

¿Los átomos como osciladores perfectos?

Gabriel J. Gil Pérez^a y Augusto González^b

^aFacultad de Física, Universidad de La Habana, CP 10400, Ciudad de La Habana, Cuba

^bInstituto de Cibernética, Matemática y Física, CP 10400, Ciudad de La Habana, Cuba

By using Supersymmetric Quantum Mechanics and Semiclassical Quantization, one may argue that the low-lying excited states of any quantum system can be modeled by a set of harmonic oscillators. In the present paper, we fit the experimental excitation spectra of atoms with atomic number $2 \leq Z \leq 36$ to a simple harmonic oscillator model with two parameters: the number of degrees of freedom, d , and the effective frequency, ω . The obtained $\hbar\omega$ takes values around 0.03 (in atomic units), whereas d shows clear shell filling effects, that is, takes high values for the noble gases, suggesting collective oscillations of the electrons occupying the last shell.

1. Introducción

El presente trabajo tiene la intención de ser un modesto homenaje al Prof. Marcos Moshinsky, fallecido recientemente, quien fue un defensor del papel jugado por el oscilador armónico en la Física moderna y un pionero en la construcción de bases de funciones de tipo oscilador para la descripción mecanocuántica de los núcleos atómicos [1]. En contraste con el rigor matemático del Prof. Moshinsky, vamos a seguir un estilo muy cualitativo e intentar, con argumentos simples y ajustes a datos experimentales, dar



Figura 1. El Prof. Marcos Moshinsky, premio Príncipe de Asturias de 1988 y Premio UNESCO de las Ciencias en 1997.

respuesta a la interrogante de si el espectro de excitaciones de los átomos se puede modelar con osciladores armónicos. Esta interrogante se puede desdoblar, en realidad, en dos aspectos muy interesantes, que abordaremos someramente. Por un lado, es bastante extendida en la comunidad de físicos la intuición de que cualquiera sea el sistema cuántico o el potencial de interacción entre partículas, el espectro de excitaciones a bajas energías es siempre el de un sistema de osciladores. Daremos un argumento a favor de este cuadro cualitativo apelando a la cuantización semiclásica en un potencial efectivo sugerido por la denominada Mecánica Cuántica Supersimétrica. Este argumento fue formulado en [2] y aplicado a sistemas modelos de tres partículas.

Por otro lado, es también muy atractiva la idea de ajustar con pocos parámetros efectivos datos experimentales o calculados de una magnitud física. Esto es muy común en el quehacer de la Física experimental. Como ejemplo en el ámbito de la teoría de moléculas, muy cercano al espíritu del presente trabajo, podemos citar el hecho conocido de que el espectro de oscilaciones de las proteínas puede ajustarse muy bien con una sola constante de fuerza para describir la interacción entre cualquier par de átomos [3]. En nuestro trabajo utilizaremos la excelente compilación del NIST sobre los espectros de excitaciones de átomos [4] y ajustaremos cada espectro con sólo dos parámetros: la frecuencia (ω) y la dimensión efectiva (d) del oscilador. Para un átomo como el Na, por ejemplo, con un solo electrón de valencia, uno esperaría $d \approx 3$ y ω describiría la interacción de ese electrón con el resto de los electrones internos. En el caso más general, $d/3$ sería un indicador del número efectivo de electrones que participan en las oscilaciones.

a. El cuadro de osciladores para los estados excitados

Consideremos un sistema cuántico de varias partículas, descrito por el Hamiltoniano:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2\mu_i} + V \right\} \quad (1)$$

donde V da cuenta de la interacción. Si la función de onda del estado base del sistema, $\psi_0 = \exp -W/\hbar$ y la energía, E_0 , son conocidas, podemos escribir la siguiente expresión para el potencial:

$$V - E_0 = \sum_i \frac{1}{2\mu_i} \{ (\nabla_i W)^2 - \hbar(\nabla_i W) \} \quad (2)$$

Esta expresión se conoce como “representación del estado base” y tiene su origen en la denominada “Mecánica Cuántica Supersimétrica” [5], la cual se construye por ana-

logía con la supersimetría en la Física de partículas, pero en realidad trata sobre relaciones de casi isoespectralidad entre hamiltonianos. El denominado “superpotencial”:

$$U = \sum_i \frac{1}{2\mu_i} (\nabla_i W)^2 \quad (3)$$

tiene las siguientes propiedades:

- $U \geq 0$ aún cuando V no sea acotado por debajo.
- El mínimo, $U=0$, corresponde a $\nabla_i W=0$, es decir la configuración de máxima probabilidad. Esto es una extensión del concepto de radio de Bohr a sistemas con muchos grados de libertad.
- U difiere de $V-E_0$ en términos que son formalmente de orden superior en \hbar . Lo que sugiere que la regla de cuantización de Einstein-Keller-Maslov:

$$\oint \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{d}r_i = \left(n_\alpha + \frac{1}{4} m_\alpha \right) \hbar \quad (4)$$

podría aplicarse en U .

- El estado base, al que corresponde energía de excitación igual a cero, es descrito exactamente por la Ec. (4) con índices $n_\alpha=0, m_\alpha=0$, por eso dicha condición de cuantización es buena no sólo cuando n_α es grande (como sucede con toda semiclásica), sino también cuando los n_α son pequeños.
- La Ec. (4) con $m_\alpha=0$ es exacta en toda una clase de problemas de una partícula en una dimensión, que incluye al potencial de Coulomb.

En primera aproximación, las frecuencias de pequeñas oscilaciones alrededor del mínimo de U dan el espectro de excitaciones del sistema. En vez de seguir el procedimiento de calcular la función de onda, construir U , etc, nosotros tomaremos el espectro medido del átomo y lo ajustaremos con dos parámetros: una frecuencia promedio, ω y una dimensión efectiva, d , que da cuenta del número de grados de libertad que participan de las oscilaciones.

b. El oscilador en d dimensiones

Consideremos un oscilador de frecuencia ω en d dimensiones. La constante \hbar se toma igual a uno. El número de estados con energía de excitación menor o igual a ΔE es:

$$N_{\text{estados}} \approx \frac{(\Delta E/\omega)^d}{d!} \quad (5)$$

En efecto, $\Delta E/\omega$ es el número máximo de cuantos de los estados incluidos y $(\Delta E/\omega)^d/d!$ el volumen de la región con

energía menor o igual a ΔE en el espacio de los números cuánticos n_α . En $d=2$, por ejemplo, la parte derecha de la Ec. (5) da el área del triángulo correspondiente en la Fig. 2. Al ajustar un espectro atómico permitiremos al parámetro d tomar valores no enteros, lo cual puede entenderse como un valor promedio entre las distintas d que aparecen a distintas energías de excitación. Por eso en el denominador de la Ec. (5) sustituiremos $d!$ por $\Gamma(d+1)$.

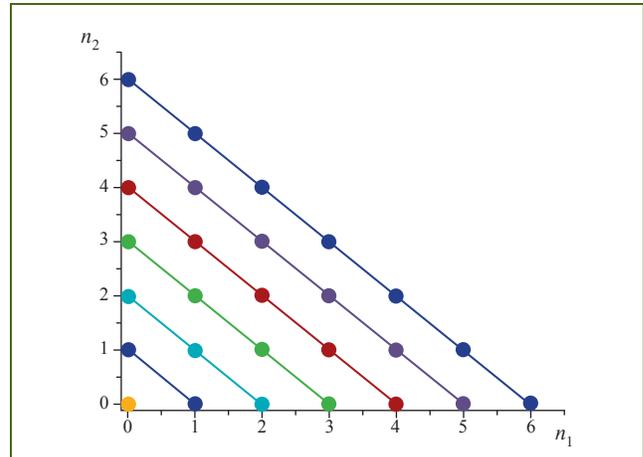


Figura 2. Estados excitados de un oscilador bidimensional. Los estados con energía menor o igual que ΔE conforman un triángulo, cuya área viene dada por la parte derecha de la Ec. (5).

2. Los espectros de excitaciones de átomos

Se utilizaron los espectros de niveles de energía ofrecidos por el NIST [4] para los átomos de la Tabla Periódica con $2 \leq Z \leq 36$, desde el He hasta el Kr. Para cada átomo tomamos los primeros 30 niveles con el objetivo de ajustar el espectro según la fórmula (5). En el número de estados con energía menor o igual a ΔE se incluye explícitamente la multiplicidad de cada estado debida al momento total J .

El número 30 de niveles incluidos es completamente arbitrario y, en átomos distintos, puede corresponder a diferentes proporciones de excitaciones intracapas e intercapas, las cuales exhiben diferentes comportamientos en la energía de excitación [6]. Sin embargo, la experiencia nos sugiere [7] fijar el número de niveles al comparar sistemas cuánticos con distintos números de partículas.

En la Fig. 3 se muestra, en el ejemplo del Ar, el procedimiento seguido para determinar los parámetros d y ω . Recordar que nos limitamos a los primeros 30 niveles de energía. Utilizando inicialmente escala doble logarítmica y fijándonos sólo en las excitaciones de mayor energía hallamos un valor para d . Ese valor inicial es usado como punto de partida para el ajuste de todo el espectro con la fórmula (5). Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla I.

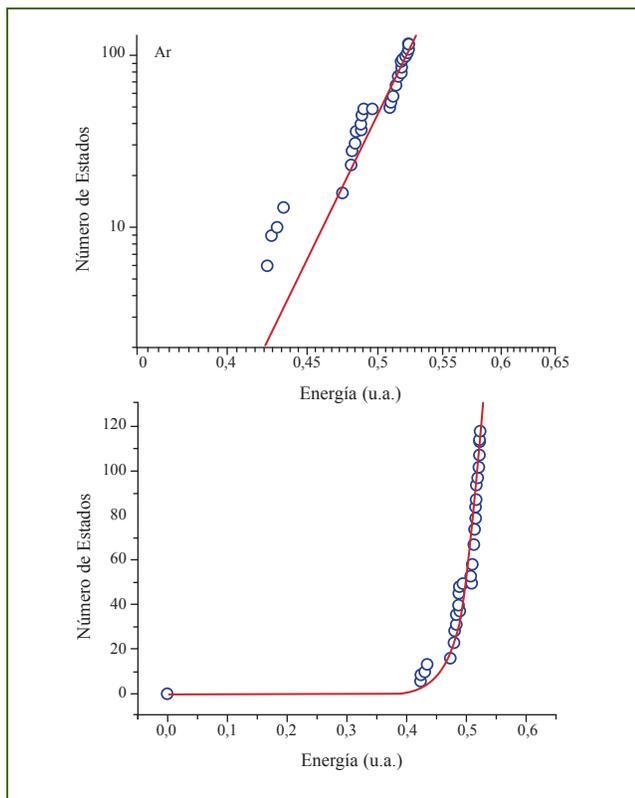


Figura 3. Espectro de excitaciones del Ar. Arriba: ajuste inicial del parámetro d con las excitaciones más energéticas. Debajo: ajuste simultáneo de los parámetros d y ω para todo el espectro.

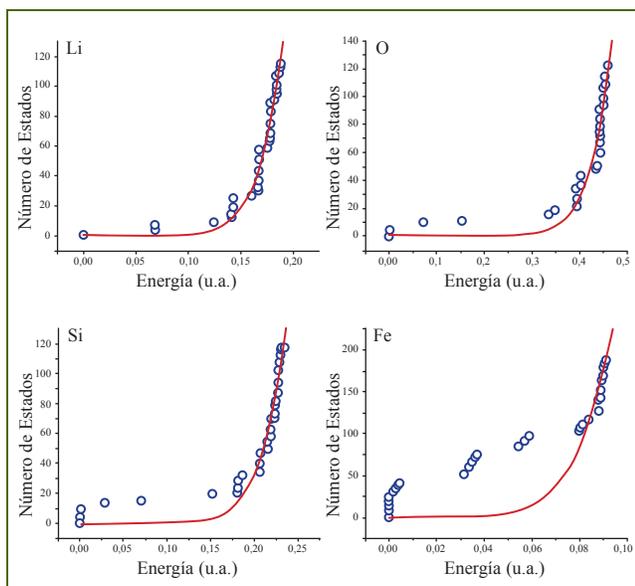


Figura 4. Espectros de excitaciones de bajas energías y ajustes según la Ec. (5) para diferentes átomos.

Tabla I. Parámetros ajustados d y ω y potenciales de ionización medidos para los átomos con $2 \leq Z \leq 32$.

Elemento	Z	d	ω	Pot. Ioniz. (u.a.)
He	2	28.19	0.066	0.9040
Li	3	8.21	0.027	0.1982
Be	4	7.33	0.048	0.3428
B	5	6.25	0.044	0.3051
C	6	3.94	0.048	0.4140
N	7	3.96	0.062	0.5344
O	8	10.32	0.062	0.5007
F	9	9.36	0.082	0.6406
Ne	10	13.81	0.089	0.7929
Na	11	9.81	0.024	0.1890
Mg	12	8.02	0.038	0.2811
Al	13	6.90	0.030	0.2201
Si	14	8.38	0.034	0.2997
P	15	8.90	0.045	0.3856
S	16	10.15	0.045	0.3809
Cl	17	11.61	0.053	0.4768
Ar	18	18.56	0.052	0.5794
K	19	8.46	0.021	0.1596
Ca	20	5.71	0.027	0.2248
Sc	21	3.43	0.010	0.2413
Ti	22	1.73	0.003	0.2511
V	23	5.46	0.010	0.2481
Cr	24	6.57	0.016	0.2488
Mn	25	2.88	0.013	0.2733
Fe	26	6.08	0.013	0.2906
Co	27	1.61	0.004	0.2898
Ni	28	7.60	0.019	0.2809
Cu	29	3.64	0.030	0.2841
Zn	30	10.74	0.043	0.3454
Ga	31	8.08	0.030	0.2206
Ge	32	9.37	0.033	0.2904
As	33	8.68	0.042	0.3599
Se	34	7.13	0.046	0.3586
Br	35	14.11	0.043	0.4344
Kr	36	12.25	0.059	0.5148

En la Fig. 4 mostramos que la calidad del ajuste varía para diferentes átomos. En átomos con capas abiertas, las excitaciones intracampos no son muy bien descritas por la ley (5). Si nos hubiéramos extendido hasta más altas energías tomando, por ejemplo, 100 niveles en vez de 30, los ajustes hubieran parecido cualitativamente mucho mejores.

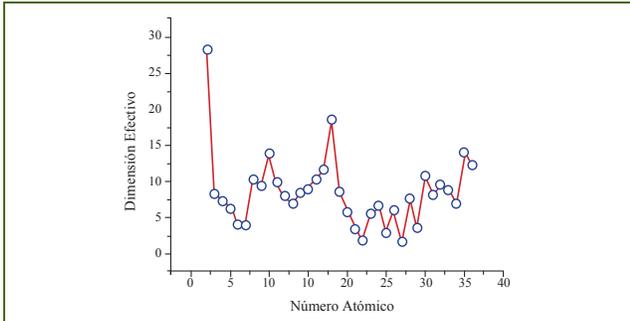


Figura 5. Relación entre la dimensión efectiva d y el número atómico Z .

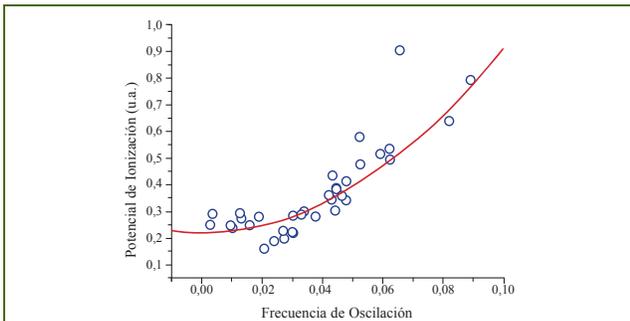


Figura 6. Relación entre el Potencial de Ionización y la frecuencia de oscilación ω . La línea roja es sólo una guía visual.

La Fig. 5 ilustra la dependencia del parámetro d con el número atómico Z , evidenciando claros efectos de llenado de capas. Los átomos con capas llenas tienen valores de d más altos. Si interpretamos $d/3$ como el número efectivo de electrones que participan en las oscilaciones, vemos que para el He este número es 9 (un valor no físico), pero para el Ne es casi 5, para el Ar es 6 y para el Kr es 4. Todos estos son números razonables que indican que en las excitaciones de más bajas energías participan colectivamente los electrones de la última capa. Por otro lado, el parámetro ω es la curvatura efectiva del superpotencial alrededor del mínimo $U=0$. Es más difícil relacionar este parámetro con alguna magnitud atómica. En la Fig. 6 comparamos el potencial de ionización del átomo con el valor ajustado de ω . Estas magnitudes deben estar relacionadas, aunque el potencial de ionización corresponde al tope del espectro discreto, es decir a más altas energías de excitación. La curva continua en la Fig. es sólo una guía visual, pero muestra que existe cierta correlación entre las dos magnitudes.

3. Conclusiones

El presente trabajo se ha nutrido de varios ingredientes. Por un lado, utilizando la denominada Mecánica Cuántica Supersimétrica, argumentamos que las excitaciones de más bajas energías de cualquier sistema cuántico corresponden a osciladores armónicos. Y planteamos un modelo sencillo para el número de estados excitados con energía de excita-

ción menor que ΔE . Este modelo tiene dos parámetros: el número de grados de libertad, d y la frecuencia promedio de los osciladores, ω .

Por otro lado, utilizando los datos experimentales de los espectros atómicos ofrecidos por el NIST, determinamos los parámetros d y ω para todos los átomos con $2 \leq Z \leq 36$. Para ello se utilizaron los primeros 30 niveles excitados de cada átomo. En realidad, si hubiéramos utilizado más niveles, por ejemplo 100, la calidad del ajuste hubiera sido muy superior. No lo hicimos porque no tenemos respuesta a la pregunta de por qué aparentemente no hay efectos anarmónicos a energías más altas. Es decir, por qué los átomos se comportan casi como osciladores perfectos. Las variaciones del parámetro d se relacionan con el llenado de las capas atómicas y “muestran” el carácter colectivo de las excitaciones en los átomos con capas llenas. El parámetro ω , por su parte, evidencia cierta correlación con el potencial de ionización del átomo. Los ajustes de los espectros atómicos con el modelo simplificado de osciladores, dado por la Ec. (5), son cualitativamente buenos. Lo cual trae de vuelta, como muchas veces sucede en la Física y en otras ciencias, a un viejo modelo, descartado en su momento, el modelo de Thomson para los átomos, donde el potencial de confinamiento era armónico.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen a los participantes del Seminario de Física Teórica del ICIMAF por las valiosas discusiones sobre el tema. El trabajo recibió apoyo financiero del Programa Nacional de Ciencias Básicas (Cuba) y de la Red Caribeña de Mecánica Cuántica, Partículas y Campos (ICTP, Trieste).

Referencias

- [1] M. MOSHINSKY, YU. F. SMIRNOV, *The harmonic oscillator in modern physics*, Harwood Academic, Amsterdam, 1996.
- [2] A. GONZÁLEZ, *The three-body problem in the ground state representation*, Few-Body Systems 15 (1993) 87; A. GONZÁLEZ, A. LÓPEZ, F. MORALES, *Improved semiclassical quantization of molecular oscillations*, J. Phys. B 27 (1994) 1743; A. GONZÁLEZ, *Improved Semiclassics for the excited states of three particles*, Few-Body Systems 20 (1996) 155.
- [3] M. TIRION, *Large amplitude elastic motions in proteins from a single-parameter, atomic analysis*, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1905.
- [4] YU. RALCHENKO, A.E. KRAMIDA, J. READER, and NIST ASD Team (2008). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5). Available Online: <http://physics.nist.gov/asd3> [2009, January 13]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [5] F. COOPER, A. KHARE, AND U. SUKHATME, *Supersymmetry in Quantum Mechanics*, World Scientific, Singapore, 2001.
- [6] R. CARCASSÉS, A. GONZÁLEZ, *Thomas-Fermi scaling in the energy spectra of atomic ions*, Phys. Rev. A 80 (2009) 024502.
- [7] A. ODRIAZOLA, A. DELGADO, A. GONZÁLEZ, *Universality in the energy spectrum of medium-sized quantum dots*, Phys. Rev. B 78 (2008) 205320.