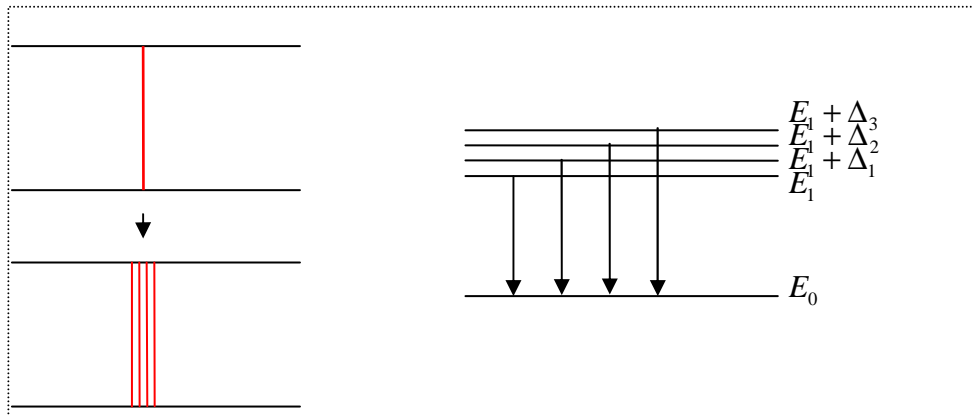


Clase 14: Cuantificación de Bohr-Sommerfeld – Las órbitas elípticas de Wilson y Sommerfeld - Reglas de selección.

La teoría de Bohr predice con gran precisión las líneas espectrales del H y del He⁺. Sin embargo, un análisis espectroscópico más refinado mostró estructura fina en dichas líneas espectrales. Esto es, con una mayor resolución de las líneas se vio que, en realidad, lo que antes se veía como una única línea espectral era, en realidad, todo un conjunto de líneas muy juntas:

Esto tenía que significar que, en vez de un único nivel de energía, tenía que haber varios niveles muy próximos:



Es decir, las energías tenían que ser del tipo:

$$E = E_{n_1} + \Delta E_{n_2}$$

es decir, depender de dos números cuánticos, de tal manera que, al nivel original, se le sumara una corrección que dependiera de un segundo número cuántico.

La conclusión a la que llegó Sommerfeld era bastante obvia. El modelo de Bohr solo contemplaba órbitas circulares. Las órbitas circulares tienen un solo grado de libertad, por lo que se tuvo que cuantificar una sola magnitud física y, por lo tanto, la energía depende de un único número cuántico. ¿Qué falta en ese modelo? Las órbitas elípticas! Estas tienen dos grados de libertad, por lo que, evidentemente, van a aparecer dos números cuánticos, y la energía va a tener la dependencia correcta. Eso es lo que pensaba Sommerfeld ...

Esto presentaba un problema. Era un poco engorroso tener que “inventar” una regla de cuantificación cada vez que se tenía un grado de libertad más. Hacía falta una regla “general”. Y esto fue lo que hizo Sommerfeld.

- **Cuantificación de Bohr-Sommerfeld (o de la acción reducida)**

La idea para encontrar una regla de cuantificación general (es decir, que se pueda aplicar a cualquier grado de libertad) era buscar una función que, en el terreno cuántico, variara en forma discreta, y al pasar al límite clásico, fuera continua.

Supongamos un sistema con un único grado de libertad, que realiza un movimiento periódico no armónico. En ese caso, la frecuencia del movimiento ν va a depender de la energía:

$$v = v(E)$$

Sabemos que $\Delta E = h\nu = h\nu(E)$ en el límite clásico. La idea, entonces, es moverse en el límite clásico y, luego, por el principio de correspondencia, suponer que va a valer también en el límite cuántico.

Definamos la función:

$$J_n = \sum_{k=n'}^n \frac{\Delta E_k}{v(E_k)} + J_{n'} \quad \text{donde } n' \gg \gg \text{ (o sea, estamos en el límite clásico)}$$

Por definición, J_n cambia en h cuando n cambia en 1. En el límite clásico, $\Delta J_n \ll J_n$ y $\Delta E_k \ll E_n$.

Entonces $\Delta E_k \approx dE$ y $\sum \approx \int$

Con esto:

$$J(E) = \int_{E_0}^E \frac{dE'}{v(E')} + J(E_0) \quad (1)$$

Si derivamos esta función:

$$\frac{dJ}{dE} = \frac{1}{v(E)} = T(E) \quad \text{es decir, el período.}$$

Clásicamente, $J(E)$ es una función bien definida que toma valores continuos. Cuánticamente, toma solo valores discretos que difieren en h . Así que, esta es la condición general de cuantificación que necesitamos para cada grado de libertad. Notar, solamente, que tiene que ser un grado de libertad que varíe periódicamente.

Aunque este método de cuantificación es riguroso en el límite clásico, hay que tener cuidado porque estamos usando el principio de correspondencia y sabemos que, cuando vamos al límite cuántico puede fallar.

La expresión (1) no es muy práctica, así que vamos a encontrar una expresión de (1) que sí lo sea. Vamos a demostrar que (1) es la integral de acción reducida (o abreviada):

$$J = \oint p dq \quad (2)$$

donde q es una coordenada que varía periódicamente y $p \propto \dot{q} = \sqrt{2m(E - V(q))}$ es el impulso asociado (el signo \propto es porque puede haber alguna constante; eso no molesta a la deducción que sigue).

Si q es periódica, oscila entre dos límites que son función de la energía E , ie:

$$J = 2 \int_{a(E)}^{b(E)} dq \sqrt{2m(E - V(q))}$$

donde $a(E)$ y $b(E)$ son los puntos de retorno.

Si derivamos la función J :

$$\frac{dJ}{dE} = 2 \underbrace{\left[\sqrt{2m(E - V(q))} \right]_{q=b}}_{=0} \frac{db}{dE} - 2 \underbrace{\left[\sqrt{2m(E - V(q))} \right]_{q=a}}_{=0} \frac{da}{dE} + 2 \int_a^b \frac{d}{dE} \left[\sqrt{2m(E - V(q))} \right] dq$$

Los dos primeros términos son nulos porque evaluamos $V(q)$ en los puntos de retorno a y b . El último término:

$$\frac{dJ}{dE} = 2 \int_a^b \underbrace{\sqrt{\frac{m}{2(E-V(q))}}}_{\frac{1}{\frac{dq}{dt}}} dq \propto 2 \int_a^b \frac{dq}{\frac{dq}{dt}} = 2 \int_a^b dt = T$$

Entonces las funciones (1) y (2) tienen la misma derivada, por lo que son idénticas, salvo por una constante. Por lo tanto, la regla de cuantificación buscada es:

$$\boxed{\oint p_i dq_i = n_i h} \quad \text{donde} \quad \begin{cases} q_i \equiv \text{coordenada periódica} \\ p_i \equiv \text{impulso asociado a } q_i \\ n_i \equiv \text{número cuántico} \in \mathbb{Z}^+ \\ \oint \text{ sobre un período} \end{cases}$$

Esta cuantificación de la acción reducida se conoce como *cuantificación de Bohr-Sommerfeld*, y es lo que Sommerfeld y Wilson usaron en sus órbitas elípticas.

Es interesante ver que esta regla de cuantificación contiene a las que ya encontramos. Por ejemplo:

\Rightarrow *Oscilador armónico (Planck)*

En una dimensión, la coordenada que varía periódicamente:

$$x = x_o \text{sen}(\omega t)$$

Su impulso asociado:

$$p_x = m\dot{x} = mx_o \omega \cos(\omega t) \quad \text{y} \quad dx = x_o \omega \cos(\omega t) dt$$

Entonces:

$$\oint p dq = \int_0^{2\pi} m x_o^2 \omega^2 \cos^2(\omega t) dt = nh$$

Para un oscilador, $E = \frac{1}{2} m \omega^2 x_o^2$:

$$2E \int_0^{2\pi} \cos^2(\omega t) dt = \frac{2E}{\omega} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta = \frac{2E}{\omega} \pi = nh$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n = n\hbar\omega = nh\nu}$$

y recuperamos el resultado de Planck.

• *Las órbitas elípticas de Wilson y Sommerfeld.*

En una órbita elíptica tenemos dos coordenadas que varían periódicamente. En polares, estas son r y θ .

Planteamos la regla de cuantificación para cada una de ellas:

$$1) \oint L d\theta = n_\theta h \quad (\text{el impulso asociado al ángulo es el impulso angular})$$

$$2) \oint p_r dr = n_r h$$

1) La primera es muy fácil. Como el impulso angular es constante de movimiento:

$$\oint L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L = n_\theta h \Rightarrow \boxed{L = n_\theta \hbar} \quad (\text{casualmente –o no tanto– la regla de cuantificación de Bohr})$$

2) La segunda es un poco más complicada:

$$\oint p_r dr = \oint \mu \dot{r} dr = n_r h \quad (\mu \equiv \text{masa reducida})$$

Suponemos ya conocido el resultado, así que las órbitas elípticas en polares son:

$$r = \frac{k}{1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta} \quad \text{con} \quad \begin{cases} k = \frac{L^2}{Ze^2 \mu} \\ \varepsilon^2 = 1 + \frac{2kE}{L^2} \equiv \text{excentricidad (recordar que } E < 0) \end{cases}$$

Entonces:

$$\dot{r} = -\frac{k\varepsilon \cos \theta}{(1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta)^2} \dot{\theta} \quad \text{y} \quad dr = -\frac{k\varepsilon \cos \theta}{(1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta)^2} d\theta$$

$$\Rightarrow \int p_r dr = \frac{\mu (k\varepsilon \cos \theta)^2}{(1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta)^4} \dot{\theta} d\theta = \frac{\varepsilon^2 \cos^2 \theta}{(1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta)^2} \underbrace{\frac{\mu k^2 \dot{\theta}}{(1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta)^2}}_L d\theta$$

Dividimos el integrando convenientemente pues el segundo factor es igual al impulso angular. Entonces:

$$\int p_r dr = \varepsilon^2 L \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 \theta d\theta}{(1 + \varepsilon \operatorname{sen} \theta)^2} = 2\pi L \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) = n_r h \quad (\text{la integral está en tablas}) \quad (3)$$

Para seguir adelante, veamos algunas características de las elipses:

Los radios de la elipse son:

$$\left. \begin{array}{l} \text{mayor: } a = \frac{k}{1 - \varepsilon^2} \\ \text{menor: } b = \frac{k}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$$

Entonces, en (3):

$$\int p_r dr = 2\pi L \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r h$$

$$\left(\frac{a}{b} - 1 \right) 2\pi \hbar n_\theta = n_r h \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{n_r + n_\theta}{n_\theta} \equiv \frac{n}{n_\theta}$$

donde juntamos $n_r + n_\theta = n$ en un solo número cuántico n , ya que aparecen sumados.

Entonces:

$$\boxed{b = \frac{n_\theta}{n} a}$$

• Antes de seguir, vamos a ver qué valores pueden tomar estos dos números cuánticos:

$n_\theta = 0$ se excluye pues el e^- pasaría por el núcleo (corresponde a $b = 0$)

$n_\theta = n \Rightarrow a = b$ recuperamos las órbitas circulares de Bohr.

Si aumentáramos n_θ , lo único que conseguiríamos es intercambiar el radio menor con el mayor, o sea, obtendríamos las mismas elipses. Por lo tanto $n_\theta = 1, \dots, n$

• Veamos qué pasa con la energía:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = \frac{n}{n_\theta}$$

$$\frac{n}{n_\theta} = \frac{1}{\left(-\frac{2kE}{Ze^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\left(-\frac{2L^2E}{\mu Z^2 e^4}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{n^2}{n_\theta^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2L^2 E} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n_\theta^2 \underbrace{\hbar^2}_{L^2} E} \Rightarrow \boxed{E \equiv E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}} \text{ Igual energía que para las órbitas de Bohr!}$$

Los radios mayor y menor resultan:

$$a_n = \frac{k}{1-\varepsilon^2} = \frac{L^2}{\mu Ze^2 \left(-\frac{2kE}{Ze^2}\right)} = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Ze^2} \text{ igualito a los radios de Bohr.}$$

$$b_{n_\theta n} = \frac{n_\theta n \hbar^2}{\mu Ze^2}$$

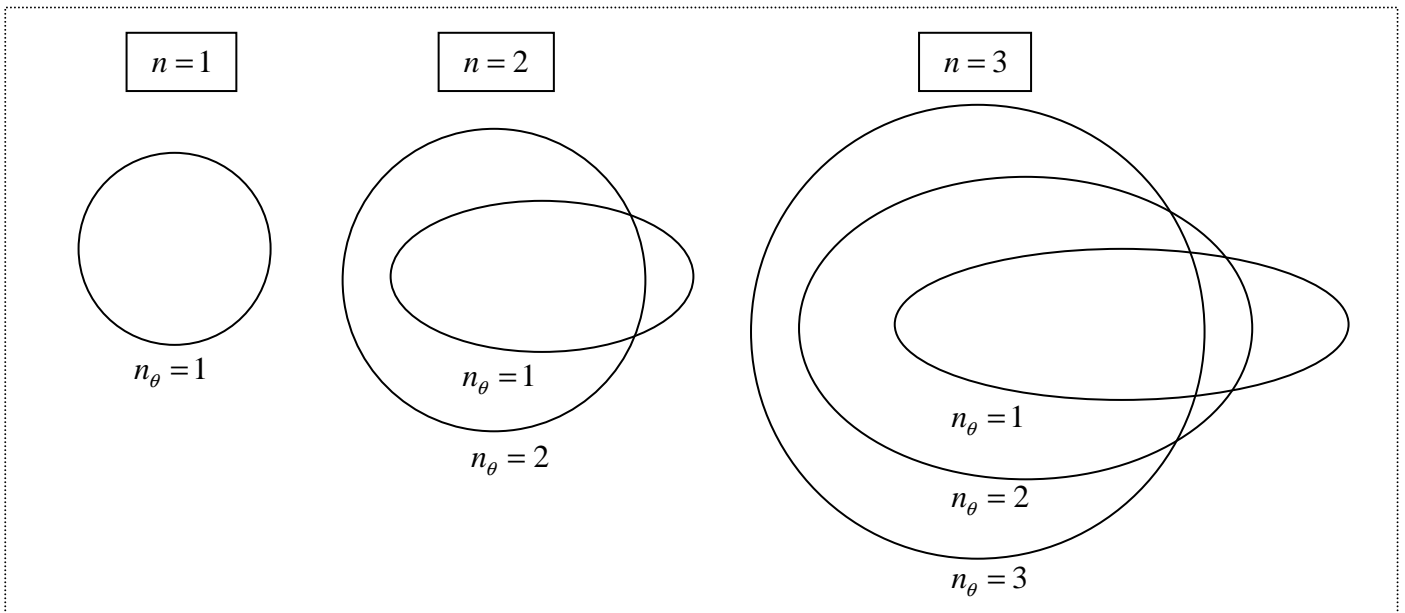
• La conclusión es que el planteo de órbitas elípticas no resuelve el problema de la estructura fina del espectro, porque se obtienen los mismos niveles de energía que había obtenido Bohr, que, además, dependen de un único número cuántico. En realidad, la estructura fina recién puede explicarse si se hacen correcciones relativistas (tema que vamos a ver casi al final del curso), en cuyo caso la energía resulta:

$$E_{n,n_\theta} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

donde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \equiv \text{cte de estructura fina}$. Esta constante tiene la hermosa propiedad de juntar ciertas magnitudes que, habrán visto, aparecen muy seguido en cuántica (con sus unidades) y no solo es adimensional (no nos tenemos que preocupar de las unidades) sino que tiene un valor muy fácil de recordar. Noten que la corrección a la energía es del orden $\frac{\Delta E}{E(\text{Bohr})} \approx 10^{-4} Z^2$, o sea que, comienza a ser importante para valores de Z grandes.

• Wilson y Sommerfeld no resolvieron la estructura fina, pero encontraron una característica bastante común: órbitas (estados) degenerados, es decir, diferentes estados con la misma energía:

• Para un determinado nivel E_n , vamos a tener n órbitas elípticas, es decir, tantas como valores de n_θ , que nos dan los radios menores para el mismo radio mayor. Decimos que la degeneración vale n .



Al comparar la estructura fina con las predicciones de la teoría se encontró que esta predecía demasiadas líneas (es decir, demasiadas transiciones posibles). Por esto, aplicando otra vez el principio de correspondencia, se llegó a limitar el número de transiciones posibles a $\Delta n_\theta = \pm 1$. Esto es lo que se llama una *regla de selección*.

- Como ejemplo, apliquemos el principio de correspondencia al átomo de Bohr, para encontrar la regla de selección de las transiciones.

Clásicamente, la frecuencia es:

$$v_{cl} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r}$$

La velocidad v y el radio r introduciendo los valores de Bohr, son:

$$v = \frac{L}{\mu r} = \frac{n\hbar}{\mu r} \quad \text{y} \quad r = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} \Rightarrow v_{cl} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3 n^3}$$

Según Bohr:

$$v_q = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{cf. clase 13})$$

Si llamamos $n_f = n \pm \Delta n$ con $\Delta n \ll n$ pues nos movemos en el límite clásico

$$v_q = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{n^2 - n_f^2}{n_f^2 n^2} \right) = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{n^2 - n^2 \mp 2n\Delta n + \Delta n^2}{(n^2 \pm 2n\Delta n + \Delta n^2) n^2} \right) = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{\mp 2n\Delta n}{n^4} \right) = \mp \frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3} \frac{\Delta n}{n^3}$$

donde hemos despreciado infinitésimos de orden superior. Igualando:

$$v_{cl} = v_q$$

$$\frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3 n^3} = \mp \frac{\mu Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3} \frac{\Delta n}{n^3} \Rightarrow \boxed{\Delta n = \mp 1}$$

- Qué significa este resultado? De acuerdo a esto, si el electrón se encuentra en el nivel n de energía, solo puede hacer una transición al nivel $(n-1)$ o al nivel $(n+1)$. En el primer caso, se dice que el electrón se *desexcita*, mientras que en el segundo, se *excita*. Al desexcitarse, emite un fotón de energía $E_n - E_{n-1} = h\nu$. Esa frecuencia es la que se detecta como una línea en el espectro atómico.
- Por supuesto, debe tenerse en cuenta que esto es solo un ejemplo de la aplicación del principio de correspondencia, que no siempre da resultados confiables. Por otra parte, como vamos a ver, tanto el modelo de Bohr, como el de Wilson y Sommerfeld, no son el modelo real del átomo.