

FÍSICA ATÓMICA Y RADIACIÓN

Francesc Salvat

Departamento de Física Cuántica y Astrofísica



FÍSICA ATÓMICA Y RADIACIÓN

Francesc Salvat

Departamento de Física Cuántica y Astrofísica

Índice

PRÓLOGO	9
1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA	11
1.1. La historia del átomo hasta 1900	11
1.1.1. La hipótesis atómica	12
1.1.2. Espectroscopía óptica	14
1.2. El nacimiento de la teoría cuántica	16
1.3. Interpretación de los espectros ópticos	18
2. ECUACIÓN DE ONDAS DEL ELECTRÓN EN UN CAMPO ELECTROMAGNÉTICO	21
2.1. Electrodinámica clásica	21
2.1.1. Transformaciones de gauge	24
2.1.1.1. Gauge de Lorentz	24
2.1.1.2. Gauge de Coulomb	25
2.1.2. Partícula cargada en un campo electromagnético	27
2.1.2.1. Caso no relativista	27
2.1.2.2. Caso relativista	28
2.2. La ecuación de Schrödinger del electrón	29
2.2.1. Momento cinemático y momento canónico	31
2.2.2. Transformaciones de gauge	32
2.3. El espín del electrón	34
2.3.1. Momento angular y momento magnético	34
2.3.2. El analizador de Stern-Gerlach	36
2.4. Ecuación de Pauli	39
2.5. Ecuación de Dirac	40
2.5.1. Ecuación de Dirac para el electrón libre	41
2.5.2. Ecuación de Dirac con acoplamiento electromagnético	45
2.5.3. Límite no relativista	46
2.6. El hamiltoniano de estructura fina	48
3. ÁTOMOS DE UN ELECTRÓN	53
3.1. El problema de dos cuerpos	54
3.2. Campos centrales	58
3.2.1. La ecuación de Schrödinger radial	61
3.3. Complemento: solución numérica de la ecuación radial	64
3.4. El átomo de hidrógeno	69
3.4.1. Efecto de masa finita del núcleo	74
3.4.2. Valores esperados	75
3.5. Átomos exóticos	76
3.5.1. Positronio y muonio	76
3.5.2. Átomos muónicos	77
3.5.3. Átomos hadrónicos	77
3.5.4. Átomos de Rydberg	78
3.6. Estructura fina de átomos de un electrón	79
3.6.1. Desplazamientos de estructura fina	81
3.6.2. Efecto de masa finita del núcleo	83

3.6.3.	Espectro experimental. Desplazamiento de Lamb	84
3.7.	Desplazamiento isotópico y estructura hiperfina.....	85
3.7.1.	Desplazamiento isotópico	86
3.7.2.	Estructura hiperfina dipolar magnética.....	87
4.	ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS I	95
4.1.	El hamiltoniano de átomos multielectrónicos.....	95
4.1.1.	Efecto de la masa finita del núcleo.....	96
4.2.	Sistemas de partículas idénticas	99
4.2.1.	El grupo simétrico.....	100
4.2.2.	El principio de simetrización	101
4.3.	Aproximación de partículas independientes.....	103
4.3.1.	Elementos de matriz. Reglas de Slater-Condon.....	104
4.4.	La aproximación del campo central	107
4.4.1.	Cálculo de elementos de matriz	110
4.4.2.	Elementos de matriz diagonales	113
4.5.	El sistema periódico.....	114
4.6.	Complemento: el modelo de Thomas-Fermi	118
4.6.1.	El gas de electrones libres	120
4.6.2.	La ecuación de Thomas-Fermi	122
4.6.3.	Significado físico de los distintos tipos de solución.....	126
4.6.4.	Cálculo de la energía total	129
4.6.5.	Método variacional y teorema del virial.....	130
5.	ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS II	133
5.1.	El átomo de helio	133
5.1.1.	El estado fundamental	136
5.1.1.1.	Un procedimiento variacional sencillo.....	137
5.1.1.2.	El método de Hartree.....	139
5.1.1.3.	Comparación con los resultados exactos.....	140
5.1.2.	El espectro de átomos de dos electrones.....	141
5.1.2.1.	Método perturbativo	142
5.1.2.2.	Método variacional	145
5.2.	El método de Hartree-Fock.....	148
5.2.1.	Propiedades de la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock.....	153
5.2.1.1.	Teorema del virial	154
5.2.2.	El método de Hartree.....	155
5.3.	El método de Hartree-Fock-Slater (X-alfa).....	156
5.4.	Correcciones a la aproximación de campo central.....	160
5.4.1.	Acoplamiento <i>LS</i>	161
5.4.1.1.	Estructura fina en acoplamiento <i>LS</i>	165
5.4.2.	Acoplamiento <i>jj</i>	166
6.	ÁTOMOS EN CAMPOS EXTERNOS	169
6.1.	Efecto Zeeman	169
6.1.1.	Átomos hidrogenoides.....	169
6.1.1.1.	Efecto Paschen-Back	170
6.1.1.2.	Efecto Zeeman (campo débil)	172
6.1.1.3.	Campos intermedios.....	174
6.1.2.	Átomos multielectrónicos	176

6.1.3. Magnetismo en gases	177
6.1.3.1. Gas paramagnético	179
6.2. Efecto Stark.....	180
6.2.1. Átomos hidrogenoides.....	181
6.2.1.1. Polarizabilidad atómica	184
6.2.1.2. El método de Dalgarno-Lewis.....	185
6.2.2. Átomos multielectrónicos.....	188
6.2.2.1. Polarizabilidad atómica	188
7. EMISIÓN Y ABSORCIÓN DE RADIACIÓN	191
7.1. Radiación electromagnética.....	191
7.2. Absorción y emisión estimulada	195
7.2.1. Radiación monocromática	196
7.2.1.1. Absorción	198
7.2.1.2. Emisión estimulada	198
7.2.2. Probabilidad de transición para un pulso de radiación.....	199
7.3. Emisión espontánea. Coeficientes de Einstein	200
7.4. Elementos de matriz. Reglas de selección	202
7.5. La aproximación dipolar	206
7.5.1. Cálculo de los elementos de matriz	207
7.5.2. Átomos multielectrónicos	209
7.6. Intensidades de línea	210
7.6.1. Vida media de un nivel excitado.....	215
7.7. Anchura de línea	216
7.7.1. Ensanchamiento por presión.....	218
7.7.2. Ensanchamiento Doppler.....	219
7.8. Sección eficaz.....	219
7.9. Espectro de rayos X.....	220
7.10. Efecto fotoeléctrico.....	222
8. COMPLEMENTO TEÓRICO. MÉTODOS APROXIMADOS	227
8.1. Métodos variacionales para estados ligados	227
8.1.1. El método variacional de Rayleigh-Ritz.....	228
8.1.2. Formulaciones lineales. Bases de funciones	230
8.2. Teoría de perturbaciones	231
8.2.1. Perturbaciones independientes del tiempo	232
8.2.1.1. Niveles no degenerados	233
8.2.1.2. Niveles degenerados.....	235
8.2.1.3. Degeneración residual a primer orden.....	239
8.2.1.4. Ejemplo: sistema de tres estados con degeneración	241
8.2.2. Perturbaciones dependientes del tiempo.....	243
8.2.2.1. Perturbación armónica	247
8.2.2.2. La regla de oro de Fermi	249
A. ANÁLISIS VECTORIAL.....	253
A.1. Operadores diferenciales.....	253
B. CONSTANTES FUNDAMENTALES Y FACTORES DE CONVERSIÓN	257
B.1. Unidades atómicas.....	259
BIBLIOGRAFÍA.....	261

PRÓLOGO

Las notas que siguen describen de manera detallada el contenido de la asignatura Física Atómica y Radiación del grado de Física de la Universidad de Barcelona. Los distintos temas se presentan con una orientación eminentemente práctica; en este sentido, la mayor parte de los resultados se deducen de forma detallada. En lugar de completar el texto con una colección de problemas, se ha procurado desarrollar cada tema con todo detalle para evitar en lo posible expresiones del tipo «se puede demostrar» o «se puede ver fácilmente», que tienden a desanimar a muchos estudiantes.

Tras una breve introducción histórica, capítulo 1, en el capítulo 2 se presentan las ecuaciones de onda de Schrödinger, Pauli, y Dirac para un electrón en un campo electromagnético externo. El capítulo 3 trata sobre el espectro discreto y los estados ligados de átomos de un electrón. En el capítulo 4 se introducen las propiedades básicas de los sistemas de partículas idénticas en un campo central y se describe el modelo atómico estadístico semiclásico de Thomas-Fermi. A continuación, en el capítulo 5, se consideran distintas aproximaciones para tratar los átomos e iones de dos electrones, y se describe el método autoconsistente de Hartree-Fock para átomos neutros e iones positivos. El capítulo 6 trata sobre los efectos Zeeman y Stark, es decir, de la influencia de campos magnéticos y eléctricos externos sobre los niveles de energía y los estados atómicos. En el capítulo 7 se estudia la emisión y absorción de radiación electromagnética por átomos a partir de un tratamiento semiclásico a primer orden de perturbación. Finalmente, el capítulo 8 contiene una descripción elemental de las aproximaciones teóricas utilizadas en el curso: el método variacional para estados ligados y la teoría de perturbaciones dependientes e independientes del tiempo. El texto acaba con dos apéndices sobre análisis vectorial y constantes físicas, así como con una lista de referencias.

El contenido de estas notas es el resultado de la docencia impartida en Física Atómica y asignaturas relacionadas durante décadas. Me complace agradecer los comentarios y correcciones de mis compañeros Manuel Barranco, José María Fernández-Varea, Mario Centelles y Muntsa Guilleumas. Gracias a ellos he podido clarificar múltiples detalles y corregir unas cuantas inconsistencias en el texto. Cualquier error que subsista es atribuible exclusivamente a este autor.

FRANCESC SALVAT
Barcelona, junio 2023

INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

Es bien conocido que la mecánica clásica resulta inadecuada para describir la estructura de los átomos y sus interacciones con la radiación. Para entender la física atómica, debemos aprender primero mecánica cuántica. Sin embargo, la teoría cuántica surgió y se desarrolló inicialmente gracias a los intentos de explicar los espectros atómicos, es decir, la radiación electromagnética emitida y absorbida por los átomos. En consecuencia, para comprender el significado profundo de los conceptos cuánticos y su evolución histórica temprana es necesario conocer cuáles eran los problemas planteados por la física atómica a principios del siglo pasado. En este capítulo preliminar esbozaremos la evolución histórica de la teoría atómica hasta la formulación de la mecánica cuántica en 1925-1926 y de la ecuación de Dirac para el electrón en 1928.

1.1. La historia del átomo hasta 1900

La palabra *átomo* proviene del griego y significa ‘indivisible’, el componente más pequeño de la materia. La idea de que todo cuerpo material es un agregado de componentes fundamentales de unos pocos tipos es muy antigua. En la Grecia clásica, Leucipo (siglo V a.C.), Demócrito (460-370 a.C.), Epicuro (341-270 a.C.) y otros sostuvieron el punto de vista atómico, que Lucrecio (hacia 99-55 a.C.) transmitió a los romanos en su poema *De Rerum Natura*. Anaxágoras (500-428 a.C.) y Aristóteles (384-322 a.C.) mantenían la opinión opuesta; para ellos, la materia era continua y podía ser subdividida *ad infinitum*. La ciencia y la filosofía griegas pasaron a formar parte de la cultura del Imperio romano sin apenas progresar. Además, en el año 389, se quemó la gran biblioteca de Alejandría, con lo que se perdió gran parte de las obras de Aristóteles. En el siglo XII, Europa redescubrió la filosofía aristotélica a través de traducciones al latín de textos árabes. Los teólogos católicos Alberto Magno y su discípulo Tomás de Aquino se encargaron de conciliar las ideas de Aristóteles con la teología cristiana, convirtiendo el aristotelismo en la filosofía oficial de la Iglesia católica, en oposición a otras tendencias con concepciones más mecanicistas del mundo, como, por ejemplo, el epicureísmo (que mantenía que el universo operaba según principios físicos guiados por la fortuna o azar). El atomismo revivió hace unos 450 años con el nacimiento de la ciencia experimental de la mano de Galileo (1564-1642), Descartes (1596-1650), Robert Boyle (1627-1691) y Newton (1642-1727).

Tuvimos que esperar más de veinte siglos para que las especulaciones de Demócrito y Epicuro evolucionaran hasta dar lugar a la moderna teoría atómica. Sin embargo, hoy sabemos que el átomo es divisible, y el significado actual de átomo es más bien el *del menor componente de un sistema que todavía posee sus propiedades esenciales*. Al atomismo, tal como se entiende en la física moderna, se llegó de modo gradual.

1.1.1. La hipótesis atómica

El atomismo de la materia, es decir, el hecho de que todos los elementos químicos están compuestos por átomos idénticos, se estableció a partir de medidas químicas. En 1801, L. J. Proust (1754-1826) formuló la ley de las proporciones definidas, según la cual cuando dos o más elementos se combinan para formar un determinado compuesto lo hacen en una relación en peso invariable. En 1803, J. Dalton (1766-1844) enunció la ley de las proporciones múltiples: las cantidades de un mismo elemento que se unen con una cantidad fija de otro elemento para formar en cada caso un compuesto distinto están en la relación de números enteros sencillos. Unos años antes, en 1792, J. B. Richter (1762-1807) había descubierto la ley de las proporciones recíprocas: los pesos de elementos diferentes que se combinan con un mismo peso de un elemento dado son los pesos relativos de aquellos elementos cuando se combinan entre sí o bien múltiplos o submúltiplos de estos pesos. Durante el período 1803-1810, Dalton escribió su tratado *New System of Chemical Philosophy* donde, a partir de los resultados anteriores, propone que: 1) los «átomos» de un compuesto se forman por la unión de átomos de los correspondientes elementos en una relación numérica sencilla y 2) los átomos de diferentes elementos tienen distintos pesos, o masas.

En 1808, J. L. Gay-Lussac (1778-1850) estableció la ley de los volúmenes de combinación, según la cual, en cualquier reacción química, los volúmenes de todas las sustancias gaseosas que intervienen en ella están en una relación de números enteros sencillos. Esta ley estaba en aparente contradicción con la teoría atómica de Dalton, para quien los átomos de gases elementales eran necesariamente simples. Este error de apreciación de Dalton lo corrigió A. Avogadro (1776-1856), quien sugirió en 1811 que las partículas últimas de los gases elementales no eran átomos, sino agregados de átomos, a los que denominó moléculas (del latín, pequeñas moles o masas). Avogadro estableció también el principio que lleva su nombre, según el cual volúmenes iguales de todos los gases, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de moléculas. A. M. Ampère (1775-1836) llegó, de forma independiente, a la misma conclusión en 1814. El principio de Avogadro ofrece una explicación sencilla de las leyes químicas y, al mismo tiempo, permite medir los pesos atómicos *relativos* de elementos distintos. Estas ideas tuvieron poco impacto entre los químicos de la época hasta que S. Cannizzaro (1826-1910), hacia 1888, aclaró su significado y utilidad.

A principios del siglo XIX se disponía de medidas, de hecho poco precisas, que indicaban que los pesos atómicos relativos de los elementos conocidos eran aproximadamente múltiplos enteros del peso relativo del hidrógeno. En 1815, W. Prout (1785-1850) propuso el primer modelo atómico al sugerir que los átomos de cada elemento podrían ser agregados de átomos de hidrógeno. La hipótesis de Prout no tenía la base empírica suficiente y se olvidó cuando medidas más precisas mostraron que muchos de los pesos atómicos relativos al hidrógeno no tienen valores enteros. Hoy sabemos que los pesos atómicos son no enteros porque los valores medidos son los promedios de varios isótopos y, por otra parte, porque la formación de los átomos a partir de sus constituyentes entraña cierta pérdida de masa (asociada a la energía de ligadura atómica).

En 1864, J. A. R. Newlands (1837-1898) ordenó los elementos en orden creciente de pesos atómicos y observó que el octavo elemento a partir de uno cualquiera poseía propiedades químicas análogas a las del primero (ley de las octavas de Newlands) y que la periodicidad se interrumpía en el elemento número 19 (potasio). Unos años después, D. I. Mendeléyev (1834-1907) abordó el estudio de las propiedades periódicas de los elementos basándose no solo en el peso atómico, sino también en el concepto de valencia, que había sido introducido en 1852 por E. Frankland (1825-1899). Mendeléyev publicó en 1869 su tabla periódica,

en la que ordenó todos los elementos conocidos colocando los de cada familia en una fila horizontal (en la tabla periódica actual aparecen en la misma columna). Mendeléyev estaba tan convencido de que tras la tabla periódica se escondía un principio fundamental que dejó algunos vacíos en ella, que supuso que correspondían a elementos que aún no se habían descubierto. También invirtió el orden del telurio y el yodo y cuestionó (con razón) los valores asignados a algunos elementos. Por la misma época, L. Meyer (1830-1895) propuso una tabla atómica algo menos completa en la que también dejó lugares vacíos; pero se conoció después que la de Mendeléyev. Hacia 1875 estaba claro que existía cierta periodicidad en las propiedades físicas y químicas de los elementos, aunque se desconocían las causas de esta regularidad.

Las leyes de la electrólisis, propuestas por M. Faraday (1791-1867) en 1833-1834, revelaron una conexión directa entre la carga eléctrica y la estructura de los átomos. Faraday también se dio cuenta de que los átomos de un mismo elemento deben tener cantidades iguales de carga eléctrica. La idea de que la carga eléctrica, tanto positiva como negativa, consiste en cargas elementales o «átomos de electricidad» fue propuesta por H. von Helmholtz (1821-1894) en 1881. El nombre *electrón* para la unidad de carga eléctrica lo utilizó por primera vez G. J. Stoney en 1874.

El electrón, descubierto en 1897 por J. J. Thomson, es una partícula cargada con una masa $m_e = 9.10939 \times 10^{-31}$ kg, igual a $1/1837$ veces la masa del átomo de hidrógeno, y una carga negativa de magnitud $e = 1.60218 \times 10^{-19}$ C. Thomson mostró que esta partícula es un constituyente común de muchos tipos de materiales. En 1901, J. Perrin imaginaba el átomo como un minúsculo sistema solar en el que los electrones se movían a modo de planetas alrededor de una carga central positiva. Un modelo parecido fue adoptado por H. Nagaoka (1904). Thomson (1903) propuso un modelo atómico en el que los electrones oscilan alrededor del centro de una esfera cargada positivamente. El modelo de Thomson tuvo una vida muy corta. Los experimentos de *scattering* de partículas α de E. Rutherford (1911) mostraron que la carga positiva del átomo se hallaba confinada en un volumen muy pequeño, de acuerdo con los modelos tentativos de Perrin y Nagaoka. Rutherford propuso lo que hoy llamamos el modelo nuclear, según el cual el átomo consiste en un núcleo central que concentra la casi totalidad de la masa atómica y tiene una carga eléctrica positiva Ze que es un múltiplo entero del valor absoluto de la carga electrónica. En condiciones normales, el núcleo se encuentra rodeado por Z electrones, que hacen que el átomo sea eléctricamente neutro. El núcleo más sencillo es el del hidrógeno, que tiene una masa de alrededor de $1836 m_e$ y una carga positiva igual a e . El núcleo de hidrógeno se denomina *protón*; el nombre fue propuesto por Rutherford.

A partir de estudios de la química de elementos radioactivos naturales, F. Soddy y K. Fajans se dieron cuenta, en 1913, de que podían existir distintos tipos de átomos del mismo elemento químico, a los que denominaron *isótopos* ('en el mismo lugar') del elemento, ya que ocupan la misma posición en la tabla periódica. J. J. Thomson comprobó experimentalmente la existencia de isótopos de varios elementos midiendo la razón carga-masa de iones positivos con su espectrómetro de masas primitivo. Todo parecía indicar que las propiedades químicas de los elementos estaban completamente determinadas por el número atómico Z , es decir, por el número de electrones en el átomo neutro. En aquel tiempo se conocían solo dos partículas fundamentales, el electrón y el protón. Dado que las masas de los isótopos eran todas bastante próximas a múltiplos enteros de la masa del hidrógeno, resultó natural resucitar la hipótesis de Prout y suponer que también los núcleos estaban constituidos por protones y electrones en un estado muy estable y compacto. Esta idea no era satisfactoria, ya que no hay razón para que los electrones «nucleares» y «periféricos» interaccionen de formas distintas con los protones del núcleo. La solución apareció en 1932

cuando J. Chadwick descubrió el *neutrón*, un nuevo tipo de partícula fundamental que es un poco más pesado que el protón y eléctricamente neutro. De inmediato, W. Heisenberg y D. Iwanenko propusieron que el núcleo está compuesto por protones y neutrones y que todos los electrones atómicos se encuentran fuera del núcleo.

El término genérico *nucleón* se utiliza para indicar tanto protones como neutrones. El número total de nucleones en el núcleo se llama *número másico* (o número nucleónico) y se indica como A . El núcleo consiste en Z protones y $(A-Z)$ neutrones. En un átomo neutro, el número N de electrones fuera del núcleo es igual a Z . Los átomos se pueden ionizar arrancando electrones periféricos. Un ion con $N = Z - p$ electrones se dice que está p veces ionizado. En la bibliografía química, el grado de ionización p se indica escribiendo p signos $+$ como superíndice a la derecha del símbolo del elemento. Así, Al^{+++} representa el ion de aluminio ($Z = 13$) con $N = 10$ electrones. Los átomos de algunos elementos (los de la derecha de la tabla periódica) pueden, en ciertas condiciones, capturar electrones para formar iones negativos con $N > Z$; el grado de ionización de iones negativos se indica por medio de $p = N - Z$ signos $-$ como superíndice a la derecha del símbolo químico. Por ejemplo, Cl^- representa el ion de cloro ($Z = 17$) con 18 electrones. El conjunto de especies atómicas que tienen el mismo número N de electrones constituye una familia *isoelectrónica*.

Es costumbre añadir el número másico A como superíndice a la izquierda del símbolo del elemento. Así $^{238}\text{U}^{++}$ indica un ion doblemente ionizado del isótopo del uranio con $A = 238$. En ocasiones, el número atómico se escribe como subíndice a la izquierda del símbolo del elemento. El subíndice derecho se reserva para el índice estequiométrico en las fórmulas químicas, es decir, para el número de átomos en la molécula de un compuesto.

1.1.2. Espectroscopía óptica

Newton, en 1666, descubrió que la luz blanca consiste en una variedad de colores que pueden separarse con un prisma (gracias a la variación del índice de refracción del cristal con la longitud de onda, ver la figura 1.1). J. von Fraunhofer, en 1814-1815, observó un gran número de líneas oscuras en el espectro solar que designó con las letras del alfabeto. Desde entonces, las líneas oscuras del espectro solar se conocen como *líneas de Fraunhofer*; su notación ha sobrevivido en parte hasta hoy; así, hablamos de la línea D del sodio y de las líneas H y K del calcio ionizado. Fraunhofer advirtió también líneas oscuras en el espectro de varias estrellas (1823) y, como diferían de las observadas en el espectro solar, infirió que su origen se encontraba fuera de la atmósfera terrestre.

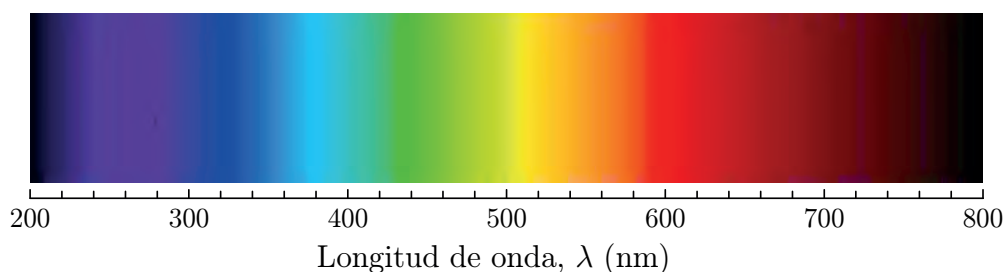


Figura 1.1. Longitud de onda de la luz en la zona visible del espectro. La radiación monocromática de frecuencia $\nu = c/\lambda$ se percibe como luz del color indicado.

En los primeros años del siglo XIX se descubrió que el espectro solar se prolonga hacia las zonas no visibles del infrarrojo (W. Herschel, 1800) y el ultravioleta (J. W. Ritter, 1803). En 1849, L. Foucault observó que las líneas D del espectro solar se hacen más oscuras cuan-

do la luz solar pasa a través de un arco eléctrico, aunque las líneas D aparecen brillantes en el propio espectro del arco. No interpretó estas observaciones ni relacionó las líneas D con el sodio. Durante la década de 1850 se publicaron numerosos trabajos espectroscópicos. J. Plücker estudió las descargas eléctricas en gases a baja presión y descubrió que el espectro es determinado por el gas contenido en el tubo y que no se ve afectado por el metal del que estén constituidos los electrodos. En 1852, A. J. Ångström sugiere que las líneas oscuras de absorción y las líneas brillantes de emisión se deben a que los átomos o moléculas de la fuente poseen frecuencias de vibración características (algo parecido a lo que sucede con los instrumentos musicales de cuerda o de membrana). En 1859, G. Kirchhoff y R. W. Bunsen introdujeron el espectroscopio como instrumento de análisis.

En 1879 G. D. Liveing y J. Dewar descubrieron que las líneas espectrales de los elementos alcalinos y alcalinotérreos consisten en series de singletes, dobletes o tripletes (es decir, grupos de una, dos o tres líneas muy próximas) que tienen todas sus componentes nítidas (*sharp*) o difusas (*diffuse*). Las series convergen en el límite de longitudes de onda largas; las líneas se hacen más difusas y su intensidad disminuye a medida que se aproximan al límite.

La primera regularidad numérica en los espectros atómicos la descubrió W. N. Hartley en 1883. Al estudiar el espectro del zinc, en el que hay varios tripletes, Hartley se dio cuenta de que, cuando las líneas se caracterizan por su número de ondas κ (número de longitudes de onda por unidad de longitud, inverso de la longitud de onda en el vacío), los intervalos entre las líneas de distintos tripletes son iguales. En 1885 J. J. Balmer descubrió una fórmula sencilla que relaciona las longitudes de onda de una serie de líneas del espectro del hidrógeno atómico. Expresada en términos del número de ondas, la fórmula de Balmer es

$$\kappa_n = \lambda_n^{-1} = R_\infty \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.1)$$

donde $R_\infty = 109737.315 \text{ cm}^{-1}$, y n toma valores enteros mayores que 2. En 1890, la fórmula de Balmer fue generalizada por J. R. Rydberg para representar las series que Liveing y Dewar habían encontrado en los espectros de átomos alcalinos. La fórmula de Rydberg se escribe:

$$\kappa_n = \kappa_\infty - \frac{R_\infty}{(n - \Delta)^2}. \quad (1.2)$$

Aquí n toma valores enteros positivos, κ_∞ es el número de ondas límite de la serie, y la cantidad Δ , conocida hoy con el nombre de defecto cuántico, es aproximadamente constante para las líneas de una serie. El resultado más interesante es que R_∞ tiene el mismo valor para todas las series y para todos los elementos alcalinos. Hoy se conoce como la constante de Rydberg.

H. Kayser y C. Runge introdujeron, en 1890, los nombres de serie principal y de primera (*diffuse*) y segunda (*sharp*) series subordinadas para las series de dobletes de los espectros alcalinos. Los valores del defecto cuántico Δ son diferentes para las tres series pero, para cada elemento, el límite κ_∞ es el mismo para las series *sharp* y *diffuse*. Las dos componentes de cada doblete corresponden a valores ligeramente distintos de Δ .

Rydberg observó, en 1900, que todas las líneas espectrales de un elemento se podían obtener como diferencias entre *términos*, que son energías características del elemento expresadas como números de ondas. W. Ritz resaltó la importancia de este resultado, que hoy se conoce como el *principio de combinación de Rydberg-Ritz*. Otra conclusión importante del conjunto de medidas espectroscópicas del siglo XIX fue la evidencia de que la *longitud de onda* de una línea es la misma tanto en la emisión como en la absorción y se mantiene constante al variar las condiciones físicas (presión y temperatura) de la fuente. Por el contrario, las *intensidades relativas* son muy sensibles a las condiciones de la fuente.

En 1896, P. Zeeman descubrió que las líneas espectrales se ven alteradas al situar la fuente de luz en el seno de un campo magnético $\mathcal{B}$, lo que hoy conocemos como efecto Zeeman. Advirtió que las líneas se desdoblaron en una familia de componentes próximas, algunas de las cuales están polarizadas paralelamente al campo magnético, mientras que otras muestran polarización perpendicular al campo. Cuando estas últimas se observan en la dirección del campo presentan polarización circular, a derechas algunas de las líneas y a izquierdas las otras. Poco después, H. A. Lorentz (1897) desarrolló una teoría del efecto basándose en la idea de que la luz es emitida por un oscilador armónico isótropo constituido por una partícula de masa m_e y carga e , cuyo movimiento es alterado por la fuerza magnética¹ $(e/c)\mathbf{v} \times \mathcal{B}$. La teoría de Lorentz da cuenta de muchas de las características observadas del efecto Zeeman si se supone que la partícula oscilante tiene la misma razón carga-masa, e/m_e , que las partículas (electrones) de los rayos catódicos estudiadas por J. J. Thomson fuera de los átomos. Este resultado reforzó la idea de que los electrones eran un constituyente elemental de todos los átomos.

La teoría de Lorentz predice el mismo comportamiento para todas las líneas espectrales. La luz emitida en direcciones perpendiculares al campo magnético consiste en una componente inalterada, de frecuencia ν_0 igual a la de la línea en ausencia del campo, polarizada linealmente en la dirección del campo aplicado $\mathcal{B}$ y dos componentes desplazadas, de frecuencias $\nu_0 \pm e\mathcal{B}/4\pi m_e c$, polarizadas con su vector eléctrico perpendicular al campo magnético. Cuando se observan según la dirección de $\mathcal{B}$, las componentes desplazadas tienen polarización circular en sentidos opuestos. Estos resultados encajaban limpiamente con las observaciones de Zeeman para un número reducido de líneas. El hallazgo efectuado por T. Preston en 1898 de líneas en el espectro del zinc (4722 Å) y del cadmio (4800 Å) que se desdoblaban en cuádrupletes en lugar de tripletes cayó como un jarro de agua fría. Muchos otros investigadores encontraron casos parecidos durante los años posteriores. Estos casos «excepcionales» constituyen lo que se conoce como *efecto Zeeman anómalo*; aunque pronto se comprobó que el efecto anómalo era más frecuente que el normal. La explicación teórica del efecto anómalo solo se logró en 1925 con la introducción de la hipótesis del espín del electrón.

1.2. El nacimiento de la teoría cuántica

Las características discretas de los espectros atómicos indican de forma clara que también existe cierto atomismo (o, más propiamente, cuantificación) en la energía. El nacimiento de la teoría cuántica tuvo lugar el día 14 de diciembre de 1900, cuando M. Planck anunció su derivación de las leyes de la radiación del cuerpo negro. Planck obtuvo la distribución espectral de la radiación en equilibrio con un sistema de osciladores eléctricos. Para llegar al resultado final tuvo que suponer que cada oscilador era solo capaz de emitir o absorber cantidades discretas (cuantos) de energía proporcionales a la frecuencia ν de la radiación. El cuanto de energía viene dado por $h\nu$, donde $h = 6.62608 \times 10^{-34}$ J s es la constante de Planck. La segunda piedra en el edificio cuántico la colocó A. Einstein en 1905 al explicar el efecto fotoeléctrico a partir de los cuantos de energía de Planck. El nombre *fotón* para el cuanto de energía lo acuñó G. N. Lewis en 1926. En 1922, A. H. Compton y P. Debye, de manera independiente y simultánea, explicaron los resultados de experimentos de dispersión de rayos X duros, lo que hoy conocemos como efecto Compton, aplicando el concepto de fotón.

¹ Utilizamos el sistema de unidades electromagnéticas de Gauss (ver, por ejemplo, JACKSON).

Mostraron que la interacción se puede describir como una colisión binaria entre el fotón y un electrón, en la que se conservan el momento lineal y la energía.

Clásicamente, el modelo nuclear del átomo propuesto por Rutherford no es capaz de explicar ni la estructura estable de los átomos ni las observaciones espectroscópicas. En efecto, al estar acelerados en sus órbitas, los electrones deben emitir radiación de forma continua, lo que, inevitablemente, llevaría al colapso del átomo. Esto está también en evidente contradicción con la experiencia espectroscópica. El primer modelo del átomo de hidrógeno acorde con la experiencia fue propuesto por N. Bohr en 1913 sobre la base de las ideas cuánticas de Planck y Einstein y el principio de combinación de Rydberg-Ritz. Bohr consideró que el movimiento del electrón alrededor del núcleo obedece a la mecánica de Newton, modificada por ciertos principios cuánticos. La idea principal introducida por Bohr es la de estados estacionarios: un sistema dinámico cerrado solo puede existir en estados discretos con ciertas energías permitidas. En segundo lugar, Bohr postuló que la emisión y absorción de radiación tienen lugar mediante saltos cuánticos, es decir, transiciones del sistema entre estados cuyas energías difieren exactamente en $h\nu$, la energía del fotón emitido o absorbido. De esta forma, los niveles de energía coinciden con los términos del principio de combinación. El mayor éxito del modelo de Bohr es que permite «deducir» la fórmula de Balmer para el espectro del hidrógeno. Al trabajo de Bohr lo siguió el de A. Sommerfeld (1915) que, al intentar generalizar el modelo a átomos con más de un electrón, estableció la regla de cuantización que ahora conocemos como regla de Bohr-Sommerfeld. La conexión de estos trabajos con la mecánica hamiltoniana clásica fue puesta de manifiesto por P. Ehrenferst. Con ello se abría una época de uso intensivo de métodos semiclásicos cuyo primer éxito fue la explicación, en 1916, del desdoblamiento de las líneas espectales por la acción de los campos eléctricos, efecto que había sido descubierto recientemente por J. Stark (1913). Hacia finales de 1924, se consideraron agotadas las posibilidades de estos métodos semiclásicos, con los que no se consiguió reproducir el valor de la energía del estado fundamental del átomo de helio.

En un esfuerzo por interpretar las intensidades de línea de los espectros atómicos, Bohr formuló, en 1918, su principio de correspondencia, que clarificó muchos puntos oscuros, e indicó a Heisenberg el camino a seguir para la formulación de la mecánica cuántica en 1925. Esta se originó a partir de dos corrientes distintas: 1) la introducción del concepto de ondas de materia por L. de Broglie en 1923 y la publicación de una serie de trabajos sobre mecánica ondulatoria por E. Schrödinger en 1926, y 2) el desarrollo de la mecánica de matrices por W. Heisenberg, M. Born y P. Jordan, en 1925, como una formulación más precisa de la idea de representar las propiedades radiativas de un átomo por un conjunto de osciladores virtuales, uno para cada par de estados.

Hacia el verano de 1926, ya estaba claro que ambas formulaciones eran planteamientos matemáticos distintos con el mismo contenido físico. Pero existían grandes dudas acerca del significado físico profundo de los nuevos métodos. La situación empezó a aclararse en el transcurso del año siguiente gracias a la introducción de la interpretación probabilística de la función de onda (por Born) y del principio de incertidumbre de Heisenberg. En 1928, Bohr extendió las ideas de Heisenberg formulando el principio de complementariedad.

Simultáneamente al desarrollo de estas consideraciones filosóficas, las ideas de la mecánica ondulatoria se vieron confirmadas por el descubrimiento de la difracción de electrones. En 1927, C. J. Davisson y L. H. Germer obtuvieron picos de difracción con electrones retrodispersados en un monocristal de níquel. Unos meses más tarde, G. P. Thomson encontró evidencias convincentes de difracción con haces de electrones rápidos transmitidos a través de láminas delgadas de varios metales y óxidos. A partir de los parámetros de red, que eran conocidos por las medidas de difracción de rayos X, fue posible deducir la longi-

tud de onda de De Broglie de los electrones a partir de sus figuras y ángulos de difracción, y se confirmó la hipótesis de De Broglie. En 1931, F. L. Arnot midió la sección eficaz diferencial para colisiones elásticas de electrones de baja energía (~ 100 eV) con átomos aislados, y obtuvo picos de difracción en las posiciones que predice la mecánica ondulatoria.

Con la nueva mecánica cuántica se obtuvieron con facilidad la fórmula de Balmer para el hidrógeno y la fórmula para el desdoblamiento Stark. Los resultados del modelo de Bohr para átomos de un electrón quedaban así firmemente establecidos y se pudo empezar a estudiar átomos con más de dos electrones. En 1925, G. E. Uhlenbeck y S. Goudsmit habían introducido el espín del electrón, y W. Pauli había postulado el principio de exclusión. Ambas contribuciones resultarían claves para el desarrollo posterior de la teoría atómica.

El primer modelo de campo central para átomos multielectrónicos fue desarrollado de manera independiente por H. Thomas (1927) y por E. Fermi (1928) utilizando una descripción estadística de los electrones en el átomo. Poco después, D. R. Hartree (1928) proponía el método del campo autoconsistente, que fue completado más tarde por V. Fock (1930) y J. C. Slater (1930) al incluir los efectos del principio de exclusión de Pauli. Los métodos variacionales y perturbativos se convirtieron en herramientas esenciales para la aplicación de la teoría cuántica a sistemas complejos. E. A. Hylleraas (1928) mostró de manera definitiva que el método variacional conduce a un valor de la energía del estado fundamental del átomo de helio en perfecto acuerdo con el valor experimental.

En 1928, P. A. M. Dirac propuso su ecuación de ondas relativista para el electrón. El aspecto más novedoso y controvertido de la teoría era la predicción de la existencia del positrón, la antipartícula del electrón, que sería detectado por C. Anderson en 1933. La ecuación de Dirac representó un progreso importante para la física atómica; por un lado proporciona un tratamiento riguroso de las correcciones relativistas y, por otro, incorpora de manera natural el espín del electrón. En 1947, W. E. Lamb y R. C. Retherford, utilizando técnicas de microondas, consiguieron excitar la transición entre los niveles $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ del átomo de hidrógeno. Estos niveles, que son degenerados según la teoría de Dirac, muestran una separación de 4.52×10^{-5} eV. La necesidad de explicar el desplazamiento de Lamb estimuló numerosos estudios teóricos que condujeron a H. A. Bethe, S. Tomonaga, J. Schwinger, R. P. Feynman, F. J. Dyson y otros a una revisión profunda de conceptos físicos y a la formulación de la electrodinámica cuántica. Esta teoría introduce *correcciones radiativas* a la teoría de Dirac que dan cuenta de la interacción del electrón con el campo electromagnético cuantizado.

1.3. Interpretación de los espectros ópticos

En la transición radiativa entre estados estacionarios con energías E_1 y $E_2 < E_1$, se emite un fotón de frecuencia ν_{12} dada por

$$h\nu_{12} = E_1 - E_2, \quad (1.3)$$

donde h es la constante de Planck. La igualdad (1.3) se conoce como la *relación de Bohr* y expresa la conservación de la energía en la transición.

El análisis empírico de las frecuencias discretas del espectro se simplifica al utilizar el principio de combinación de Rydberg-Ritz. De acuerdo con este, el número de ondas κ ($= \nu/c$, donde c es la velocidad de la luz) puede obtenerse como la diferencia entre términos:

$$\kappa_{12} = \frac{\nu_{12}}{c} = T_1 - T_2. \quad (1.4)$$

Los términos T_i se expresan en cm^{-1} . Se tiene la relación evidente

$$T_i = E_i/hc, \quad (1.5)$$

es decir, los términos no son otra cosa que energías de ligadura. En la práctica, se acostumbra a cambiar el cero de la escala de energías (lo cual es posible porque solo interesan *diferencias* de energías), situándolo en la energía del estado fundamental; de esta forma, los estados excitados tienen energías positivas y el espectro discreto se extiende desde cero hasta una energía igual al umbral de ionización.

La utilidad práctica del principio de combinación reside en el hecho de que el número de términos que intervienen en una porción del espectro es a menudo mucho menor que el número de líneas. Este principio implica que, si el espectro contiene las líneas κ_{ji} y κ_{ki} , también puede contener la $\kappa_{kj} = \kappa_{ki} - \kappa_{ji}$. Si se tabulan los números de ondas y sus diferencias para un espectro sencillo, podemos obtener, a base de tanteos sucesivos, un conjunto de términos (definidos salvo una constante aditiva común) consistente con todas las líneas observadas. Por ejemplo, si la diferencia $\kappa_{ki} - \kappa_{ji}$ ocurre para varios i distintos, podemos empezar por asignar valores a los términos T_k y T_j . En el caso de espectros complejos (que pueden llegar a tener miles de líneas), puede suceder que algunas de las diferencias entre números de ondas se repitan accidentalmente, por lo que es necesario disponer de medidas de gran precisión. De hecho, muchos espectros complejos, en particular los de las tierras raras, todavía no se han analizado por completo.

Los niveles de energía de átomos e iones de un electrón vienen dados por la fórmula de Bohr

$$E_n = -Z^2 \frac{1}{n^2} \text{Ry}, \quad (1.6)$$

donde $\text{Ry} = 13.6057 \text{ eV}$ es la energía de Rydberg. Los niveles de los átomos alcalinos se pueden obtener a partir de la fórmula de Rydberg (1.2) con ayuda del principio de combinación:

$$E_n = -\frac{1}{(n-\Delta)^2} \text{Ry}. \quad (1.7)$$

El índice n en estas expresiones es el número cuántico principal de la teoría de Bohr. Para distinguir distintas series espectroscópicas se utiliza un segundo índice entero L (o ℓ para espectros de un electrón), que corresponde al número cuántico de momento angular orbital. En lugar del valor numérico de L , es costumbre emplear el siguiente código de letras:

$$\begin{array}{ccccccccccc} L = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6, & 7, & \dots \\ & S, & P, & D, & F, & G, & H, & I, & K, & \dots, \end{array} \quad (1.8)$$

que continúa siguiendo el orden alfabético para valores de L mayores que 7, aunque omitiendo la P y la S . Para indicar el valor de ℓ , se emplean letras minúsculas siguiendo el mismo código.

En el caso de átomos alcalinos, la línea más intensa del espectro corresponde a la transición $n_0p \rightarrow n_0s$ (n_0 indica el número cuántico principal del nivel fundamental) y se denomina *línea de resonancia*. La línea de resonancia es la componente de menor frecuencia de la *serie principal*, $np \rightarrow n_0s$. Como ya hemos mencionado, en el espectro de los alcalinos se observan otras series de líneas: la serie *sharp* corresponde a transiciones $ns \rightarrow n_0p$, la serie *diffuse* corresponde a $nd \rightarrow n_0p$ y la serie fundamental corresponde a transiciones $nf \rightarrow n_0d$. Los nombres de estas series motivaron el uso de las letras S , P , D y F para los primeros valores del número cuántico L .