{fi} + \omega = 0$ ($A = 0/0$) y cuando $\omega_{fi} - \omega = 0$ ($B = 0/0$).

Conclusión: a_t es prácticamente nulo excepto cuando $\omega \approx \omega_{fi}$. **Significado:** la transición $i \rightarrow f$ inducida por radiación es un *fenómeno de resonancia* y se produce cuando $\Delta E = E_f - E_i \approx \pm \hbar\omega = \pm h\nu$. En la descripción cuántica de la radiación $\varepsilon = \hbar\omega = h\nu$ es la energía de un fotón. Por ello decimos que se produce la transición $i \rightarrow f$ porque la molécula *absorbe/emite* un fotón de frecuencia $\nu = (E_f - E_i)/h$.



Resolvemos las indeterminaciones 0/0 por L'Hôpital:

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} B = \lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} = \lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}(-it)}{(-i)} = e^{i0t}t = t, \quad (28)$$

y similarmente para $\omega \rightarrow -\omega_{fi}$.

Supongamos que nos interesa el proceso de absorción $\omega_{fi} \approx \omega$. La probabilidad de que se produzca el paso $i \rightarrow f$ será:

$$|a_f(t)|^2 = \frac{(E_x^0)^2}{4\hbar^2} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \frac{(e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1)}{(\omega_{fi} - \omega)^2}. \quad (29)$$

La densidad de radiación EM (energía por unidad de volumen) es $\rho_x = (E_x^0)^2/8\pi$. Además $(e^{ix} - 1)(e^{-ix} - 1) = 4 \sin^2(x/2)$, de modo que

$$|a_f(t)|^2 = \frac{8\pi\rho_x}{\hbar^2 (\omega_{fi} - \omega)^2} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega) t \right]. \quad (30)$$

Hemos supuesto que la radiación incidente era monocromática. De forma más general podemos suponer que ρ_x se sustituye por una distribución continua $u_x(\nu)d\nu$ y debemos

integrar al rango $0 \leq \nu < \infty$:

$$|a_f(t)|^2 = \frac{8\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega) t \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} u_x(\nu) d\nu. \quad (31)$$

Aproximación: nos conviene integrar en $(-\infty, \infty)$. **Validez:** el integrando es prácticamente nulo excepto cuando $\omega \approx \omega_{fi}$. **Cambio de variables:** $(\omega_{fi} - \omega) = (E_f - E_i - h\nu)/\hbar$.

Obtenemos:

$$|a_f(t)|^2 = 8\pi |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 \left[(E_f - E_i - h\nu) \frac{\pi t}{h} \right]}{(E_f - E_i - h\nu)^2} u_x(\nu) d\nu. \quad (32)$$

Aproximación: $u_x(\nu) \approx u_x(\nu_{fi})$. **Validez:** de nuevo, sólo un intervalo muy próximo a $\omega \approx \omega_{fi}$ contribuye significativamente a la integral. **Cambio de variables:** $x = (E_f - E_i - h\nu)\pi t/h$. Con ello:

$$|a_f(t)|^2 = \frac{8\pi^2 t}{h^2} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 u_x(\nu_{fi}) \underbrace{\int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx}_\pi = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |\langle f | \hat{d}_x | i \rangle|^2 u_x(\nu_{fi}). \quad (33)$$

Esta ecuación supone radiación plano polarizada $\vec{E} = E_x \vec{u}_x$.

Si usamos **radiación isótropa** tendremos que cambiar \hat{d}_x por el dipolo completo $\hat{\mathbf{d}}$ y contar con la densidad de radiación completa $u(\nu) = (u_x + u_y + u_z) = 3u_x$:

$$|a_f(t)|^2 = \frac{2\pi t}{3\hbar^2} |\langle f|\hat{\mathbf{d}}|i\rangle|^2 u(\nu_{fi}). \quad (34)$$

$\mathbf{d}_{fi} = \langle f|\hat{\mathbf{d}}|i\rangle$ es el **dipolo de la transición entre los estados i y f** ($\mathbf{d}_{fi} = \mathbf{d}_{if}$).

Hemos examinado la probabilidad de que ocurra la transición $i \rightarrow f$ por absorción. Los mismos argumentos nos dan un resultado idéntico para la probabilidad de que se produzca una emisión estimulada $i \leftarrow f$. Es decir, *la probabilidad de que haya una emisión estimulada $i \leftarrow f$ es igual a la probabilidad de absorción $i \rightarrow f$.*

Regla de oro de Fermi: la velocidad de transición será $W_{i \rightarrow f} = d|a_f(t)|^2/dt$:

$$W_{i \rightarrow f} = W_{i \leftarrow f} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle f|\hat{\mathbf{d}}|i\rangle|^2 u(\nu_{fi}). \quad (35)$$

Sin embargo, *no basta* con los procesos de absorción y emisión estimulada para explicar los fenómenos espectroscópicos. Es necesario que exista un proceso de **emisión espontánea** que permita alcanzar el equilibrio radiación-materia.

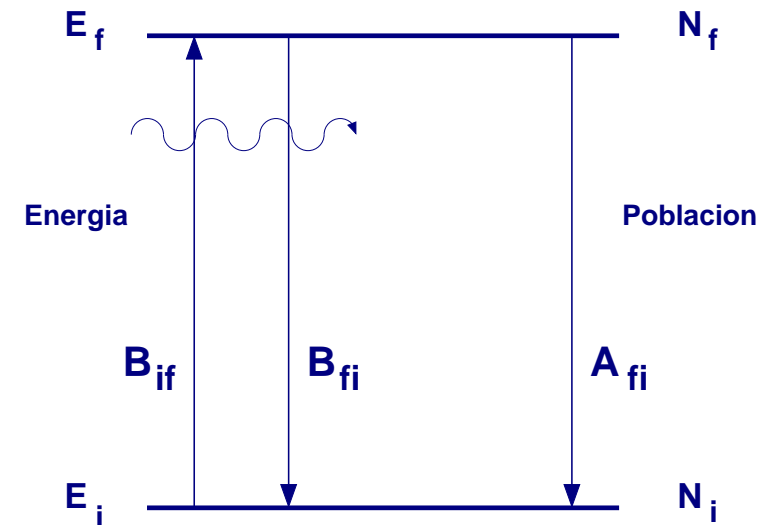
Emisión espontánea y coeficientes de Einstein:

La teoría cuántica de campos explica el origen de los tres procesos de absorción y emisión estimuladas y emisión espontánea.

Como alternativa veremos los argumentos termodinámicos de Einstein, formulados en 1917. En el equilibrio el número de moléculas que sufren la transición $i \rightarrow f$ iguala a las que sufren $i \leftarrow f$. Suponiendo cinéticas de primer orden:

$$v_{if} = N_i W_{i \rightarrow f} = N_i B_{if} u(\nu_{fi}) \quad (36)$$

$$v_{fi} = N_f B_{fi} u(\nu_{fi}) + A_{fi} N_f. \quad (37)$$



La regla de oro de Fermi nos proporciona

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle|^2 \quad (38)$$

Hipótesis de equilibrio:

- Hay equilibrio radiación-materia: $v_{if} = v_{fi}$.

- La materia está en equilibrio a la temperatura T . **Distribución de Maxwell-Boltzmann:**

$$N_f/N_i = \exp \left[-\frac{E_f - E_i}{k_B T} \right] = \exp \left[-\frac{h\nu_{fi}}{k_B T} \right]. \quad (39)$$

- La radiación está en equilibrio a la temperatura T . **Ley de Planck del cuerpo negro:**

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} \right\} - 1}. \quad (40)$$

$$\text{Resultado: } A_{fi} = \frac{8\pi h\nu_{fi}^3}{c^3} B_{if} = \frac{64\pi^4 \nu_{fi}^3}{3hc^3} |\langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle|^2. \quad (41)$$

La existencia de emisión espontánea determina que **los estados excitados no persisten indefinidamente**. **Análisis:** si f sólo pudiera decaer a i tendríamos $dN_f/dt = -A_{fi}N_f$ en ausencia de radiación externa. Integrando entre 0 y t : $N_f(t) = N_f(0)e^{-A_{fi}t}$. **Tiempo de vida media:** transcurrido un período $\tau = 1/A_{fi}$ la población inicial del estado excitado se ha reducido a $1/e$ (36.79%) de su valor inicial.

A diferencia de la emisión espontánea, la emisión estimulada se produce en fase y colineal al fotón inductor.

La distribución de Planck del cuerpo negro:

Cuerpo negro: modelo de un objeto que absorbe y emite radiación electromagnética en equilibrio térmico a una temperatura T .

Ley de Planck: la densidad de radiación expresada en términos de la frecuencia ν es

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1} [=] \text{erg s cm}^{-3}, \quad (42)$$

donde $u(\nu)d\nu$ representa la radiación emitida por unidad de volumen con una frecuencia comprendida entre ν y $\nu + d\nu$. En los límites $\nu \rightarrow 0$ y $\nu \rightarrow \infty$: $u(\nu) \rightarrow 0$. En cualquier otra situación, **por cada punto (ν, T) pasa una y sólo una curva del cuerpo negro** (en otro caso podríamos violar el segundo principio de termodinámica).

También podemos expresar la densidad de radiación empleando la longitud de onda:

$$u(\nu)d\nu, \nu \in [0, \infty) \quad \Longleftarrow \quad \nu = c/\lambda; d\nu = -c d\lambda/\lambda^2 \quad \Longrightarrow \quad v(\lambda)d\lambda, \lambda \in [0, \infty) \quad (43)$$

de donde

$$v(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left\{\frac{hc}{\lambda k_B T}\right\} - 1} [=] \text{erg cm}^{-4}. \quad (44)$$

Ley de Stefan-Boltzmann: la energía total emitida por un cuerpo negro depende sólo de la temperatura absoluta y crece proporcionalmente a T^4 :

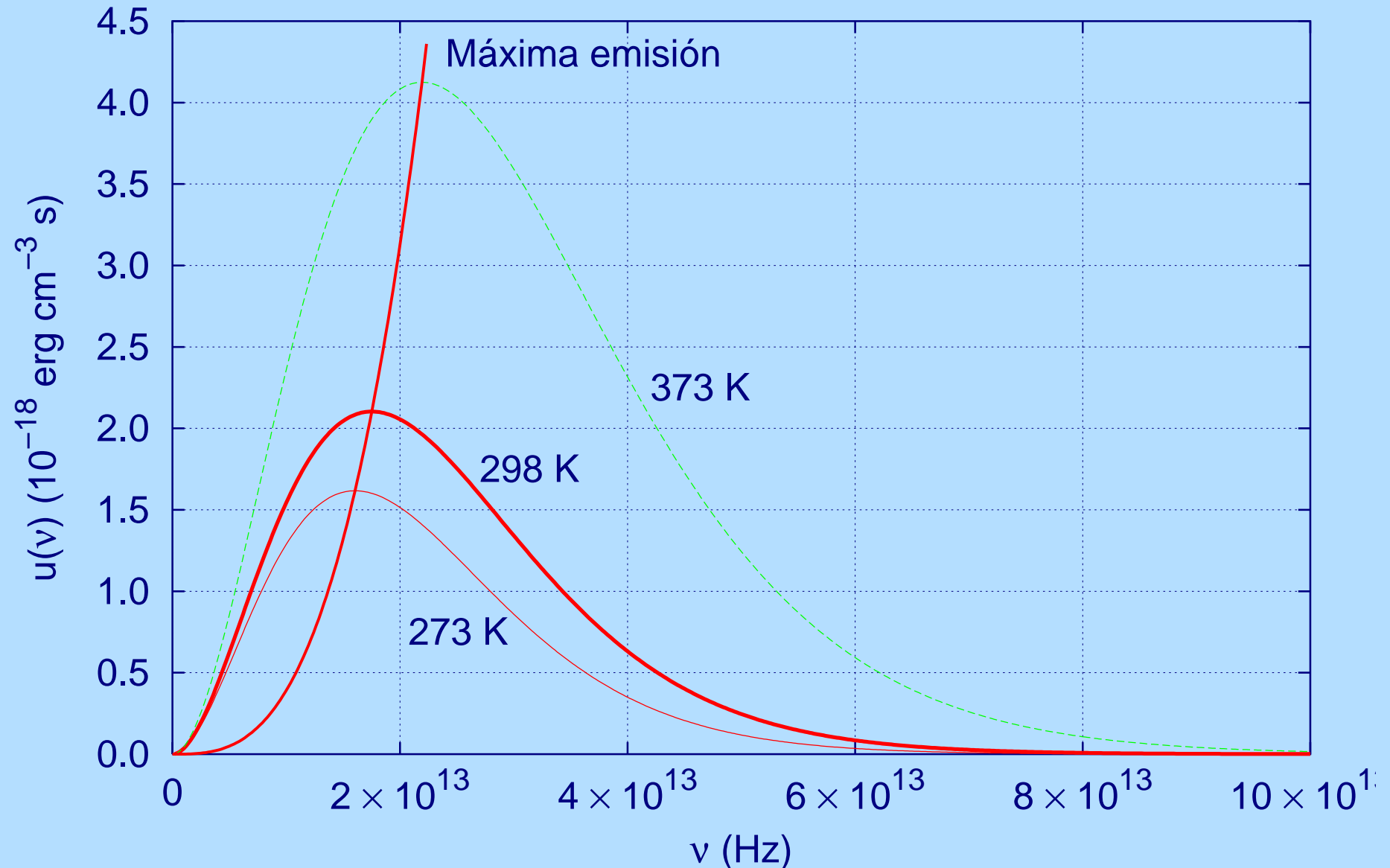
$$\mathcal{E} = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^3 \frac{1}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1} d\nu = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^3} T^4 = \sigma T^4, \quad (45)$$

donde $\sigma = 7.565767 \times 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-4}$.

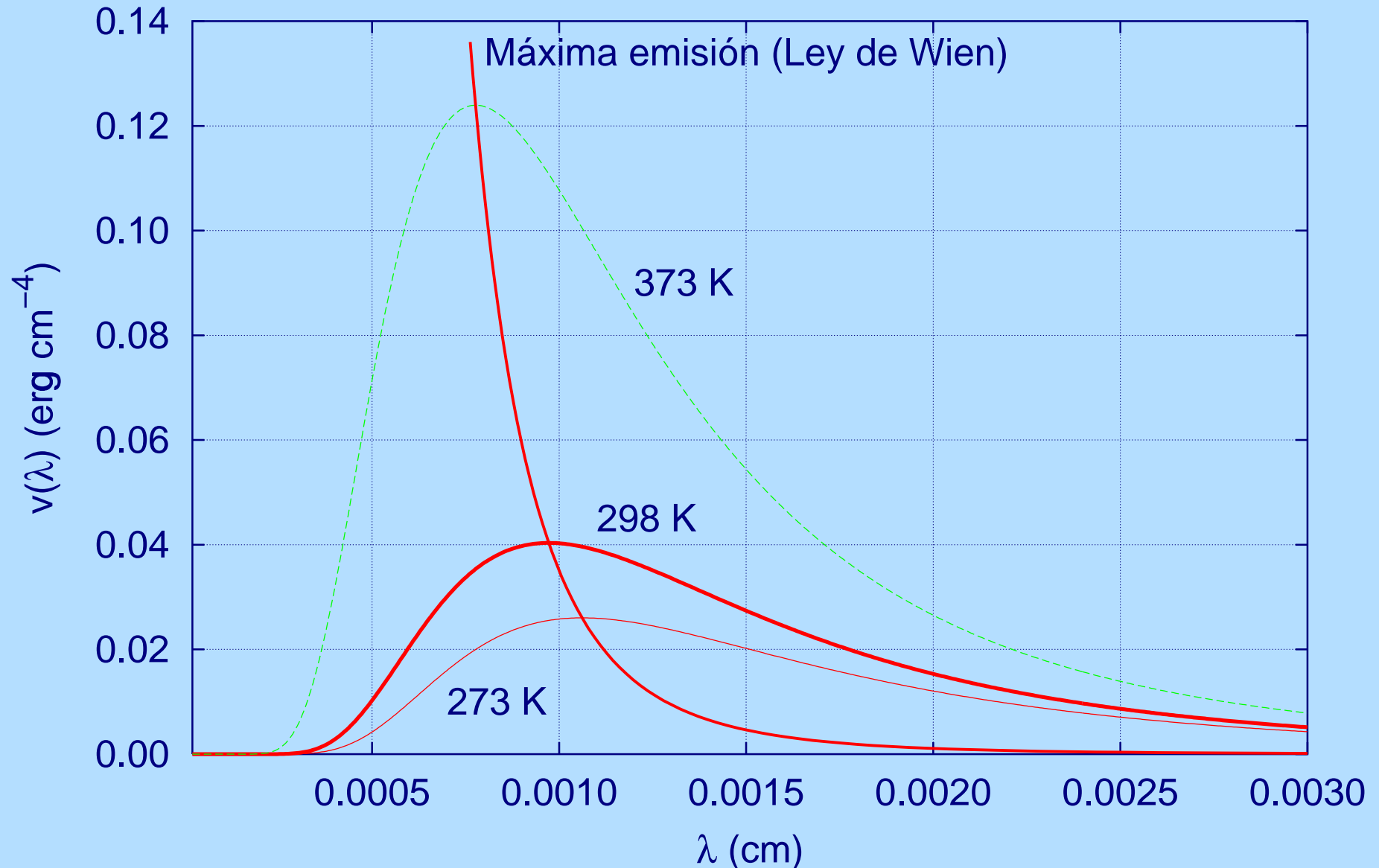
Ley de Wien: la densidad $v(\lambda)$ presenta un máximo de irradiación a la longitud de onda λ_{\max} dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dv}{d\lambda} = 0 &\implies \frac{hc}{\lambda k_B T} = y = 5(1 - e^{-y}) = 4.965114232 \\ &\implies \lambda_{\max} T = 0.289776857 \text{ cm K}. \end{aligned} \quad (46)$$

Cuerpo negro: Ley de Planck



Cuerpo negro: Ley de Planck



Reglas de selección:

Cuando $\mathbf{d}_{fi} = \langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle \neq 0$ decimos que la transición $i \rightarrow f$ está permitida por el mecanismo de dipolo eléctrico (E1). En caso contrario, que está prohibida. Esta calificación descansa en que hemos despreciado: (1) los procesos multifotónicos; (2) la variación espacial de \vec{E} ; (3) \vec{B} frente a \vec{E} ; etc. Cada una de estas aproximaciones se puede no cumplir, y pueden ser visibles ciertas transiciones prohibidas.

Partícula en una caja 1D:

Partícula de masa m , carga q , totalmente confinada en $0 \leq x \leq a$. Estados estacionarios:

$$|n\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}, \quad \text{con } n = 1, 2, \dots \quad (47)$$

Reglas de selección:

$$\langle f | \hat{d}_x | i \rangle = \frac{2q}{a} \int_0^a x \sin \left(\frac{n_f \pi x}{a} \right) \sin \left(\frac{n_i \pi x}{a} \right) dx = \begin{cases} \neq 0 & \text{si } \Delta n = (2m + 1) \\ = 0 & \text{si } \Delta n = (2m) \end{cases} . \quad (48)$$

Son permitidas las transiciones que cambian la paridad de $|n\rangle$: $\Delta n = (2m + 1)$.

Frecuencias de transición: $\nu = \Delta(n^2) h / 8ma^2$.

Oscilador armónico 1D:

Partícula de masa m , carga q , sometida a un potencial $V = kx^2/2$. Estados estacionarios:

$$|v\rangle = N_v e^{-\beta x^2/2} H_v(\sqrt{\beta} x), \quad \beta = m\omega/\hbar, \quad (49)$$

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}), \quad \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (50)$$

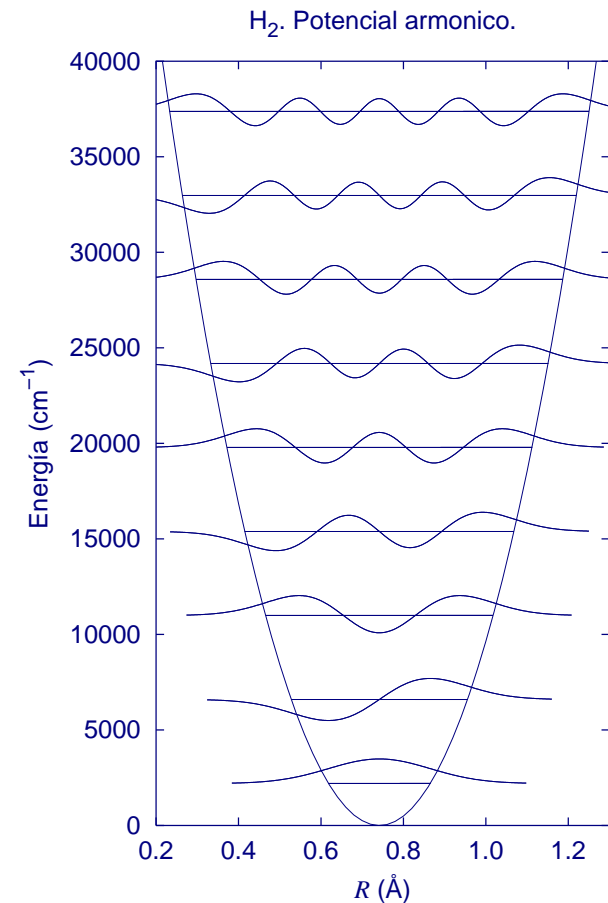
Polinomios de Hermite y normas cumplen **relaciones de recurrencia**: $\xi H_v = v H_{v-1} + \frac{1}{2} H_{v+1}$ y $N_v^2 = N_{v-1}^2/2v$. Con ello:

$$x|v\rangle = \sqrt{\frac{v}{2\beta}} |v-1\rangle + \sqrt{\frac{v+1}{2\beta}} |v+1\rangle. \quad (51)$$

Reglas de selección:

$$\langle f|q\hat{x}|i\rangle = \sqrt{\frac{v_i}{2\beta}} \delta_{v_f, v_i-1} + \sqrt{\frac{v_i+1}{2\beta}} \delta_{v_f, v_i+1}. \quad (52)$$

Son permitidas las transiciones con $\Delta v = \pm 1$. Su frecuencia de transición es ν .



Átomo hidrogenoide:

Estados estacionarios (espinorbitales):

$$|n\ell m m_s\rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) |m_s\rangle, \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{(principal)} & n = \ell + 1, \ell + 2, \dots \\ \text{(angular)} & \ell = 0, 1, 2, \dots \\ \text{(azimutal)} & m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell \\ \text{(magnético)} & m_s = \pm 1/2. \end{array} \right. \quad (53)$$

Dipolo eléctrico:

$$\vec{d} = -e\vec{r} = r \sin \theta \cos \phi \vec{u}_x + r \sin \theta \sin \phi \vec{u}_y + r \cos \theta \vec{u}_z. \quad (54)$$

R.S. luz z -polarizada:

$$\langle n'\ell' m' m'_s | \hat{d}_z | n\ell m m_s \rangle = -e \underbrace{\langle R_{n'\ell'} | r | R_{n\ell} \rangle}_{\neq 0} \langle Y_{\ell' m'} | \cos \theta | Y_{\ell m} \rangle \underbrace{\langle m'_s | m_s \rangle}_{\delta_{m'_s, m_s}}. \quad (55)$$

De

$$\cos \theta Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \frac{\ell + |m|}{2\ell + 1} Y_{\ell-1, m} + \frac{\ell - |m| + 1}{2\ell + 1} Y_{\ell+1, m} \quad (56)$$

obtenemos

$$\langle Y_{\ell' m'} | \cos \theta | Y_{\ell m} \rangle = \frac{\ell + |m|}{2\ell + 1} \delta_{\ell', \ell-1} \delta_{m', m} + \frac{\ell - |m| + 1}{2\ell + 1} \delta_{\ell', \ell+1} \delta_{m', m} \quad (57)$$

de modo que las transiciones permitidas tienen $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0$, $\Delta m_s = 0$ y Δn arbitrario.

Si usamos luz x- o y-polarizada las transiciones permitidas cumplen $\Delta m = \pm 1$, mientras que $\Delta m = 0, \pm 1$ será posible con luz isótropa.

Regla de Laporte:

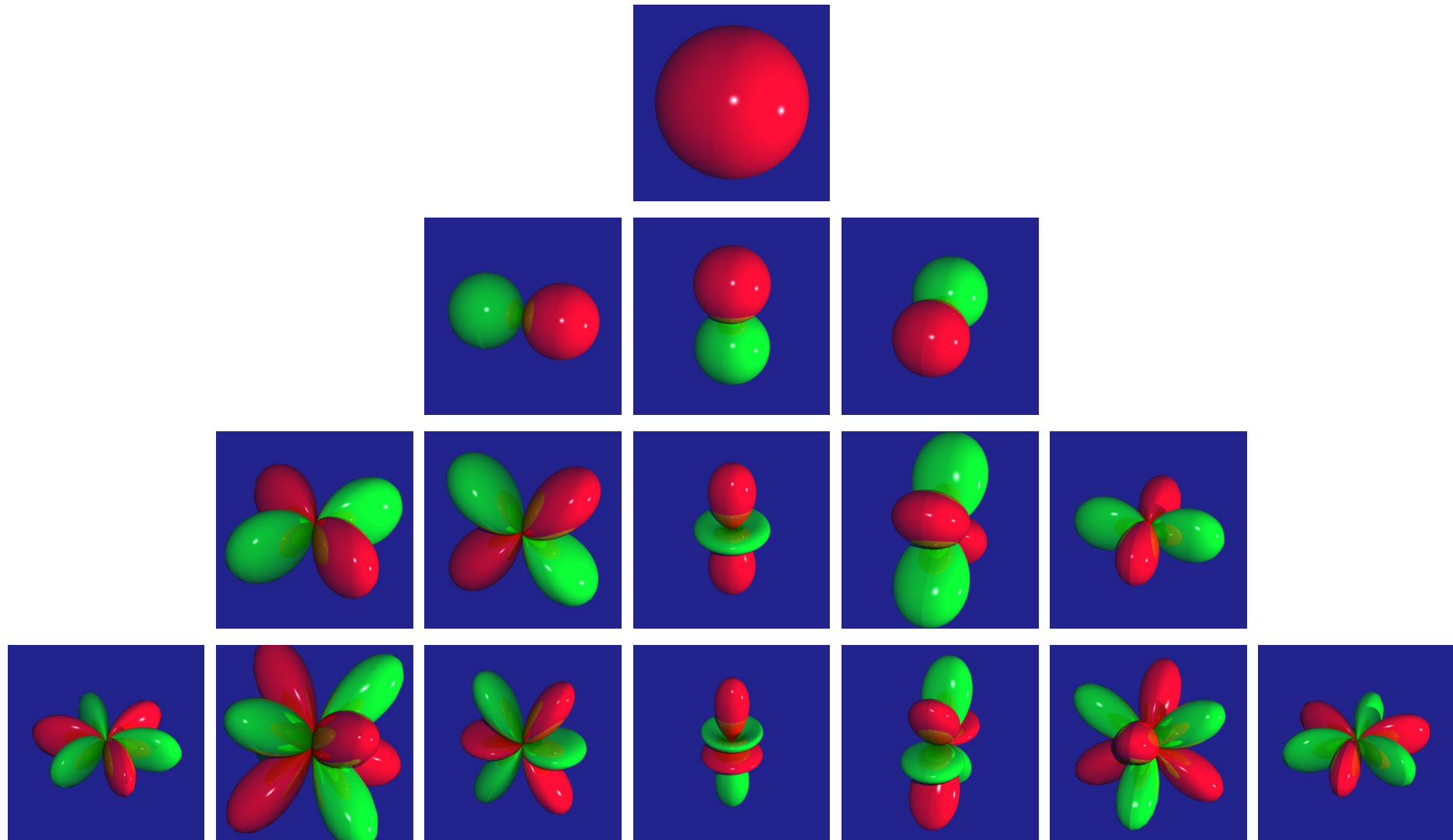
En los problemas unidimensionales el dipolo de transición $\langle f|\hat{d}|i\rangle$ se anula si el integrando es impar. El operador dipolar \hat{d} es una función impar, así que $|f\rangle$ y $|i\rangle$ deben tener diferente paridad.

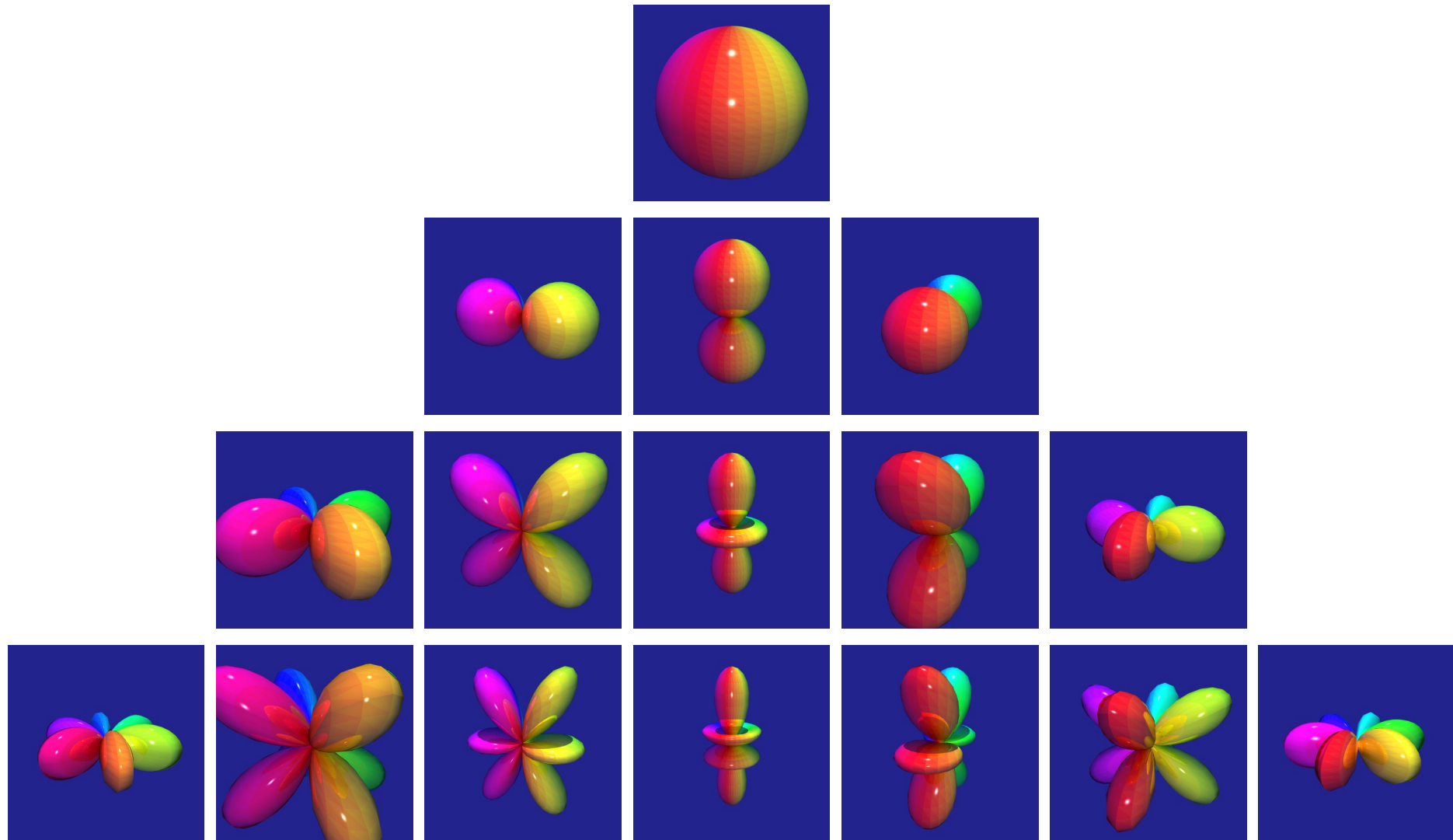
Reglas de selección y grupos puntuales:

Si $\Gamma(x)$ es la representación (irreducible o no) de x :

$$\Gamma_{fi} = \Gamma(\langle f|\hat{d}|i\rangle) = \Gamma(|f\rangle) \otimes \Gamma(\hat{d}) \otimes \Gamma(|i\rangle), \quad (58)$$

La integral dipolar es nula a menos que Γ_{fi} contenga a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo puntual molecular.

Armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ coloreados por el signo:

Armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ coloreados por la fase φ :

Forma y anchura de las líneas:

Forma matemática (modelo):

$$\text{Lorentziana: } f(\nu) = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2};$$

$$\text{Máximo: } \nu = \nu_0, \quad f(\nu_0) = a/b^2;$$

$$\text{Anchura media: } \Delta\nu = b, \quad f(\nu_0 \pm \Delta\nu) = \frac{a}{2b^2}.$$

Origen físico:

- **Anchura natural** debida a la relación de incertidumbre $\Delta\varepsilon \tau \geq \hbar/2$:

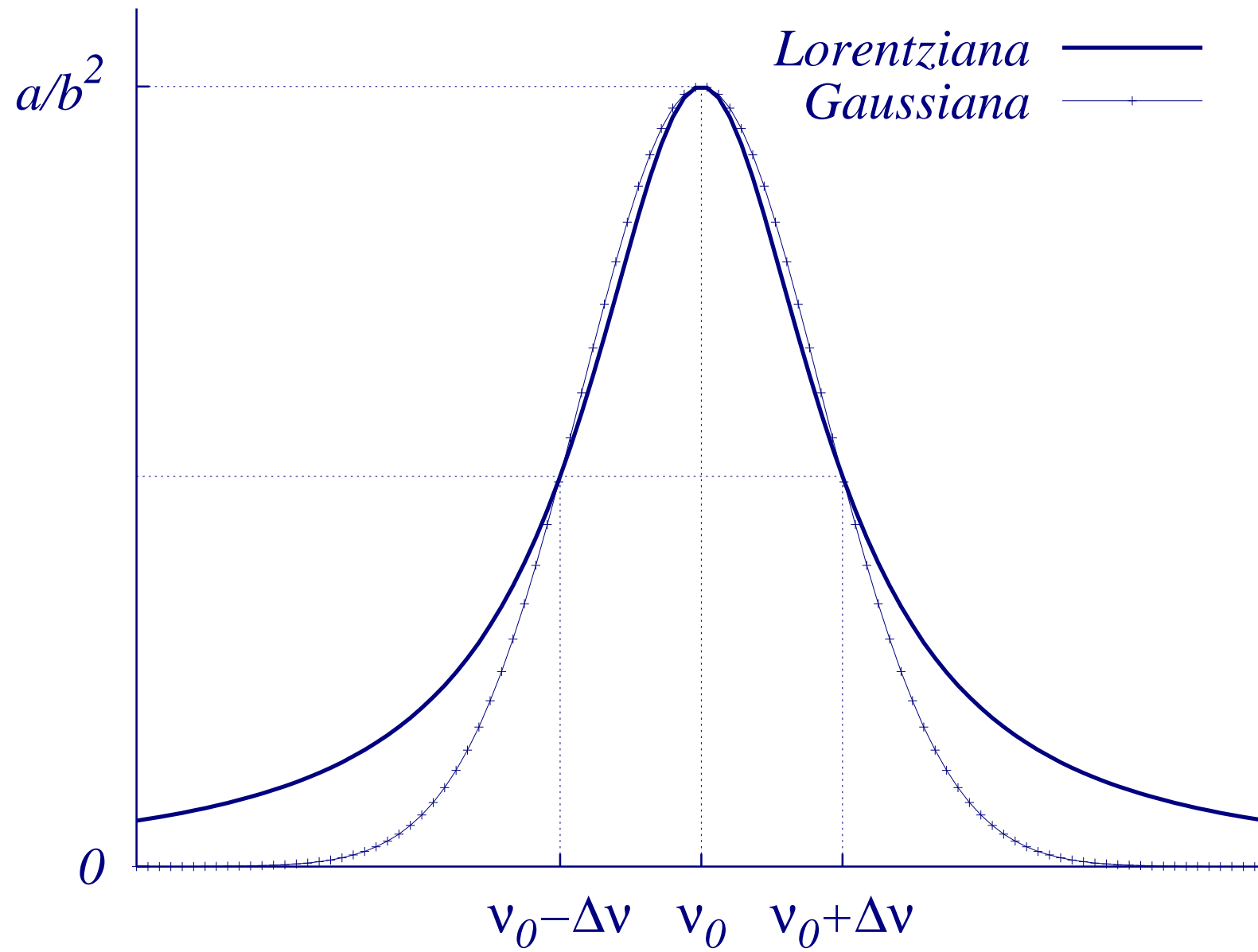
$$\frac{a}{(\nu - \nu_{fi})^2 + (\tau_i^{-1} + \tau_f^{-1})^2 / 16\pi^2} \quad (59)$$

donde τ_i y τ_f son los tiempos de vida media de los estados de $i \rightarrow f$ (ecuación de Weisskopf-Wigner (1930)).

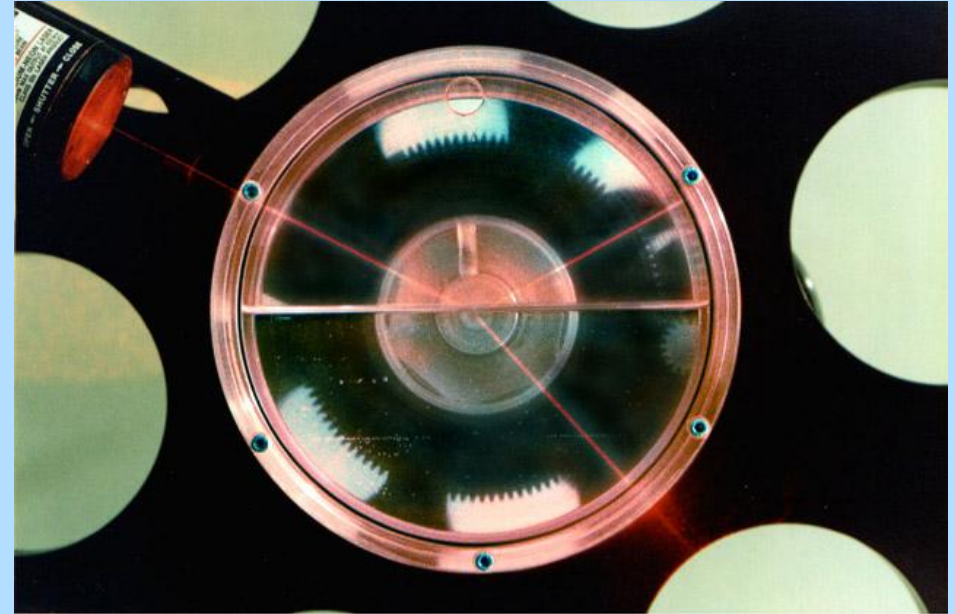
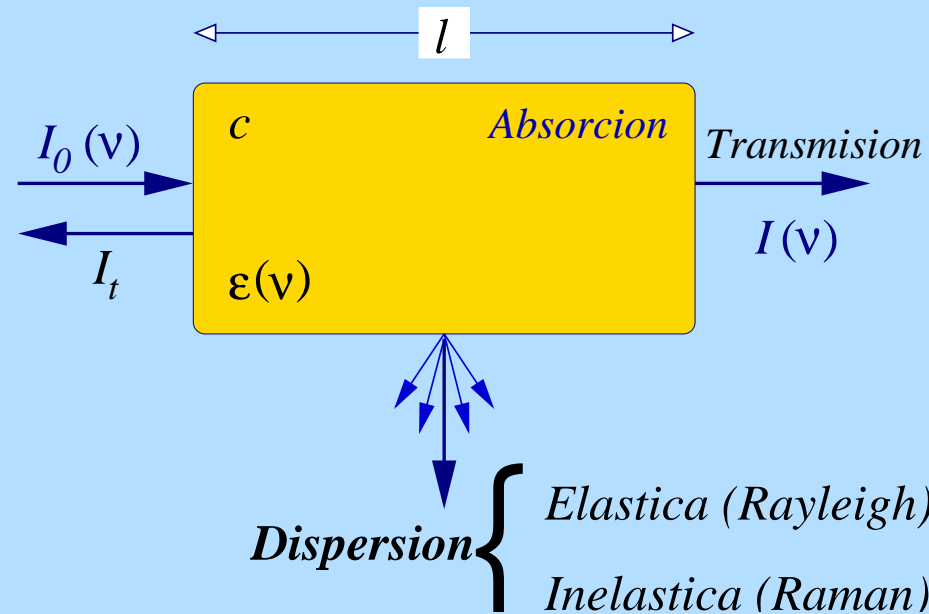
- **Ensanchamiento Doppler:**

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} \approx \nu_{fi} \langle v \rangle \approx \nu_{fi} T^{1/2}. \quad (60)$$

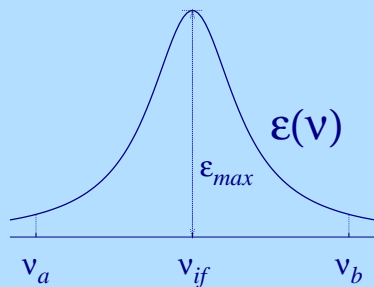
- **Ensanchamiento por presión o colisiones.**
- **Ensanchamiento por saturación.**



Técnicas espectroscópicas básicas:



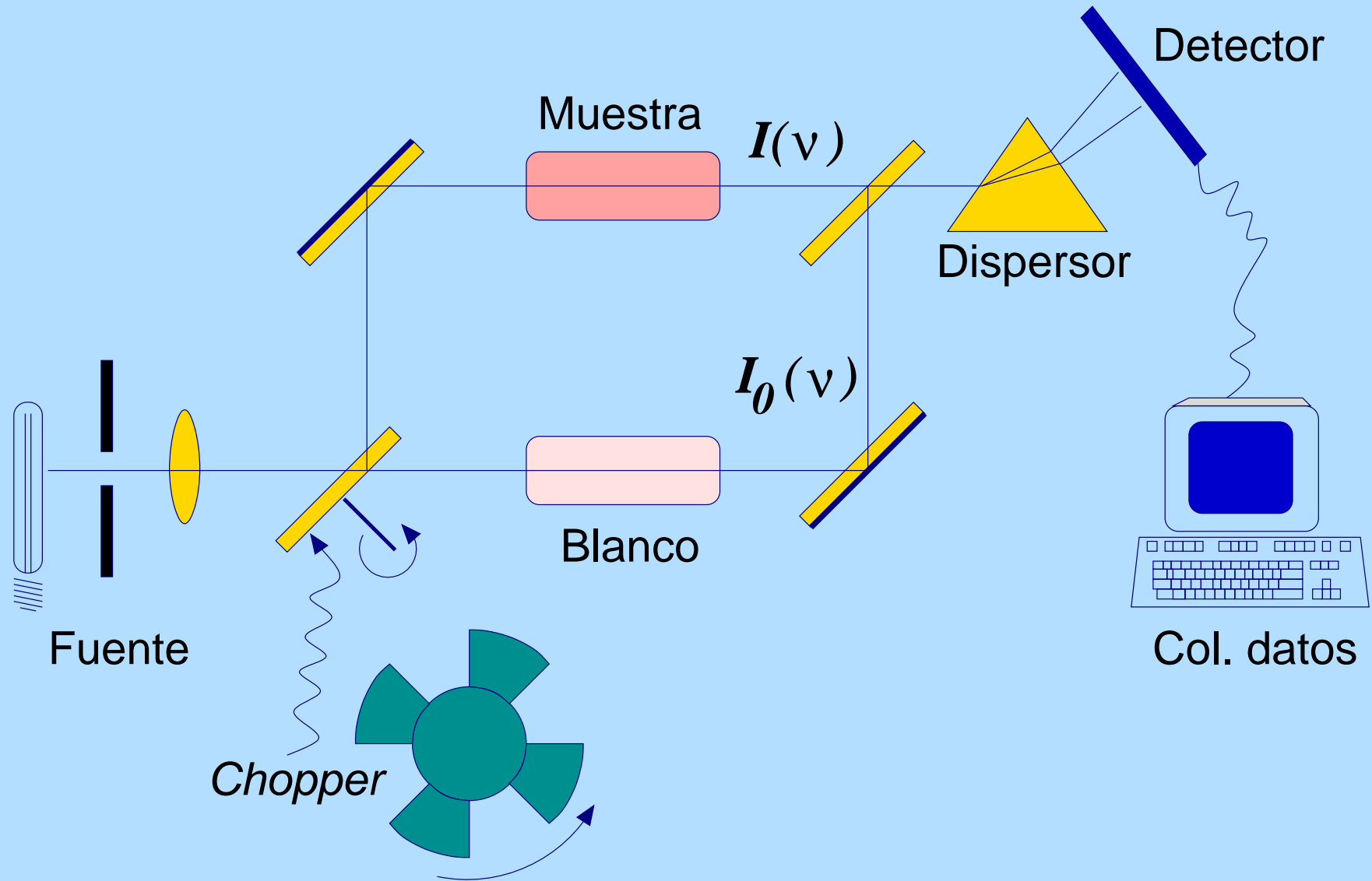
Absorbancia: $A = \ln(I_0/I) = \epsilon(\nu)c\ell$ (Ley de Lambert-Beer) donde c es la concentración de espécimen activo. La representación del **coeficiente de absorción molar $\epsilon(\nu)$ versus ν** constituye el espectro de absorción.



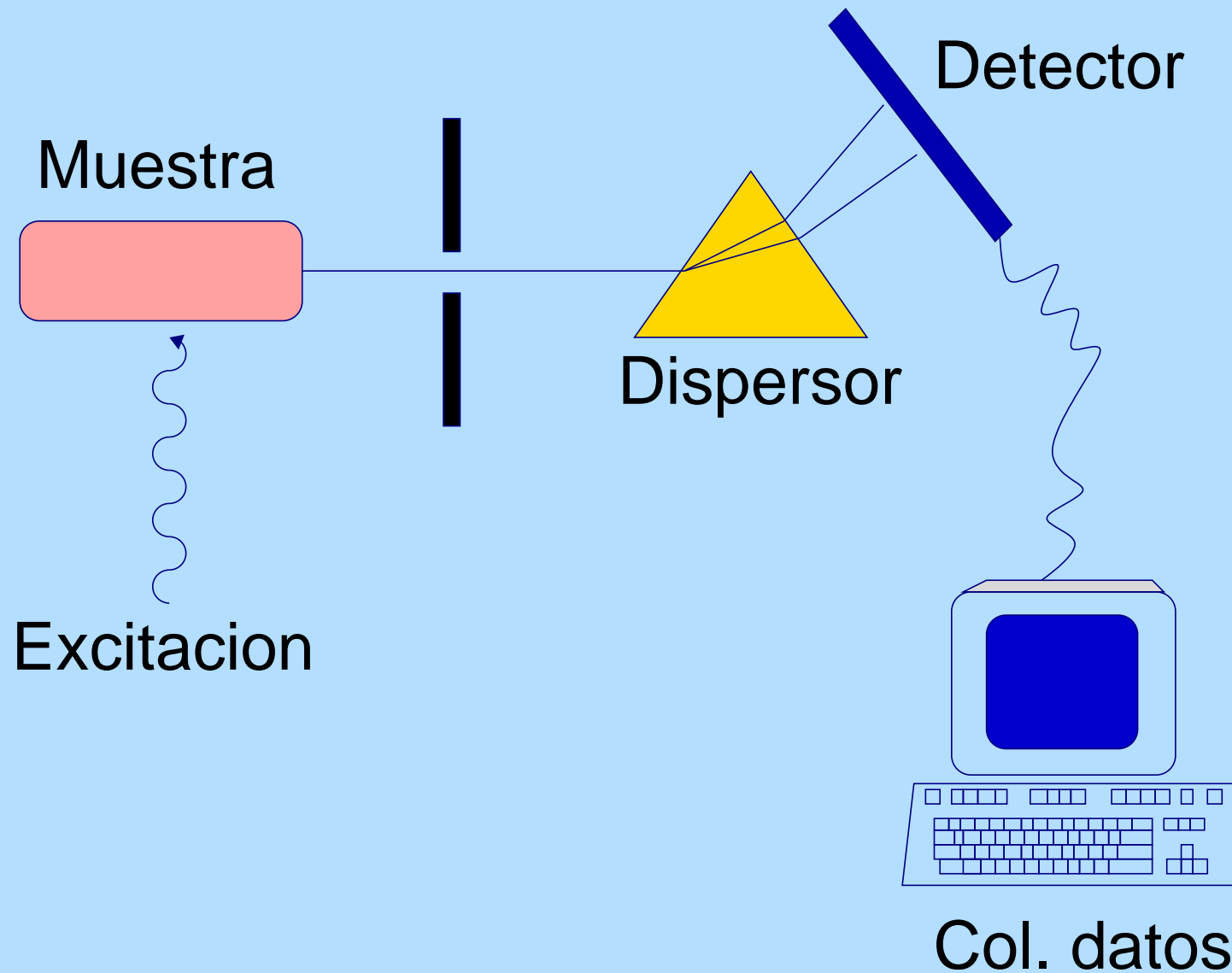
Absorción molar total: $A = \int_{\nu_a}^{\nu_b} \epsilon(\nu) d\nu = N_A h\nu_{if} B_{if}$

Tensión de oscilador (adimensional):

$$f_{if} = \left(\frac{m_e c}{\pi N_A e^2} \right) A = \frac{4\pi m_e \nu_{if}}{3\hbar e^2} |\langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle|^2.$$

Espectros de absorción:

La medida proporciona directamente $I(\nu)/I_0(\nu)$.

Espectros de emisión:

Espectroscopía por transformada de Fourier:

La fuente de luz emite pulsos, y se mide cómo varía la intensidad transmitida con el tiempo transcurrido desde el comienzo del pulso. Se recompone el espectro de frecuencias mediante una transformada de Fourier:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{I}(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \quad \Longleftrightarrow \quad \mathcal{I}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu. \quad (61)$$

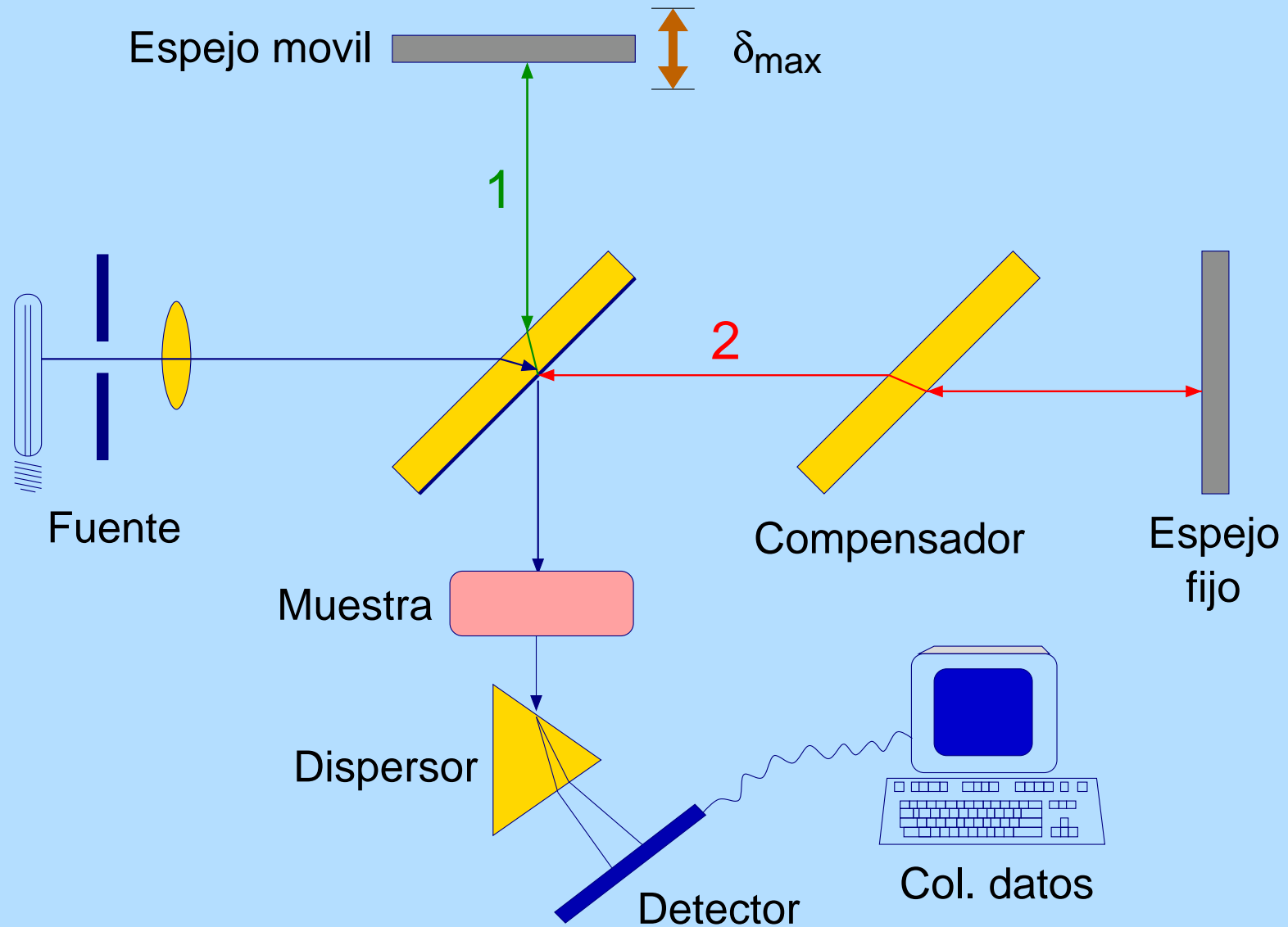
Para poder observar fenómenos de frecuencia ν el detector debe realizar un muestreo $\Delta t \leq 1/2\nu$ (teorema muestral de Nyquist).

En IR o Vis/UV no existen detectores suficientemente rápidos y se realiza una medida por **interferometría**. Las variables $\{\vec{k}, \vec{r}\}$, $\{\bar{\nu}, r\}$, etc son mutuamente conjugadas, lo mismo que $\{\nu, t\}$.

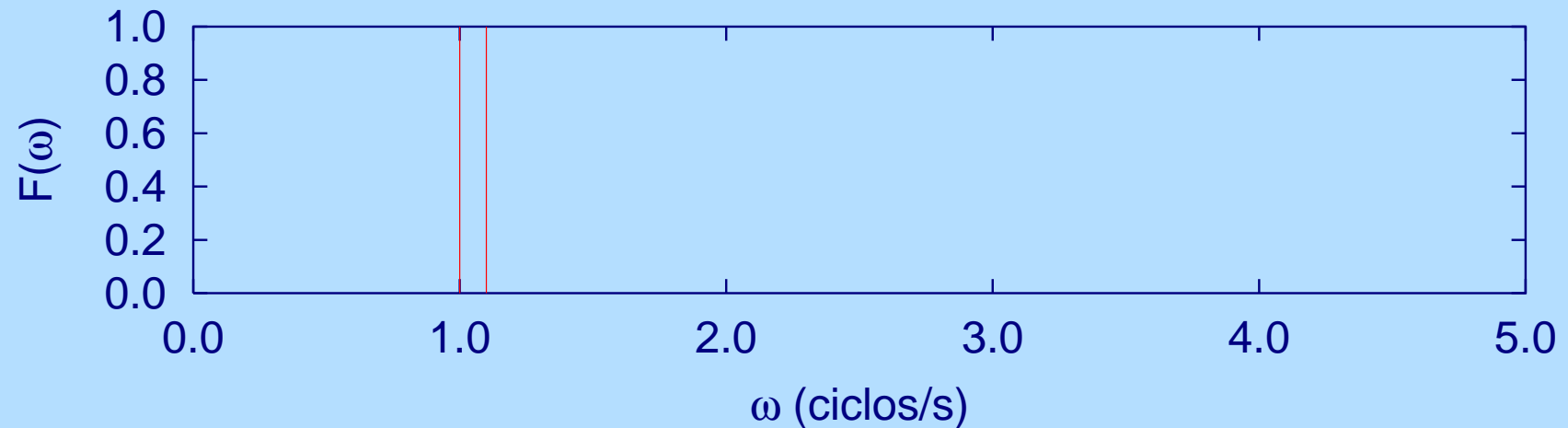
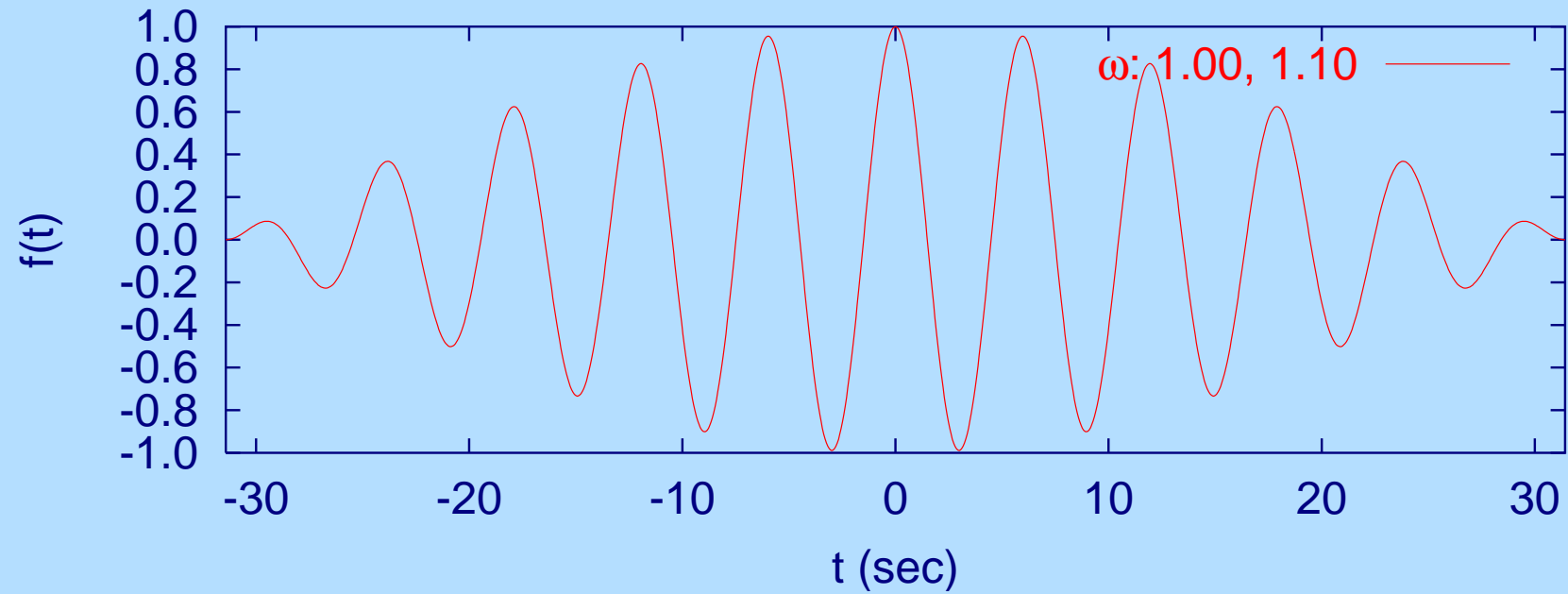
En la **interferometría de Michelson** δ es la diferencia de caminos ópticos entre los rayos 1 y 2. La interferencia entre ambos será constructiva si $\delta = 2m\lambda$ y destructiva si $\delta = (2m + 1)\lambda/2$ ($m : 0, 1, 2, \dots$). Se mide la intensidad como función de δ y se recompone el espectro en frecuencias con:

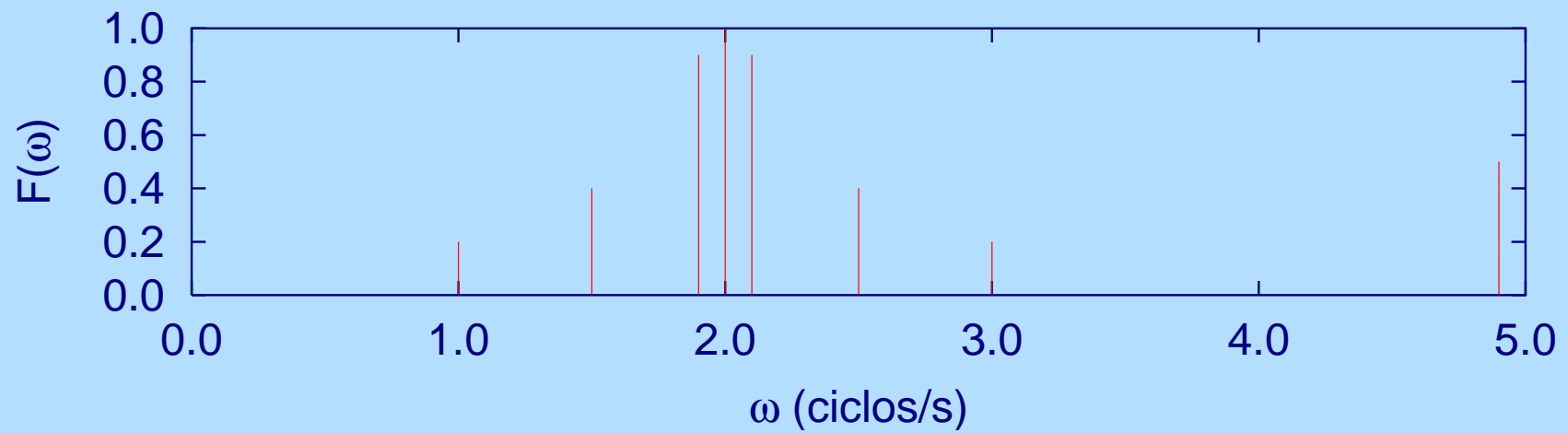
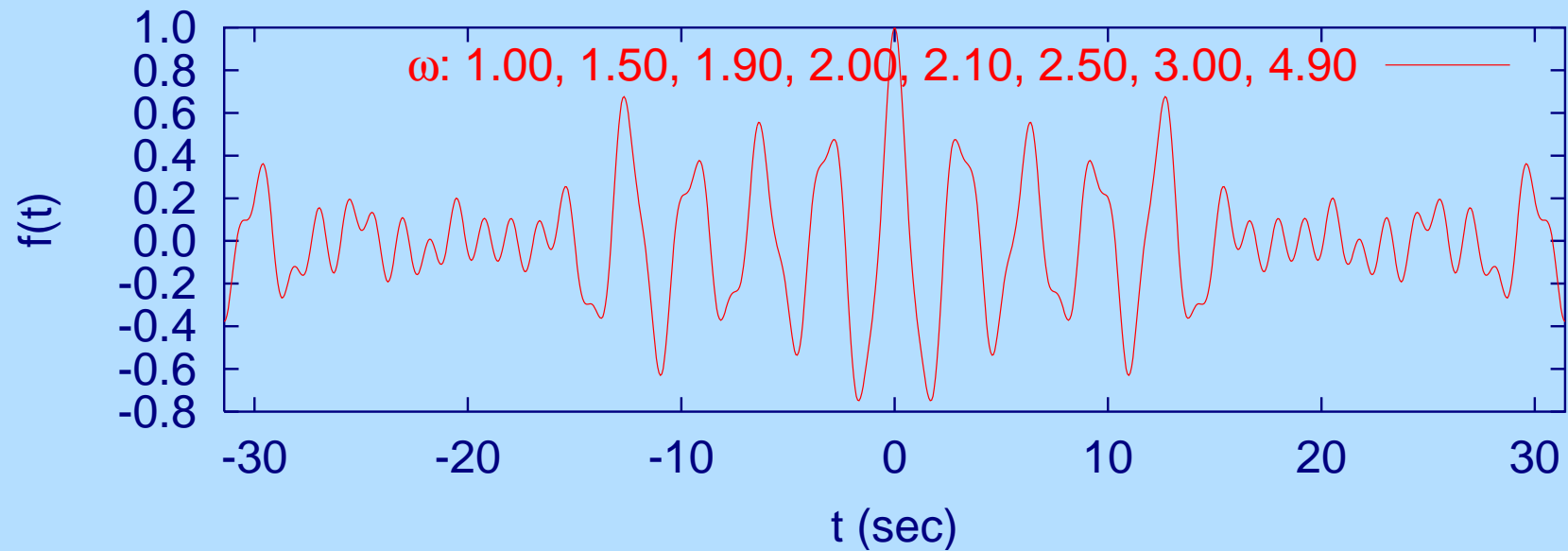
$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{I}(\delta) e^{-i2\pi\bar{\nu}\delta} d\delta \quad \Longleftrightarrow \quad \mathcal{I}(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\bar{\nu}) e^{i2\pi\bar{\nu}\delta} d\bar{\nu}. \quad (62)$$

La resolución límite es $\Delta\bar{\nu} = 1/\delta_{max}$.

FT-IR con interferómetro de Michelson:

Ejemplos de transformadas de Fourier:





Unidades usadas en Espectroscopía:

Magnitud	Definición	Unidades
Frecuencia	ν	Hz \equiv s ⁻¹
Longitud de onda	λ	m, Å \equiv 10 ⁻¹⁰ m
Número de ondas	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	cm ⁻¹
Velocidad de la luz en el vacío	$c = \lambda\nu$	cm s ⁻¹
Energía de un fotón	$\varepsilon = h\nu$	erg, J \equiv 10 ⁷ erg, eV
Energía de un mol de fotones	$E = N_A\varepsilon$	J mol ⁻¹ , cal/mol
Temperatura equivalente	$\varepsilon = k_B T$	K
Potencial eléctrico	$\varepsilon = qV$	V (voltio)
Frecuencia angular	$\omega = 2\pi\nu$	ciclos/s
Vector de ondas	$ \vec{k} = 2\pi/\lambda$	ciclos/cm

Valores recomendados (CODATA98) de las constantes físicas fundamentales.

Constante		Valor	
Velocidad de la luz en el vacío	c	29979245800 cm/s	exacta
Constante de Planck	h	$6.62606876(52) \times 10^{-27}$ erg s	
	\hbar	$1.054571596(82) \times 10^{-27}$ erg s	$\hbar = h/2\pi$
Carga elemental	e	$4.80320420(19) \times 10^{-10}$ statcoul	
Radio de Bohr	a_0	$0.5291772083(19) \times 10^{-8}$ cm	$a_0 = \hbar^2/m_e e^2$
	a_0	$0.5291772083(19)$ Å	
Energía de Hartree	E_h	$4.35974381(34) \times 10^{-11}$ erg	$E_h = e^2/a_0$
Masa del electrón	m_e	$9.10938188(72) \times 10^{-28}$ g	
Masa del protón	m_p	$1.67262158(13) \times 10^{-24}$ g	
Constante de Avogadro	N_A	$6.02214199(47) \times 10^{23}$ mol ⁻¹	$L \equiv N_A$
Unidad de masa atómica	m_u	$1.66053873(13) \times 10^{-24}$ g	$m_u = [N_A^{-1}]$ g/mol
Constante de Faraday	F	$2.89255777(12) \times 10^{14}$ statcoul/mol	$F = eN_A$
	F	96485.3415(39) C/mol	
Constante molar de los gases	R	$8.314472(15) \times 10^7$ erg/mol K	
Constante de Boltzmann	k_B	$1.3806503(24) \times 10^{-16}$ erg/K	$R = k_B N_A$

Prefijos utilizados en el sistema internacional de unidades.

Nombre		Valor	Europa	USA
Yocta	Y	10^{+18}	trillón	
Peta	P	10^{+15}		
Tera	T	10^{+12}	billón	trillion
Giga	G	10^{+9}	millardo	billion
Mega	M	10^{+6}	millón	million
kilo	k	10^{+3}	millar	thousand
		1	unidad	
mili	m	10^{-3}		
micro	μ	10^{-6}		
nano	n	10^{-9}		
pico	p	10^{-12}		
femto	f	10^{-15}		
atto	a	10^{-18}		
zepto	z	10^{-21}		

Ejemplo: expresar $\bar{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ como:

- Longitud de onda ($\lambda = 1/\bar{\nu}$):

$$100 \text{ cm}^{-1} \equiv \frac{1}{100 \text{ cm}^{-1}} \times \frac{1 \text{ \AA}}{10^{-8} \text{ cm}} = 10^6 \text{ \AA},$$

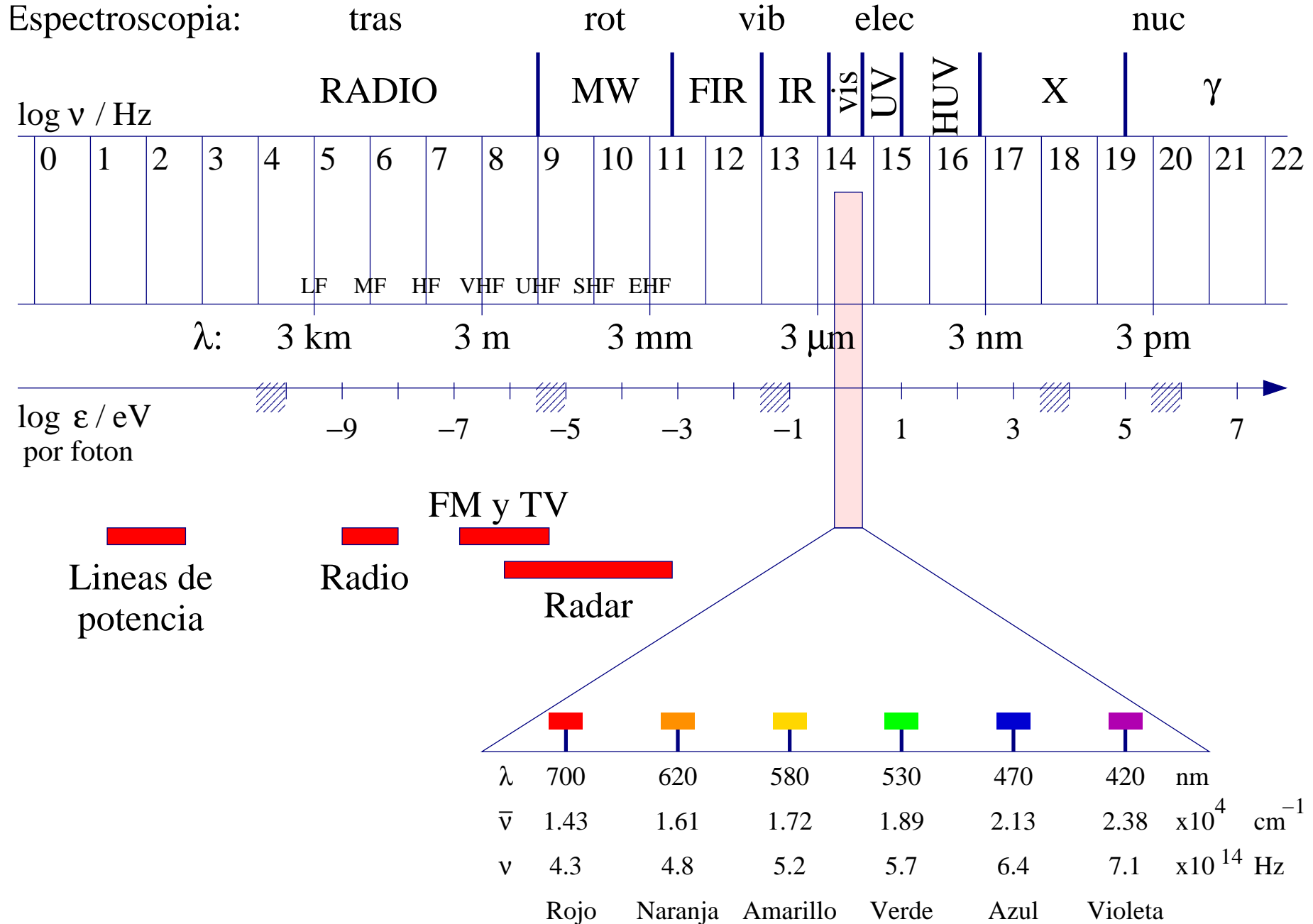
- Frecuencia ($\nu = c\bar{\nu}$):

$$100 \text{ cm}^{-1} \equiv 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} \times 100 \text{ cm}^{-1} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 3.00 \times 10^{12} \text{ Hz} = 3.00 \text{ THz},$$

- Temperatura equivalente ($T = hc\bar{\nu}/k_B$):

$$100 \text{ cm}^{-1} \equiv \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} \times 100 \text{ cm}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 144 \text{ K}.$$

Es importante ejercitar estas habilidades y, sobre todo, es importante recordar que *una magnitud física no tiene significado si no viene acompañada de sus unidades.*



Ejercicios:

1. Obtener las reglas de selección para una partícula cargada en una caja tridimensional expuesta a radiación isotrópica.
2. Sea una partícula de masa m y carga q encerrada en una caja unidimensional de longitud a centrada en $a/2$ que se halla en el estado fundamental. Una perturbación dependiente del tiempo de la forma

$$\hat{\mathcal{H}}^1(t) = V_0 \sin \left[\frac{2\pi x}{a} \right] \delta(t - t_0),$$

donde $\delta(t - t_0) = 1$ si $t = t_0$ y $\delta(t - t_0) = 0$ si $t \neq t_0$, actúa sobre la misma. Calcula la probabilidad de encontrar al sistema en el primer estado excitado al cabo de un tiempo $t > t_0$. Despreciar la posibilidad de emisión espontánea. Utiliza la propiedad siguiente de la función delta de Dirac:

$$\int_0^t \delta(t - t_0) f(t) dt = f(t_0) \quad (t > t_0)$$

y la integral:

$$\int_0^a \sin^2 \left[\frac{2\pi x}{a} \right] \sin \left[\frac{\pi x}{a} \right] dx = \frac{16a}{15\pi}.$$

3. Considera de nuevo la partícula del problema anterior sometida ahora a una perturbación

dependiente de t de la forma

$$\hat{\mathcal{H}}^1(t) = V_0 \delta(x - x_0) \delta(t - t_0).$$

Analiza cómo cambia la probabilidad de encontrar esta partícula en un estado excitado cualquiera ($n \neq 1$) al cabo de un tiempo $t > t_0$ para $x_0 = a/2$ y $x_0 = a/4$. Desprecia la posibilidad de emisión espontánea desde cualquier estado excitado al fundamental.

4. Considera una vez más la partícula del problema 1.2 y 1.3 sometida ahora a una perturbación dependiente de t de la forma

$$\hat{\mathcal{H}}^1(t) = V_0 \exp(i\omega t) \delta(x - a/2).$$

Obtén la expresión de la probabilidad de encontrar a la partícula en un estado con n par y lo mismo para un estado con n impar.

5. Sea un oscilador armónico unidimensional formado por una partícula de masa $m = 10^{-23}$ g y carga $+e$ moviéndose según la dirección x . Halla la vida media del estado vibracional excitado $v = 1$ y la anchura media de la banda de absorción $v = 0 \rightarrow v = 1$, para frecuencias de vibración de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} s⁻¹. Supón únicamente ensanchamiento por incertidumbre.
6. Calcula las velocidades de emisión espontánea y estimulada de la transición $2p_z \rightarrow 1s$ de un átomo de hidrógeno encerrado en una cavidad a $T = 1000$ K. ¿A qué temperatura coinciden las velocidades de emisión espontánea y estimulada para la frecuencia de la transición?
7. Una molécula está en su primer estado excitado rotacional de energía 1 meV y en un campo

de radiación térmica a 300 K. ¿Cuál es la relación entre las velocidades de emisión estimulada y espontánea?

8. Considera un electrón en una caja monodimensional de longitud $a = 10\text{\AA}$. ¿Cuál es el tiempo de vida media del estado $n = 2$ de este sistema? Haz uso de la integral $\int_0^\pi x \cos(x) \sin^2(x) dx = -\frac{4}{9}$.
9. Sea una partícula de masa m encerrada en una caja unidimensional de longitud a . Analiza en el caso de la transición $n + 1 \rightarrow n$ cómo dependen los coeficientes de Einstein A y B de la longitud a .
10. Convierte los límites del espectro visible, 390–780 nm, a eV, kJ/mol, \AA , cm^{-1} , erg y K.
11. Para cierto sistema mecanocuántico, la longitud de onda de absorción del nivel A al nivel C es 485 nm, y desde el nivel B al C 884 nm. Calcula λ para la transición entre los niveles A y B.