Principios físicos

La ecuación de continuidad

La ecuación de Schrödinger para un sistema a un electrón es:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r},t)$$

Por medio de la función de onda $\psi(\boldsymbol{r},t)$, es decir una solución de la ecuación de Schrödinger, definimos las expresiones:

$$\rho := \psi^*\psi \tag{1}$$

y

$$\boldsymbol{j} := \frac{\hbar}{2m\mathrm{i}}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right) \tag{2}$$

Utilizando la ecuación de Schrödinger, se obtiene:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,\boldsymbol{j} = 0\,. \tag{3}$$

La ecuación (3) tiene la forma matemática de una ecuación de continuidad. $\rho(\boldsymbol{r},t)$ y $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ juntos describen el sistema de manera completa y son, por consiguiente, equivalente a la función de onda $\psi(\boldsymbol{r},t)$.

Multiplicación de las ecuaciones (1), (2) y (3) con la carga elemental e:

$$\rho_e := e\psi^*\psi$$

$$\boldsymbol{j}_e := \frac{e\hbar}{2m\mathrm{i}}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right)$$

$$\frac{\partial\rho_e}{\partial t} + \mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_e = 0 \tag{4}$$

ρ_e es una densidad de carga y $\boldsymbol{j}_e$ una densidad de corriente eléctrica. La ecuación (4) se puede leer como ecuación de continuidad de la carga eléctrica.

Multiplicación de las ecuaciones (1), (2) y (3) con la masa del electrón m:

$$\rho_m := m\psi^*\psi$$

$$\boldsymbol{j}_m := \frac{\hbar}{2\mathrm{i}}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right)$$

$$\frac{\partial\rho_m}{\partial t} + \mathrm{div}\,\boldsymbol{j}_m = 0 \tag{5}$$

ρ_m es una densidad de masa y $\boldsymbol{j}_e$ una densidad de corriente de masa. La ecuación (4) se puede leer como ecuación de continuidad de la masa.

La descripción de los estados del electrón mediante las funciones $\rho(\boldsymbol{r},t)$ y $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ sugiere la interpretación siguiente:

El electrón consiste en un material o una sustancia que está distribuida en el espacio, y que puede fluir. Ya que en lo siguiente tenemos que referirnos a menudo a esta sustancia, le atribuimos un nombre: *electronio*. En esta interpretación, un electrón consiste en electronio en el mismo sentido que un lago consiste en agua o una moneda en metal.

$$\left.\begin{array}{l}\rho_e = \text{densidad de carga}\\ \mathbf{j}_e = \text{densidad de corriente eléctrica}\\ \rho_m = \text{densidad de masa}\\ \mathbf{j}_m = \text{densidad de corriente de masa}\end{array}\right\}\text{del electronio}$$

Principios físicos

Estados estacionarios y non estacionarios

Para la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r},t)$$

hacemos el enfoque de solución:

$$\psi_k(\boldsymbol{r},t)=u_k(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \tag{1}$$

Insertando en la ecuación de Schrödinger obtenemos:

$$E_k u_k(\boldsymbol{r})=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\boldsymbol{r})\right)u_k(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

Esta ecuación es del tipo de una ecuación de valores propios. Sus soluciones $u_k(\boldsymbol{r})$ forman un sistema completo de funciones básicas. A cada función $u_k(\boldsymbol{r})$ corresponde un *valor propio* E_k de la energía. Se llaman *estados propios* a los estados correspondientes a las soluciones particulares (1) de la ecuación de Schrödinger.

Cada solución de la ecuación de Schrödinger se puede escribir como combinación lineal de las *funciones propias* $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$:

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k\psi_k(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k u_k(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}. \tag{3}$$

Ocurre que los valores propios de algunas soluciones de la ecuación (2) son idénticos. Los estados correspondientes se llaman *degenerados*.

Las soluciones particulares $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ de la ecuación de Schrödinger tienen la particularidad, que la densidad del electronio ρ es independiente del tiempo:

$$\rho_k=\psi_k^*\psi_k=u_k^*(\boldsymbol{r})e^{+\frac{i}{\hbar}E_k t}\cdot u_k(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}=u_k^*(\boldsymbol{r})\cdot u_k(\boldsymbol{r})$$

Lo correspondiente vale para la densidad de corriente $\boldsymbol{j}$. Ella también es independiente del tiempo para los $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$. Por eso se dice que los estados propios de la energía son *estacionarios*. En general una combinación lineal (3) de funciones propios no es independiente del tiempo. El estado correspondiente no es estacionario.

Solamente a veces una tal combinación lineal es independiente del tiempo: cuando los $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ corresponden a estados degenerados. Tenemos en este caso:

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_m a_m u_m(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}=\sum_m a_m u_m(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}=e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sum_m a_m u_m(\boldsymbol{r})$$

Con esto resulta la densidad:

$$\rho=\psi^*\psi=e^{+\frac{i}{\hbar}Et}\sum_m a_m u_m^*(\boldsymbol{r})\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sum_n a_n u_n(\boldsymbol{r})=\sum_m a_m u_m^*(\boldsymbol{r})\cdot\sum_n a_n u_n(\boldsymbol{r})$$

Por consiguiente, la densidad del electronio es independiente del tiempo. Lo mismo vale para la densidad de corriente.

$$\left.\begin{array}{ll}\psi_k(\mathbf{r},t) = u_k(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} & \triangleright \text{ estado propio de la energía} \\ \psi(\mathbf{r},t) = \displaystyle\sum_{\substack{k,\text{ suma de} \\ \text{estados degenereados}}} a_k u_k(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} & \triangleright \text{ suma de estados degenerados}\end{array}\right\} \begin{cases}\rho \text{ y } \mathbf{j} \text{ no dependen del tiempo} \\ \text{estado estacionario}\end{cases}$$

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_{\substack{k,\text{ suma de} \\ \text{estados non-degenereados}}} a_k u_k(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \triangleright \text{ suma de estados non-degenerados} \left.\right\} \begin{cases}\rho \text{ y } \mathbf{j} \text{ dependen del tiempo} \\ \text{estado non-estacionario}\end{cases}$$

Principios físicos

Momento angular y momento magnético

En estados con $m \neq 0$ la densidad de corriente $\boldsymbol{j}$ es diferente de cero. Con la corriente del electronio alrededor del núcleo está asociada una corriente de masa y de carga eléctrica.

A la corriente de masa le corresponde momento angular. Se le puede calcular a partir de la densidad de corriente de masa. El resultado es idéntico con el que se obtiene por la solución de la ecuación de los valores propios:

$$l_z = m\,\hbar\,.$$

La corriente de carga representa una corriente eléctrica circular. A esta corriente corresponde un momento magnético, que se puede calcular a partir de la densidad de corriente eléctrica. El resultado es idéntico con el que se obtiene con el cálculo de la mecánica cuántica:

$$\mu_z = -\frac{e\hbar m}{2m_0}$$

(m_0 = masa del electrón)

Principios físicos

Transiciones

La función de onda de estados non-estacionarios se deja escribir como combinación lineal de funciones de onda de los estados propios:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_k a_k \psi_k(\boldsymbol{r},t)\,.$$

Consideramos el caso más sencillo, es decir una combinación lineal de dos sumandos solamente:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = c_{\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r},t) + c_{\mathrm{B}}\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r},t) \tag{1}$$

con

$$\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r},t) = u_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\mathrm{A}}t} \text{ y } \psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r},t) = u_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\mathrm{B}}t}$$

Sea $E_{\mathrm{A}} > E_{\mathrm{B}}$.

Par la densidad de carga se obtiene una expresión de la forma:

$$\rho(\boldsymbol{r},t) = C_0(\boldsymbol{r}) + C_1(\boldsymbol{r})\cos(\omega t) + C_2(\boldsymbol{r})\sin(\omega t) \tag{2}$$

En cada posición $\boldsymbol{r}$, la expresión consiste en una contribución independiente del tiempo y una harmónica. Lo mismo vale para la densidad de corriente eléctrica.

En general, una distribución de carga y corriente origina la emisión de una onda electromagnética, y el átomo pierde energía. Esto significa que no puede quedar en el estado original (1). Poco a poco pasa al estado de energía inferior. El factor de ponderación c_{A} de $\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r},t)$ disminuye continuamente, y el factor de ponderación c_{B} de $\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r},t)$ aumenta, hasta c_{A} es igual a cero y c_{B} es igual a uno.

Por consiguiente, en un estado non-estacionario los factores de ponderación dependen del tiempo:

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = c_{\mathrm{A}}(t)\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r},t) + c_{\mathrm{B}}(t)\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r},t)\,.$$

Esto significa que las magnitudes C_0, C_1 y C_2 en la ecuación (2) también dependen del tiempo. Sin embargo, esta dependencia es en general mucho más lenta que la dependencia harmónica de la ecuación (2).

Si inicialmente $c_{\mathrm{A}} = 1$ y $c_{\mathrm{B}} = 0$, el átomo está en un estado estacionario. La transición al estado B no puede empezar sin ayuda externa, y efectivamente, el átomo permanece para un cierto tiempo en el estado excitado. Sin embargo, este equilibrio es precario. La más leve perturbación es suficiente para iniciar la transición. Para eso bastan choques con otros átomos o la fluctuación del campo electromagnético en su estado fundamental.

La rapidez con qué cambian los factores de ponderación c_{A} y c_{B} depende de la intensidad de la radiación emitida por el átomo, y esta depende de la distribución espacial y de la variación en el tiempo de la densidad de carga y la densidad de corriente. Con un poco de práctica es fácil de deducir de la animación de la función $\rho(\boldsymbol{r},t)$, si la transición es rápida, lenta o completamente ausente.

Si los números cuánticos secundarios l de los estados involucrados se distinguen por 1, es decir si Δl es igual a ±1, entonces la oscilación de la carga tiene carácter dipolar y el átomo emite fuertemente – igual como una antena dipolar macroscópica. La transición es rápida.

Si Δl es igual a 0 o ±2 la oscilación tiene carácter cuadripolar y el átomo radia mucho más débilmente – igual como una antena cuadripolar macroscópica (es decir dos antenas dipolares la una al lado de la otra que oscilan en direcciones opuestas).

Si para los dos estados involucrados $l = 0$, entonces la oscilación tiene simetría esférica, y el átomo no emite del todo – igual como una distribución de carga esférica macroscópica no puede emitir una onda electromagnética.

Si los números cuánticos magnéticos m de los dos estados involucrados se distinguen por la unidad, es decir si $\Delta m = \pm 1$, entonces en la animación se nota un movimiento circular. El átomo emite una onda polarizada circularmente. Para $\Delta m = 0$ la radiación es polarizada linealmente.