

Aproximación dipolar

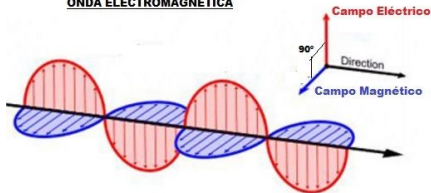
Una onda electromagnética de longitud de onda λ , produce un campo eléctrico y un campo magnético de la forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular de la onda, el vector de onda \vec{k} tiene una magnitud $\frac{2\pi}{\lambda}$ y es perpendicular a \vec{E}_0 y \vec{B}_0 . Ambos campos están relacionados por:

ONDA ELECTROMAGNÉTICA



$$\vec{E}_0 \cdot \vec{B}_0 = 0, \quad |\vec{E}_0| = c|\vec{B}_0|$$

Por tanto, ambos campos son ortogonales y el campo magnético es un factor c (la velocidad de la luz o $\frac{1}{137}$ unidades atómicas) más pequeño que el campo eléctrico. En Química tratamos con la parte del espectro electromagnético que va del ultravioleta ($\approx 100\text{nm}$) a las ondas de radio ($\approx 10\text{m}$). Como una molécula tiene alrededor de 1 nm en tamaño, si suponemos que está en el origen y que ocupa 1 nm^3 en volumen, entonces el producto $\vec{k} \cdot \vec{r}$ será un número pequeño y podemos aproximar:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 \cos(\omega t)$$

que se denomina **aproximación dipolar**. Dentro de esta aproximación la energía de interacción para un sistema que interactúa con un campo eléctrico uniforme será:

$$\hat{H}_E(t) = -\hat{\mu} \cdot \vec{E}(t) = -e\hat{r} \cdot \vec{E}(t)$$

Aproximación dipolar

donde μ es el **momento dipolar eléctrico** del sistema. Por tanto, campos eléctricos uniformes interactúan con momentos dipolares moleculares. De forma similar, el campo magnético se acopla al **momento dipolar magnético**. Los momentos magnéticos surgen de corrientes circulantes y, por tanto, proporcionales al momento angular (a mayor momento angular mayores corrientes circulantes y mayor momento magnético). Si suponemos que todo el momento angular proviene del momento angular de spin intrínseco, $\vec{I} = (I_x, I_y, I_z)$, entonces el momento magnético es estrictamente proporcional a \vec{I} . Como ejemplo, para una partícula con carga q y masa m tenemos:

$$\hat{H}_B(t) = -\hat{m} \cdot \vec{B}(t) = -\frac{qg}{2m} \hat{I} \cdot \vec{B}(t)$$

donde g es un factor fenomenológico (normalmente llamado "factor-g") que tiene en cuenta la estructura interna de la partícula que contiene el spin intrínseco (para un electrón $g_e = 2.0023$, para un protón $g_p = 5.5857$). Supongamos ahora que tenemos una molécula con un Hamiltoniano \hat{H}_0 cuando está en

ausencia de campos electromagnéticos. Cuando se somete a campos electromagnéticos tenemos:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_E(t) + \hat{H}_B(t)$$

en realidad, en la mayoría de los casos, el efecto simultáneo de los campos eléctricos y magnéticos no es importante y consideraremos uno u otro, es decir:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

$$\hat{H}_1(t) = \hat{H}_E(t), \quad \text{o} \quad \hat{H}_1(t) = \hat{H}_B(t)$$

por tanto, en presencia de luz, la molécula "siente" un **Hamiltoniano dependiente del tiempo**. Esta situación es muy diferente a todo lo que hemos discutido previamente ya que nuestro Hamiltoniano ha sido independiente del tiempo y nos limitábamos a buscar las autofunciones del Hamiltoniano. Ahora tenemos un Hamiltoniano que varía con el tiempo, lo que supone que los autovalores y autovectores también cambian con el tiempo.

Estados dependientes del tiempo

En ausencia de campo electromagnético los estados de \hat{H}_0 evolucionan mediante un factor de fase:

$$\hat{H}_0\phi_n(t) = E_n\phi_n(t) \Rightarrow \phi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar}\phi_n(0)$$

por tanto, cosas como la densidad de probabilidad no cambian ya que al hacer $|\phi_n(t)|^2$ se elimina el factor de fase al multiplicar por el complejo conjugado, debido a esto cuando consideramos cantidades medibles (que siempre implican complejos conjugados) los estados del Hamiltoniano no parecen cambiar con el tiempo. Sin embargo, en presencia del campo los estados cambiarán con el tiempo. Estamos interesados en la velocidad a la que el campo induce transiciones entre un estado inicial ϕ_i y un estado final ϕ_f . Para analizar la dependencia temporal de un estado arbitrario $\psi(t)$ lo expandimos en combinación lineal de autoestados dependientes del tiempo:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t)\phi_n(t)$$

donde $c_n(t)$ son los coeficientes a determinar.

Luego usamos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (postulado V):

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

después de cierta manipulación algebraica al sustituir la expresión anterior para $\psi(t)$ se llega a:

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \phi_n(t) = \sum_n c_n(t) \hat{H}_1(t) \phi_n(t)$$

multiplicamos ambos lados por el estado final (ϕ_f^*) e integramos en todo el espacio y, para el lado izquierdo tenemos:

$$\begin{aligned} i\hbar \int \phi_f^* \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \phi_n(t) d\tau &= i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \int \phi_f^* \phi_n(t) d\tau \\ &= i\hbar \frac{\partial c_f(t)}{\partial t} \end{aligned}$$

mientras que para el lado derecho tenemos:

Estados dependientes del tiempo

$$\int \phi_f^* \sum_n c_n(t) \hat{H}_1(t) \phi_n(t) d\tau = \sum_n c_n(t) \int \phi_f^* \hat{H}_1(t) \phi_n(t) d\tau$$

combinando ambos términos se obtiene:

$$i\hbar \frac{\partial c_f(t)}{\partial t} = \sum_n \int \phi_f^* \hat{H}_1(t) \phi_n(t) d\tau \cdot c_n(t)$$

Hasta aquí hemos usado \hat{H}_1 pero la interacción luz-materia puede reescribirse como:

$$\hat{H}_1(t) = \hat{V} \cos(\omega t)$$

que para el campo eléctrico $\hat{V} = -e\vec{r} \cdot \vec{E}_0$, y, para el magnético $\hat{V} = -\frac{qg}{2m} \hat{I} \cdot \vec{B}$. También podemos reescribir el coseno en términos de exponenciales complejas:

$$\hat{H}_1(t) = \hat{V} \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

poniendo esto último en la ecuación azul:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial c_f(t)}{\partial t} &= \sum_n \int \phi_f^*(t) \frac{1}{2} \hat{V} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \phi_n(t) d\tau c_n(t) \\ &= \sum_n \int \phi_f^*(0) e^{iE_f t/\hbar} \frac{1}{2} \hat{V} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(0) d\tau c_n(t) \\ &= \sum_n \int \phi_f^*(0) \frac{1}{2} \hat{V} \phi_n(0) d\tau \cdot \\ &\quad \cdot (e^{-i(E_n - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_n - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) c_n(t) \\ &= \sum_n \frac{1}{2} V_{fn} \cdot (e^{-i(E_n - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_n - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) c_n(t) \end{aligned}$$

Hacemos ahora las siguientes suposiciones:

a) La molécula empieza en el estado ϕ_i para $t = 0$, lo que implica como condiciones iniciales que sólo el coeficiente $c_i(0) = 1$ y el resto de los coeficientes es cero:

$$\psi(0) = \sum_n c_n(0) \phi_n(0) = 0 + 0 + \dots + 1 \cdot \phi_i(0) + 0 + \dots = \phi_i(0)$$

b) La interacción tiene sólo un pequeño efecto en la dinámica.

Estados dependientes del tiempo

Esta aproximación no siempre es cierta, sólo podemos garantizar su validez si reducimos la intensidad de la fuente de luz. Si tomamos esta suposición como válida, podemos suponer que cualquier coeficiente, c_n , de un estado diferente a ϕ_i será mucho más pequeño que c_i para cualquier tiempo, $c_n(t) \ll c_i(t)$ si $n \neq i$ y $c_i(t) \approx 1$, esto último indica que si todos los coeficientes son pequeños, c_i debe ser aproximadamente la unidad si queremos que nuestro estado siga normalizado. Partiendo de la ecuación anterior esto supone:

$$i\hbar \frac{\partial c_f(t)}{\partial t} =$$

$$= \sum_n \frac{1}{2} V_{fn} \cdot (e^{-i(E_n - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_n - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) c_n(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial c_f(t)}{\partial t} =$$

$$= \frac{1}{2} V_{fi} \cdot (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) c_i(t)$$

$$= \frac{1}{2} V_{fi} \cdot (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar})$$

integrando la ecuación anterior:

$$i\hbar c_f(t) = \frac{1}{2} V_{fi} \int_0^t (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) dt$$

obtenemos $c_f(t)$:

$$c_f(t) = \frac{V_{fi}}{2i\hbar} \int_0^t (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) dt$$

Esta fórmula es sólo aproximada debido a la aproximación b) que anula la aparición de términos cuadráticos en V_{fi} por lo que a esta aproximación se le denomina **aproximación de respuesta lineal**.

Estamos interesados en la probabilidad de encontrar el sistema en el estado final:

$$P_f(t) = |c_f(t)|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2} \cdot$$

$$\left| \int_0^t (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) dt \right|^2$$

Regla de Oro de Fermi

En un sólo segundo una onda de luz oscila miles de millones de veces. Por tanto, nuestras observaciones corresponden al límite para un tiempo muy largo:

$$P_f(t) = \frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2}.$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int_0^t (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) dt \right|^2$$

de hecho, estamos interesados en probabilidades por unidad de tiempo:

$$W_{fi} = \frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2}.$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left| \int_0^t (e^{-i(E_i - E_f - \hbar\omega)t/\hbar} + e^{-i(E_i - E_f + \hbar\omega)t/\hbar}) dt \right|^2$$

La integral parece muy complicada pero si tenemos en cuenta que las partes reales e imaginarias del integrando oscilan, la integral es casi siempre nula. Calcularemos la integral de algo tal como:



De forma que las regiones **positivas** cancelan a las **negativas** y la integral será NULA. Sólo hay dos situaciones en que el integrando no es oscilante: $E_i - E_f - \hbar\omega = 0$ (en cuyo caso el primer término vale 1) y $E_i - E_f + \hbar\omega = 0$ (en cuyo caso el segundo término vale 1). Por tanto, escribimos:

Regla de Oro de Fermi

$$W_{fi} \propto \frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2} \cdot [\delta(E_i - E_f - \hbar\omega) + \delta(E_i - E_f + \hbar\omega)]$$

donde $\delta(x)$ es una función que es diferente de cero sólo cuando $x = 0$. La regla de oro de Fermi nos da la probabilidad por unidad de tiempo de cualquier transición $i \rightarrow f$ en cualquier molécula inducida por un campo electromagnético de frecuencia arbitraria que procede de cualquier dirección. Por otro lado, la probabilidad de la transición es proporcional a:

$$|V_{fi}|^2 = \left| \int \phi_f^* \hat{V} \phi_i d\tau \right|^2$$

Reglas de Selección

La transición nunca ocurrirá si el elemento de matriz entre los estados inicial y final es NULO. A esto se le denomina **Regla de selección** y una transición que no puede ocurrir debido a una regla de selección se dice que está **prohibida**. Por ejemplo, en el caso del campo eléctrico:

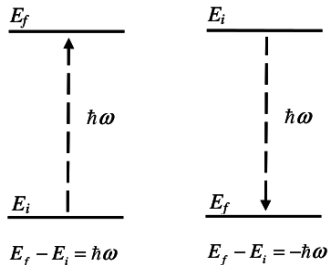
$$\begin{aligned} |V_{fi}|^2 &= \left| \int \phi_f^* \hat{\mu} \cdot \vec{E}_0 \phi_i d\tau \right|^2 = \\ &= \left| \vec{E}_0 \cdot \int \phi_f^* \hat{\mu} \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{fi} \right|^2 \end{aligned}$$

por tanto, en las interacciones con el campo eléctrico la transición $i \rightarrow f$ está prohibida salvo en el caso de que el elemento de matriz del operador momento dipolar sea distinto de cero. En el caso del campo magnético:

$$\begin{aligned} |V_{fi}|^2 &= \left| \int \phi_f^* \hat{m} \cdot \vec{B}_0 \phi_i d\tau \right|^2 = \\ &= \left| \frac{qg}{2m} \vec{B}_0 \cdot \int \phi_f^* \hat{I} \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \frac{qg}{2m} \vec{B}_0 \cdot \hat{I}_{fi} \right|^2 \end{aligned}$$

por tanto, en las interacciones con el campo magnético la transición $i \rightarrow f$ está prohibida salvo en el caso de que el elemento de matriz del operador momento angular de spin sea distinto de cero.

Teniendo en cuenta que la energía de un fotón es $\hbar\omega$, la función- δ sólo es distinta de cero si $E_f - E_i = \hbar\omega$ o si $E_i - E_f = \hbar\omega$, es decir, la transición sólo ocurre si la diferencia de energía entre ambos estados es exactamente la energía del fotón (ver figura) produciéndose la absorción o emisión de un fotón. La emisión puede ser inducida por la luz, llamándose entonces emisión estimulada que es el principio de los láseres.



La **ESPECTROSCOPIA** está basada en estos conceptos y se estudiará en el segundo cuatrimestre en la asignatura **Química Física IV**