

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2 - 1)$$

donde Z es la carga del núcleo y $-e$ la del electrón, ϵ_0 es la permisividad del vacío y r es la distancia del electrón al núcleo. La energía es independiente de la orientación de manera que se tiene un campo simétrico o campo central. El centro de gravedad del átomo coincide prácticamente con el centro del núcleo.

2. EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

2 - 1. Dificultades de la teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno

La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno si bien fue un avance, no constituyó una base satisfactoria para explicar el comportamiento de átomos más complejos. Además la introducción *ad hoc* de dos postulados según los cuales el electrón moviéndose en una órbita permitida no radia energía y que al saltar de un nivel a otro absorbe o libera cuantos de energía, no encontraba asidero dentro de la mecánica clásica. Se logró mucho más éxito aplicando la mecánica cuántica.

2 - 2. La ecuación de onda para el movimiento interno en un átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno puede asimilarse a un rotor rígido constituido por un protón y un electrón. Como la masa del electrón es mucho menor que la del protón, la masa reducida dada por la (1 - 43) es prácticamente igual a la masa del electrón. La energía potencial del electrón a una distancia r del núcleo surge únicamente de atracción coulombica y es

La función de Hamilton del sistema incluye los componentes de momento a lo largo de los tres ejes, y es

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2 - 2)$$

y, de acuerdo con la Tabla 1 - 1, el operador hamiltoniano se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2 - 3)$$

Debe encontrarse la función de onda Ψ que cumpla con la ecuación

$$\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i$$

Como el electrón no cae sobre el núcleo ni se separa del mismo podemos suponer que es aplicable la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad (2 - 4)$$

Dado que este sistema tiene simetría esférica es más conveniente emplear coordenadas polares esféricas. Cuando el operador laplaciano ∇^2 se transforma a coordenadas polares, la ecuación de Schrödinger adopta la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (2-5)$$

Esta ecuación con diferenciales parciales puede expresarse como el producto de tres ecuaciones diferenciales comunes, cada una de ellas función de una sola variable. Para ello se escribe la función de onda Ψ , que es una función de r , θ y ϕ como el producto de tres funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (2-6)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación (2-5) y dividir por $R \Theta \Phi$ se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 (\sin \theta) \Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2-7)$$

donde se han reemplazado las derivadas parciales por derivadas comunes ya que cada función depende ahora de una sola variable.

El tercer término de esta ecuación contiene

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}$$

Este es el único término en el cual aparecen θ y ϕ . Como las tres coordenadas polares son independientes entre sí, este término debe ser constante y se expresa como

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad (\text{Ecuación } \Phi) \quad (2-8)$$

ya el número m_l se llama *número cuántico magnético*. Sustituyendo la (2-8) en la (2-7) y luego multiplicando por r^2 y reordenando, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) r^2 = \\ = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \end{aligned} \quad (2-9)$$

Mientras que el primer miembro de la (2-7) incluye R y r pero no Θ y θ , el segundo miembro incluye Θ y θ pero no R y r . Por lo tanto, ambos miembros tienen que ser iguales a una *constante de separación* que se expresa como $\ell(\ell+1)$. La constante ℓ recibe el nombre de *número cuántico azimutal*.

Igualando el primer miembro de la (2-9) a $\ell(\ell+1)$ se obtiene la *ecuación radial* o *ecuación R*

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell+1) \quad (\text{Ecuación R}) \quad (2-10)$$

De manera parecida, reordenando el segundo miembro de la (2-9) se obtiene la *ecuación angular* o *ecuación Θ* .

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} + \ell(\ell+1) = 0 \quad (\text{Ecuación } \Theta) \quad (2-11)$$

De esta manera, la ecuación de Schrödinger se ha dividido en tres ecuaciones cada una de las cuales es función de una única variable. Estas ecuaciones son ecuaciones diferenciales y deben resolverse. En primer lugar se resuelve la ecuación Φ para obtener los valores permitidos de m_l . Después se utilizarán éstos para resolver la ecuación

ción Θ lo que permitirá encontrar los valores permitidos del número cuántico azimutal. Por último se utilizarán los valores de ℓ para resolver la ecuación R .

La solución de la ecuación (2 - 8) es del tipo

$$\Phi = Ae^{im_\ell\phi} \quad (2 - 12)$$

Siendo A es una constante de normalización. La función Φ debe tener el mismo valor en $\phi = 0$, $\phi = 2\pi$, $\phi = 4\pi$, ..., porque estos ángulos corresponden a la misma posición, por ello se requiere que

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2 - 13)$$

Los valores positivos y negativos se relacionan con soluciones distintas. La cantidad m_ℓ se ha transformado así en un *número cuántico* debido a las restricciones del sistema (ϕ tiene que tomar sólo determinados valores) y no de manera arbitraria.

El valor de la constante de normalización A se encuentra aplicando la condición de normalización que hace a la integral del producto de la función por su complejo conjugado igual a 1.

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_\ell} \Phi_{m_\ell}^* d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im_\ell\phi} e^{-im_\ell\phi} d\phi = A^2 2\pi = 1 \quad (2 - 14)$$

Por lo tanto

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

y la solución de la ecuación Φ es

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell\phi} \quad (2 - 15)$$

Nótese que cuando $m_\ell = 0$ el valor de Φ_0 es

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

pero, para otros valores de m_ℓ las soluciones incluyen exponentes imaginarios. Para evitar esto se emplea una combinación lineal de las funciones $\Phi_{m_\ell} \pm \Phi_{-m_\ell}$ ya que las combinaciones lineales de funciones propias de un operador son también funciones propias de ese operador y, por lo tanto, también son soluciones de las ecuaciones de onda que las describen. Por ejemplo:

$$\text{Para } m_\ell = 1, \quad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} \quad (2 - 16)$$

$$\text{Para } m_\ell = -1 \quad \Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} \quad (2 - 17)$$

Sumando estas dos ecuaciones y dividiendo el resultado por $\sqrt{2}$ se obtiene una nueva ecuación que se indica con Φ_x

$$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}} \quad (2 - 18)$$

Este orbital se designa con Φ_x ya que $\cos \phi$ tiene su valor máximo cuando $\phi = 0$, lo cual corresponde al eje x (Figura 1 - 11).

De manera análoga se puede tomar la diferencia $\Phi_1 - \Phi_{-1}$ y dividirla por $\sqrt{2}$

$$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 - \Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{isen \phi}{\sqrt{\pi}} \quad (2 - 19)$$

Como, en general, interesan las densidades de probabilidades $\Phi \Phi^*$, se suele no incluir la i en esta expresión ya que se elimina cuando se toma la conjugada compleja. Eso hace que se la suela escribir

$$\Phi_y = \frac{\text{sen } \phi}{\sqrt{\pi}} \quad (2 - 20) \quad \text{En la tabla de la Figura 2 - 1 se dan las soluciones de la ecuación } \Phi$$

El valor de esta función es máximo cuando $\phi = \pi/2$ o sea a lo largo del eje y.

Valor de m_ℓ	Solución en forma compleja	Forma real
0	-	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_1 + \Phi_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}}$
-1	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_1 - \Phi_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{i \text{sen } \phi}{\sqrt{\pi}}$
2	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	$\Phi_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_2 + \Phi_{-2}) \frac{\cos 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
-2	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	$\Phi_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_2 - \Phi_{-2}) \frac{\text{sen } 2\phi}{\sqrt{\pi}}$

Figura 2 - 1. Soluciones de la ecuación Φ

2 - 3. Solución de la ecuación Θ

La solución de la ecuación Θ es bastante complicada desde el punto de vista matemático de modo que solo la describiremos brevemente insistiendo en los principales resultados. Recordemos que esta ecuación es

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\text{sen } \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen } \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_\ell^2}{\text{sen}^2 \theta} + \ell(\ell + 1) = 0 \quad (2 - 11)$$

Para resolverla se introduce una transformación haciendo

$$w = \cos \theta \quad P_\ell(w) = \Theta \quad (2 - 21)$$

y se obtiene

$$\begin{aligned} (1 - w^2) \frac{d^2}{dw^2} P_\ell(w) - 2w \frac{d}{dw} P_\ell(w) + \\ + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m_\ell^2}{(1 - w^2)} \right] P_\ell(w) = 0 \end{aligned} \quad (2 - 22)$$

Cuando m_ℓ vale cero, esta ecuación es la *ecuación de Legendre*. Las soluciones de la ecuación de Legendre sólo son posibles cuando ℓ vale cero o tiene valores enteros positivos. Estas soluciones se denominan polinomios de Legendre de grado ℓ .

Cuando m_ℓ es distinto de cero, solo puede haber solución si m_ℓ tiene alguno de los valores enteros $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$. Por lo tanto, sus valores están acotados a

$$-\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell.$$

En este caso las soluciones se denominan *funciones asociadas de Legendre*.

En síntesis:

ℓ sólo puede valer cero o tener un valor entero positivo y los valores de m_ℓ dependen del valor de ℓ

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$m_\ell = \ell - \ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell$$

La solución de la ecuación Θ impone un límite inferior a los valores de ℓ . El límite superior lo da la solución de la ecuación R.

ℓ	m_ℓ	Función
0	0	$\Theta_{00} = \frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	$\Theta_{10} = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
1	+1, -1	$\Theta_{1\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen } \theta$
2	0	$\Theta_{20} = \frac{\sqrt{10}}{2} (3 \cos \theta - 1)$
2	+1, -1	$\Theta_{2\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \text{sen } \theta \cos \theta$
2	+2, -2	$\Theta_{2\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \text{sen}^2 \theta$

Figura 2 - 2. Soluciones de la ecuación Θ

En la tabla de la Figura 2 - 2 se dan las soluciones de la ecuación Θ para los valores de ℓ de 0,

1 y 2 y los valores permitidos de m_ℓ correspondientes. Como las funciones de seno y coseno pueden tener valores positivos y negativos, hay regiones positivas y negativas en las funciones de onda. Las funciones de onda de la Figura 2 - 2 son ortogonales entre sí (como se requiere para funciones propias de un operador hermítico) y se han normalizado.

2 - 4. Solución de la ecuación R

Recordemos que la ecuación R es

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell + 1) \tag{2 - 10}$$

Multiplicando ambos miembros por R/r^2 e igualando a cero, esta ecuación se puede escribir

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] R = 0 \tag{2 - 15}$$

Esta ecuación es aplicable no sólo para el átomo de hidrógeno sino para cualquier sistema de dos partículas cuya interacción pueda expresarse mediante una energía potencial del mismo tipo, como ser iones hidrogenoides o los núcleos de una molécula biatómica.

En el caso en que la energía tenga un valor negativo, es decir, la energía total es insuficiente para ionizar el átomo, conviene introducir las siguientes relaciones:

$$\alpha^2 = -\frac{8\pi^2 \mu E}{h^2} \quad \lambda = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 \mu Z e^2}{h^2 \alpha}$$

y una nueva variable independiente

$$\rho = 2\alpha r$$

Sustituyendo estas expresiones en la (2 - 15) se obtiene

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] S = 0 \quad (2-16)$$

con $0 \leq \rho \leq \infty$ y donde $S(\rho) = R(r)$.

Cuando ρ es muy grande, la ecuación se aproxima a

$$\frac{d^2 S}{d\rho^2} - \frac{1}{4} S = 0$$

cuyas soluciones son

$$S = e^{+\frac{\rho}{2}} \quad \text{y} \quad S = e^{-\frac{\rho}{2}}$$

De estas dos soluciones, sólo la segunda tiene sentido físico, ya que cuando $\rho \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$.

A partir de esta solución debe encararse la resolución de la (2 - 16). Suponiendo que la (2 - 16) tiene la forma

$$S(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} F(\rho) \quad (2-17)$$

Se encuentra que la (2 - 16) se satisface si

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right] F = 0$$

$$\rho^2 \frac{d^2 F}{d\rho^2} + (2-\rho) \rho \frac{dF}{d\rho} + [(\lambda-1)\rho - \ell(\ell+1)] \rho F = 0 \quad (2-18)$$

En este resultado, se puede sustituir $F(\rho)$ por

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (2-19)$$

donde $L(\rho)$ es una serie de potencias de ρ que comenzando con un término constante no nulo.

$$L(\rho) = \sum_{\nu} a_{\nu} \rho^{\nu} \quad a_0 \neq 0 \quad (2-20)$$

$$\frac{dF}{d\rho} = s \rho^{s-1} L + \rho^s \frac{dL}{d\rho}$$

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} = s(s-1) \rho^{s-2} L + 2s \rho^{s-1} \frac{dL}{d\rho} + \rho^s \frac{d^2 L}{d\rho^2}$$

Reemplazando estas derivadas en la (2 - 18)

$$\begin{aligned} & \rho^{s+2} \frac{d^2 L}{d\rho^2} + 2s \rho^{s+1} \frac{dL}{d\rho} + s(s-1) \rho^s L \\ & + 2\rho^{s+1} \frac{dL}{d\rho} + 2s \rho^s L \\ & - \rho^{s+2} \frac{dL}{d\rho} - s \rho^{s+1} L \\ & + (\lambda-1) \rho^{s+1} L - \ell(\ell+1) \rho^s L = 0 \end{aligned} \quad (2-21)$$

Dado que $F(\rho) = \rho^s L(\rho)$ y L comienza con a_0 el coeficiente de a_0 debe ser la suma de todos los coeficientes de $\rho^s L$, es decir

$$[s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)] a_0$$

Pero como $a_0 \neq 0$, la expresión entre corchetes debe ser 0 a fin que se satisfaga la (2- 21)

$$s(s+1) - \ell(\ell+1) = 0$$

que se cumple si

$$s = \ell \quad \text{o} \quad s = -(\ell+1) = 0$$

Cuando se reemplaza s por $-(\ell+1)$ en la (2 - 19) se calculan las derivadas y se reemplazan en la (2 - 18), no se obtiene una función de onda aceptable, por lo que se acepta $s = \ell$ y

$$F(\rho) = \rho^{\ell} L(\rho) \quad (2-22)$$

Reemplazando s por ℓ en la (2 - 21) y dividiendo por $\rho^{\ell+1}$, se obtiene

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + (\lambda - \ell - 1)L = 0 \quad (2 - 23)$$

Cuando se explicita L como serie (2 -20) se obtiene una ecuación con potencias de ρ cuyos coeficientes sucesivos deben cumplir las condiciones

$$(\lambda - \ell - 1)a_0 + 2(\ell + 1)a_1 = 0$$

$$\begin{aligned} (\lambda - \ell - 1 - 1)a_1 + [2 \times 2(\ell + 1) + 1 \times 2]a_2 &= 0 \\ (\lambda - \ell - 1 - 2)a_2 + [3 \times 2(\ell + 1) + 2 \times 3]a_3 &= 0 \\ (\lambda - \ell - 1 - 3)a_3 + [4 \times 2(\ell + 1) + 3 \times 4]a_4 &= 0 \end{aligned}$$

o, para el coeficiente de ρ^v

$$(\lambda - \ell - 1 - v)a_v + [2(v+1)(\ell+1) + v(v+1)]a_{v+1} = 0 \quad (2 - 24)$$

Si esta serie tendiese a infinito, la función de onda $S(\rho)$ no sería aceptable ya que tendría un comportamiento similar a la expansión de e^v . Para que sea finita, la serie debe anularse en algún término. La condición para que la serie se anule en algún término $\rho^{n'}$ es que se cumpla

$$\lambda - \ell - 1 - n' = 0 \quad \text{o} \quad \lambda = n \quad n = n' + \ell + 1$$

n' se llama *número cuántico radial* y n se llama *número cuántico total*. De acuerdo con la forma de los coeficientes de los términos de la serie, se ve que $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$

De esta manera se encuentra que la ecuación radial es

$$R(r) = e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^\ell L(\rho) \quad (2 - 25)$$

donde $L(\rho)$ está definida por la fórmula de recurrencia (2 - 24) con $\lambda = n$.

La resolución de la (2 - 23) se logra a partir de la ecuación de Laguerre

$$x \frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (1-x) \frac{dy(x)}{dx} + ny(x) = 0$$

que expresada mediante la fórmula de Rodrigues es

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x})$$

A partir de la fórmula de Rodrigues se obtienen las *funciones asociadas de Laguerre*

$$L_n^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_n(x)$$

Estas funciones satisfacen la ecuación

$$x \frac{d^2 L_n^s(x)}{dx^2} + [s+1-x] \frac{dL_n^s(x)}{dx} + (n-s)L_n^s(x) = 0$$

Haciendo $s = (\ell+1)$

$$x \frac{d^2 L(x)}{dx^2} + [(\ell+1) + (1-x)] \frac{dL(x)}{dx} + [n - (\ell+1)]L(x) = 0 \quad (2 - 27)$$

Ecuación similar a la (2 - 23)

Las únicas soluciones de la ecuación (2 - 27) son aquellas para las cuales el coeficiente de L es cero o un número entero positivo.

$$n - (\ell + 1) \geq 0 \quad (2 - 28)$$

n se llama *número cuántico principal o total*.

Además, en la Sección anterior hemos dicho que las soluciones de la ecuación de Legendre sólo son posibles cuando ℓ vale cero o tiene valores enteros positivos. Por consiguiente:

$$0 \leq \ell \leq n - 1 \quad (2 - 29)$$

Tenemos así las condiciones de cuantización

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2-30)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell$$

En la tabla de la Figura 2 - 3 se dan las soluciones de la ecuación R para valores de n 1, 2 y 3

En el Apéndice A, al final de este capítulo, se demuestra que la energía del átomo de hidrógeno o de los átomos hidrogenoides viene dada por

n	ℓ	Función
1	0	$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$R_{31} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0} \right) \frac{2Zr}{3a_0} e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$R_{32} = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$

Figura 2 - 3. Soluciones de la ecuación R

2 - 5. Las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno

Las funciones de onda completas se conocen también como *orbitales* y se obtienen multiplicando las ecuaciones adecuadas Φ , Θ y R . Como estas son soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno (o átomos hidrogenoides) se puede definir orbital como una solución de la ecuación de Schrödinger para este tipo

de átomos. Fuera de ese contexto, la noción de orbitales es aproximada.

Supongamos que queremos obtener la función de onda completa para el electrón de un átomo de hidrógeno para el cual $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$ (*orbital 3p*). Para ello basta multiplicar la función radial para $n = 3$ de la tabla 2 - 3 (R_{31}) por la función Θ para $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$ de la tabla 2 - 2 (Θ_{10}) y

después por la función Φ para $m_\ell = 0$ de la tabla 2 - 1 (Φ_0), la expresión final es

$$\Psi_{310} = \frac{1}{27\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$$

Se pueden obtener otras dos soluciones aceptables para los orbitales $3p$ efectuando los productos $R_{31}\Theta_{11}\Phi_x$ o $R_{31}\Theta_{1-1}\Phi_y$. Estos productos dan orbitales idénticos al descrito exceptuando la orientación.

n	ℓ	m_ℓ	<i>Función</i>
1	0	0	$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (\Psi_{1s})$
2	0	0	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (\Psi_{2s})$
2	1	0	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \quad (\Psi_{2p_z})$
2	1	+1	$\Psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \text{sen}\theta \cos \phi \quad (\Psi_{2p_x})$
2	1	-1	$\Psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \text{sen}\theta \text{sen}\phi \quad (\Psi_{2p_y})$
3	0	0	$\Psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\left(\frac{r}{a_0}\right) + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right) e^{-r/3a_0} \quad (\Psi_{3s})$

Figura 2 - 4. Funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno.

En la tabla de la Figura 2 - 4 se dan las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno para algunos valores de n

La solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides muestra que hay tres números cuánticos orbitales, n , ℓ y m_ℓ que están vinculados entre sí. Se ha introducido una notación especial para designar a esos números cuánticos y a los orbitales a los cuales corresponden.

Primero se indica el número cuántico principal n seguido por una letra que indica el número cuántico ℓ . Esas letras son

Letra	s	p	d	f	g	h	i
ℓ	0	1	2	3	4	5	6

De las tres ecuaciones que forman la función de onda sólo la ecuación R tiene explícita la energía. Por lo tanto el cálculo de la energía del electrón en el átomo de hidrógeno depende úni-

camente de la solución de R y no de las soluciones de las ecuaciones Θ y Φ . En otras palabras, la energía depende sólo del número cuántico principal n (que proviene de la ecuación R) y no de ℓ o de m_ℓ . Esto sólo ocurre en el caso del átomo de hidrógeno y en los átomos hidrogenoides.

Las energías se pueden obtener sustituyendo las diversas soluciones para R mencionadas en la tabla de la Figura 2 - 3. Al hacer esto, las energías permitidas se obtienen mediante la expresión:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (2 - 31)$$

Esta es exactamente la misma expresión que se obtiene según la teoría de Bohr. El radio de Bohr a_0 viene dado por

$$a_0 = 1^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5,292 \times 10^{-11} m \quad (2 - 32)$$

Reemplazando este valor en la (2 - 31) se encuentra que para $n=1$ $E_{n=1} = -13,60 eV$ que corresponde con el valor experimental de la energía de ionización del hidrógeno.

Para $n=2$, ℓ puede tomar valores 0 y 1. Como la energía viene dada únicamente por el valor de n los orbitales dados por las funciones de onda Ψ_{200} , Ψ_{211} , Ψ_{210} y Ψ_{21-1} tendrán la misma energía, es decir para el hidrógeno y los átomos hidrogenoides E_2 presenta una cuádruple degeneración.

Problema:

18. Calcular las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen. Calcular el límite de las series y la línea de menor longitud de onda para cada serie.

Solución:

A partir de

$$\Delta E = h\nu_{nk} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

y recordando que $v=c/\lambda$

$$\frac{hc}{\lambda_{nk}} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Despejando λ_{nk} y sustituyendo los valores de E_1 , h y c

$$\begin{aligned} \lambda_{nk} &= \frac{6,626 \times 10^{-34} J.s. \times 2,998 \times 10^8 m.s^{-1}}{2,1784 \times 10^{-18} J \left(1/n^2 - 1/k^2 \right)} \\ &= 9,1190 \times 10^{-8} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right) m \end{aligned}$$

Para la serie de Lyman, $n=1$ sustituyendo k en la ecuación anterior por 2, 3, 4 e ∞

$$k=2 \quad \lambda_{12} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 2^2}{2^2 - 1^2} = 1,2159 \times 10^{-7} m$$

$$k=3 \quad \lambda_{13} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 3^2}{3^2 - 1^2} = 1,0259 \times 10^{-7} m$$

$$k=4 \quad \lambda_{14} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 4^2}{4^2 - 1^2} = 9,7269 \times 10^{-8} m$$

Para $k=\infty$ y cualquier valor finito de n

$$\lambda_{n\infty} = 9,1190 \times 10^{-8} m \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right)$$

Dividiendo numerador y denominador por k^2

$$\begin{aligned} \lambda_{n\infty} &= 9,1190 \times 10^{-8} m \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{n^2}{1 - n^2/k^2} \right) \\ &= 9,1190 \times 10^{-8} m \times n^2 \end{aligned}$$

Para $n = 1$

$$\lambda_{1\infty} = 9,1190 \times 10^{-8} m$$

Se deja al lector la tarea de los cálculos para la serie de Balmer ($n = 2$ y $k = 3, 4, 5, \dots, \infty$)

y la serie de Paschen ($n = 3$ y $k = 4, 5, 6, \dots, \infty$)

2 - 6. Recapitulación sobre el átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno está formado por dos partículas un núcleo que contiene un protón y un electrón. Para describir el estado mecánico de este sistema se necesitan seis coordenadas y seis momentos lineales, tres para cada partícula. Las seis coordenadas de este tipo pueden transformarse siempre en tres coordenadas del centro de masa y tres coordenadas internas. Una vez realizado esto, la ecuación de Schrödinger se separa en dos ecuaciones independientes, la primera de las cuales incluye las coordenadas del centro de masa y la energía de traslación del átomo como un todo. La parte traslacional tiene sólo interés cuando se quiere interpretar ciertas propiedades macroscópicas como la presión, la temperatura y la densidad de un sistema en función de sus propiedades corpusculares (teoría cinética de gases, termodinámica estadística, etc.). La segunda ecuación incluye las coordenadas internas del átomo y la energía interna. Son esta energía y esta parte de la descripción la que nos interesa. Nos referiremos a esta energía como a la energía del átomo.

Las coordenadas internas son las coordenadas polares esféricas, r , θ y ϕ (en la Figura 1 - 11 se indica su relación con las coordenadas cartesianas). El núcleo está en el origen de las coordenadas esféricas, r es la distancia entre el núcleo y el electrón, θ es el ángulo entre el eje z y el radio vector que une al núcleo con el electrón y ϕ es el ángulo entre el eje $+x$ y la proyección del radio vector sobre el plano xy . La energía potencial re-

sultante de la atracción eléctrica de las cargas $+e$ del núcleo y $-e$ del electrón, es $-Ze/4\pi\epsilon_0 r$ (en donde Z es el número atómico, en este caso 1).

La ecuación de Schrödinger puede resolverse transformando la función de onda Ψ , que es una función de r , θ y ϕ , como el producto de tres funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$ independientes. Las funciones de onda que resultan al resolver estas ecuaciones describen estados del átomo de hidrógeno.

Para que las soluciones de la ecuación de Schrödinger tengan sentido físico, deben introducirse ciertos números enteros llamados números cuánticos. Al igual que en el caso de una partícula en una caja, estos enteros aparecen debido a las restricciones que se asignan al sistema. Por ejemplo, si la *densidad de probabilidad* $|\Psi|^2$ debe tener un valor único en cada punto del espacio, la descripción de Ψ deberá tener el mismo valor para $\phi = 2\pi$ y para $\phi = 0$, ya que estos valores de ϕ corresponden al mismo conjunto de puntos en el espacio. Esta restricción junto con la forma de la ecuación exige que la dependencia de Ψ respecto a ϕ sea de la forma $e^{im_\ell\phi}$ o $e^{-im_\ell\phi}$ donde m_ℓ es un número entero. La exigencia de que la densidad probabilística sea finita en cualquier parte, implica la introducción de otros dos enteros n y ℓ que anulan la posibilidad de obtener una "probabilidad infinita" de encontrar al electrón en cualquier parte del espacio.

La descripción final, $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ es una función de r , θ y ϕ y de los números cuánticos n , ℓ y m_ℓ . Como $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ depende de los enteros mediante una relación única, los enteros, por sí mismos, constituyen una descripción abreviada y conveniente del sistema. Conociendo los enteros podemos establecer $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ mediante una tabla como la de la Figura 2 - 4, si la necesitamos. En la mayoría de los casos se utilizan sólo los números cuánticos para describir el sistema en el entendimiento que las funciones de onda resultantes de los mismos están tabuladas.

2 - 7. Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno

El número cuántico principal

El entero n describe la energía del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = -\left(\frac{1}{2n^2} \right) E_h \quad (2-33)$$

con los valores permitidos $n = 1, 2, 3, \dots$. En la ecuación (2-33) a_0 es el radio de Bohr y E_h es la energía de Hartree definida por $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{ J}$. Si bien las energías dadas por la (2-33) son las mismas que las dadas por los cálculos iniciales de Bohr, en el modelo de Schrödinger n tiene un significado diferente. Para Bohr n era una medida del momento angular del sistema.

La energía del átomo de hidrógeno está cuantizada. La energía permisible más baja corresponde cuando $n = 1$ y será

$$E_0 = -\frac{1}{2} E_h = -2,17872 \times 10^{-18} \text{ J} \equiv -13,598 \text{ e.V}$$

Los valores permitidos serán

$$-\frac{1}{2} E_h, \quad -\frac{1}{8} E_h, \quad -\frac{1}{18} E_h, \quad -\frac{1}{32} E_h, \dots$$

y las posibles transiciones se muestran en la Figura 2 - 5.

Al realizar una transición de un estado energético alto a uno bajo, el átomo emite un cuanto de luz cuya energía está determinada por $h\nu = \Delta E$, donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados. El espectro del átomo, consta, por lo tanto, de un conjunto de series de líneas cuyas frecuencias corresponden a los valores posibles de las diferencias de energía (representadas en la Fi-

gura 2 - 5 por las longitudes de las flechas). Sobre la base de la ecuación (2-33) la forma general e la diferencia de energías entre dos estados es

$$\Delta E = h\nu_{nk} = \frac{1}{2} E_h \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (2-34)$$

que es equivalente a la fórmula encontrada por Rydberg en 1892 para las frecuencias de las líneas del espectro de emisión del hidrógeno

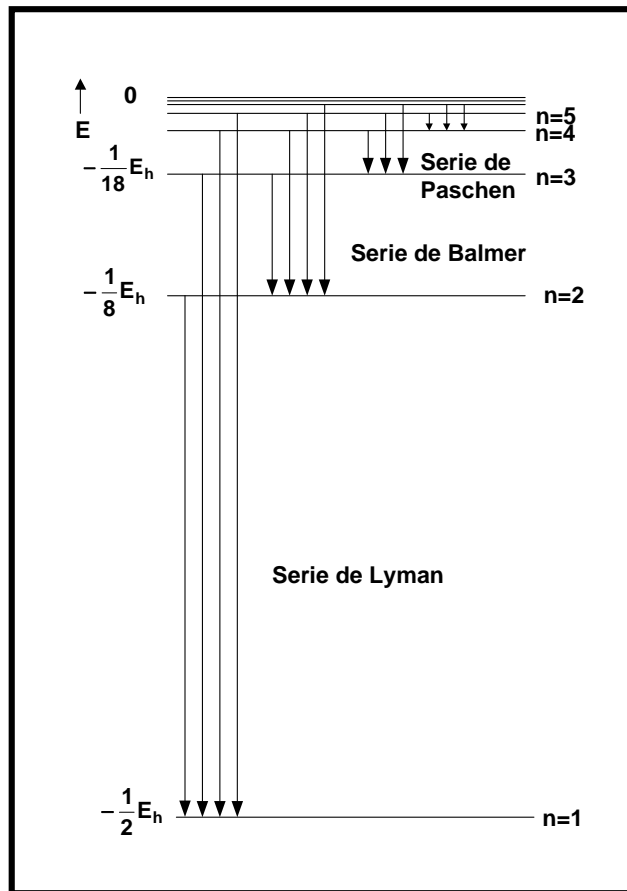


Figura 2 - 5. Niveles de energía permitidos en el átomo de hidrógeno

El número cuántico azimutal

El número cuántico ℓ describe el momento angular total del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad (2 - 35)$$

y tiene valores permitidos entre 0 y $n - 1$. L^2 es el cuadrado del momento angular total. Según el valor de ℓ el orbital se designa con s, p, d, f, \dots

Cuando se verifica la transición de un estado a otro tanto en la emisión como en la absorción de radiación existe una restricción sobre ℓ llamada *regla de selección*: El valor de ℓ debe cambiar en ± 1 . Así si un átomo de hidrógeno en el estado fundamental $1s$ absorbe radiación para pasar al nivel $n = 2$ debe alcanzar finalmente el estado $2p$. Cualquier otra transición entre los niveles 1 y 2 es impedida por la regla de selección.

Aunque se conoce la magnitud del momento angular total por la ecuación (2 - 35) no se conoce su signo. Como la orientación del vector momento angular es indefinida, la orientación de la órbita está también indefinida.

Mientras que en el modelo de Bohr el momento angular estaba dado por

$$L^2 = n^2\hbar^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Es decir, tenía un valor siempre distinto de cero, en la concepción cuántica el momento angular vale cero para todos los estados en los que $\ell = 0$, es decir en los orbitales s . La ausencia del momento angular en los estados s hace imposible imaginar cómo se mueve el electrón en este estado según la concepción orbital clásica.

El número cuántico magnético

El entero m_ℓ describe la componente según el eje z del momento angular (L_z) mediante la ecuación

$$L_z = m_\ell \hbar \quad (2 - 36)$$

con $2\ell + 1$ valores para cada valor de ℓ .

Para la absorción o emisión de un cuanto de luz, las reglas de selección exigen que $\Delta m_\ell = 0$ o que $\Delta m_\ell = \pm 1$

Problemas:

19. Considere la función de onda radial $2s$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

Demuestre que su amplitud tiene dos extremos y calcúlelos.

Solución:

Haciendo

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = A \quad \text{y} \quad \frac{Zr}{a_0} = \rho$$

$$R_{2,0} = A(2 - \rho)e^{-\rho/2}$$

$$\frac{dR}{dr} = \frac{Z}{a_0} A \frac{dR}{d\rho} = \frac{Z}{a_0} A \left(-1 - 1 + \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$$

que se hace 0 cuando $\rho = 4$. Por lo tanto, la función de onda tiene un extremo cuando $r = 4a_0/Z$. Para este valor de ρ , $2 - \rho < 0$, esto es, $\Psi < 0$ y el extremo es un mínimo. De una manera más formal; para $\rho = 4$, $d^2\Psi/d\rho^2 > 0$.

El segundo extremo se encuentra para $r = 0$. En rigor no es un mínimo, sino un máximo físico. (Para comprobarlo basta sustituir $\rho = 0$ en $R_{2,0}$.)

20. A partir de la ecuación radial

$$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

ubique los nodos radiales en el orbital 3s del átomo de hidrógeno

Solución:

Haciendo

$$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = A \quad \text{y} \quad \frac{Zr}{a_0} = \rho$$

$$R_{30} = A \left(6 - 4\rho + \frac{4}{9}\rho^2 \right) e^{-\rho/3}$$

Los nodos se verificarán cuando $R_{30} = 0$ esto es cuando

$$6 - 4\rho + \frac{4}{9}\rho^2 = 0$$

Esto se verifica cuando $\rho = 1,902$ y $\rho = 7,098$. Para el hidrógeno $Z = 1$ y $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$. Por lo tanto, siendo $r = \rho a_0 / Z$, los nodos estarán para $r = 1,006 \times 10^{-10} \text{ m}$ y $3,755 \times 10^{-10} \text{ m}$

2 - 8. Representación espacial de los orbitales

Como la función de onda Ψ es función de tres variables, se requeriría un espacio tetradimensional para su representación espacial. Existe además el problema de representar Ψ debido a que puede tomar valores complejos. Es por ello que se recurre a representar alguna de sus funciones constitutivas, ya que cada una de ellas es función de una sola variable. Por ejemplo se representa $R(r)$ en función de r para el orbital 1s. De la tabla de la Figura 2 -3 se encuentra que

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

con $Z = 1$, obteniéndose un gráfico como el de la Figura 2 - 6

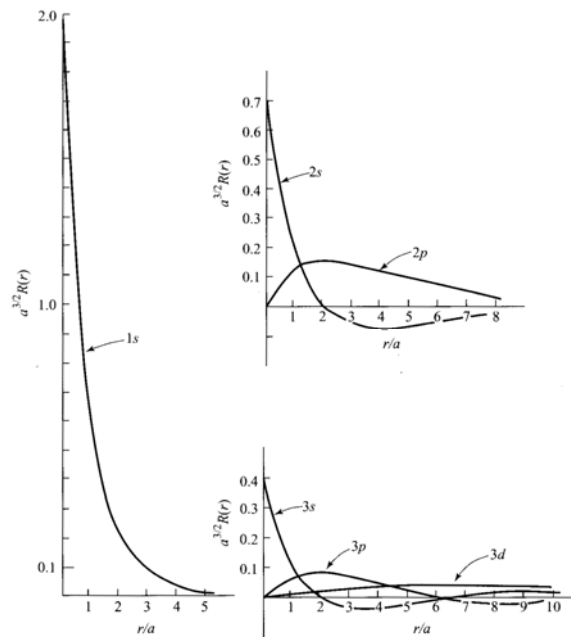


Figura 2 - 6 Representación de $a_0^{3/2}R(r)$ en función de r/a_0 para distintos valores de n .

La apariencia tridimensional de un orbital puede ser expresada de diversas maneras. Una de ellas consiste en denotar la probabilidad de encontrar a un electrón en una región del espacio mediante la densidad del sombreado. (Fig. 2 - 7 a y b).

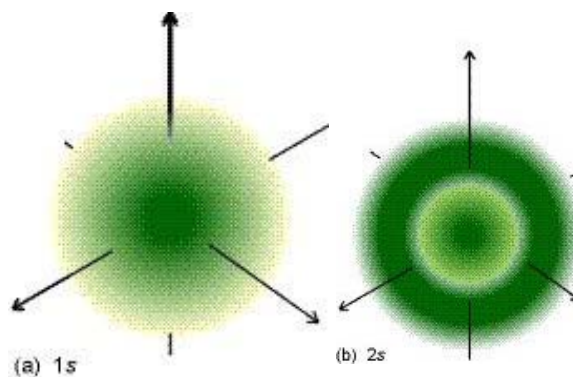


Figura 2 - 7. (a) Representación del orbital 1s, (b) de un orbital 2s. Las zonas donde la densidad es mayor representan la mayor probabilidad de encontrar al electrón.

Un procedimiento general más simple, pero adecuado, consiste en dibujar la superficie límite, superficie de probabilidad constante dentro de la cual hay una proporción especificada de la densidad de probabilidad (generalmente 0,90 - 0,95)

Para indicar la forma real de los orbitales, también se suele indicar el signo de la función de onda oscureciendo la parte positiva de la superficie límite o agregando signos + y - a los lóbulos relevantes de los orbitales.

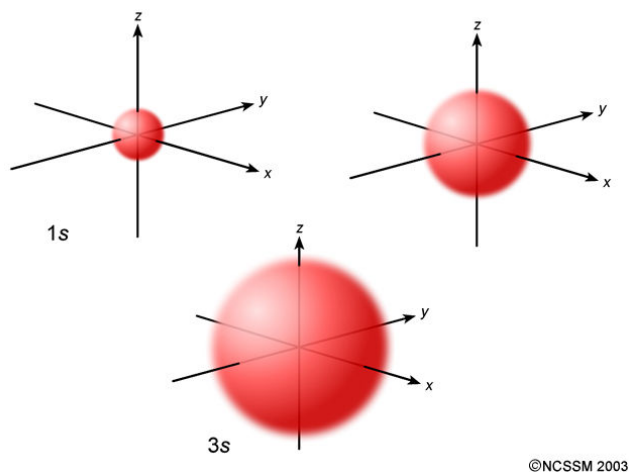


Figura 2 – 8. Representación tridimensional de los orbitales *s*. La superficie del contorno encierra el volumen espacial donde la probabilidad de encontrar al electrón es 0,90 – 0,95.

Las superficies límites de la Figura 2 - 8 muestran que los orbitales *s* tienen simetría esférica ya que Ψ_{00} es independiente de θ y de ϕ .

Los tres orbitales *p* con el mismo valor de *n* corresponden a los tres valores que pueden tomar m_l , 0 y ± 1 . El orbital con $m_l = 0$ es real y la componente del momento angular según el eje *z* vale 0; se lo llama *orbital p_z*. Los otros dos orbitales, llamados *p_x* y *p_y* son funciones complejas y tienen su amplitud máxima en el plano *x - y*. En la Figura 2 – 9, se muestra la representación tridimensional de los orbitales 2*p*.

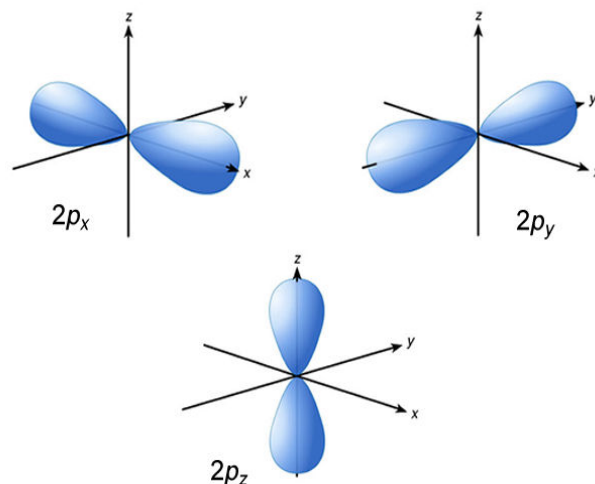


Figura 2 – 9. Representación tridimensional de los orbitales 2*p*.

Para un dado valor de *n* hay 5 orbitales *d* posibles. En la Figura 2 – 10 se representan los contornos de los 5 orbitales *d*.

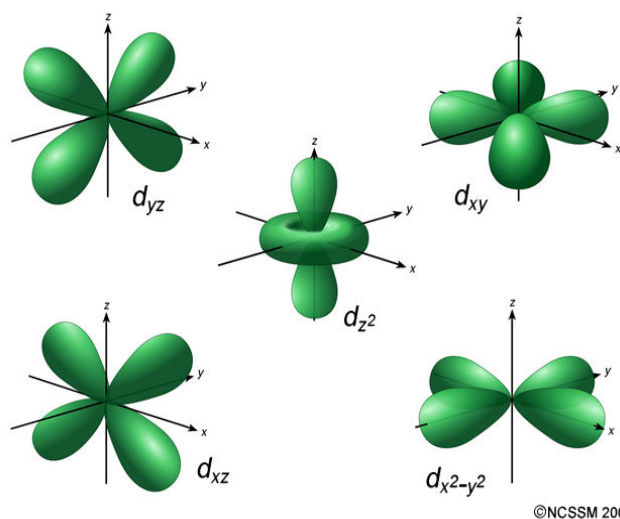


Figura 2 – 10. Representación tridimensional de los orbitales *d*.

2 - 9. Valores medios en Mecánica Cuántica

Así como Bohr enunció el principio de correspondencia, según el cual en el límite de frecuencias muy bajas de radiación (o sea a valores grandes de n) los resultados obtenidos por la Mecánica Cuántica deben concordar cuantitativamente con los que se obtienen sobre la base de la Mecánica Clásica, Paul Ehrenfest enunció, en 1927, un teorema que establece cómo varía el valor medio de un observable dado $\langle A \rangle$ con el tiempo, con el conmutador entre el hamiltoniano del sistema y el operador hermítico asociado al observable

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Si la variable A es independiente del tiempo

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Gracias a este teorema, se recupera la Física newtoniana ya que los valores medios temporales de las distintas variables dinámicas obtenidas mediante cálculos mecánico-cuánticos son los mismos que los obtenidos mediante la Mecánica Clásica. Así, por ejemplo se encuentra que

$$\langle \mathbf{F} \rangle = m \frac{d}{dt^2} \langle \mathbf{x} \rangle$$

Por lo tanto, la conclusión del Teorema de Ehrenfest se puede expresar:

Cuando en Mecánica Cuántica se calculan los valores medios temporales de cualquier magnitud dinámica se obtienen los mismos resultados que con la Mecánica Clásica.

Dicho de otra manera, si el lugar de obtener valores instantáneos se desean encontrar valores medios son válidas las leyes de la Mecánica Clásica.

2 - 10. Funciones de distribución

Hemos visto que la probabilidad de que un electrón se encuentre en un elemento de volumen $d\tau$ está dada por $\Psi\Psi^*d\tau$ o $\Psi^2 d\tau$ si la función de onda es real. Si se divide por $d\tau$ el resultado es la *probabilidad por unidad de volumen* o *densidad de probabilidad*. De la tabla de la figura 2 - 4 y del valor de $d\tau$ para un casquete esférico de radio r y espesor dr , la probabilidad de que el electrón $1s$ se encuentre en ese volumen elemental es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

y la densidad de probabilidad correspondiente (que ahora es por unidad de distancia radial r) se obtiene dividiendo por dr y es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2$$

Esta función recibe el nombre de función de distribución radial y en la Figura 2 - 11 se muestra una gráfica de ella contra r . La curva atraviesa por un máximo cuando $r = a_0 = 5,29 \times 10^{-11} m$ y, por lo tanto esta es la distancia *más probable* entre el núcleo y el electrón. Según la teoría de Bohr el electrón en el estado basal ($1s$) del átomo de hidrógeno se desplaza en una *órbita precisa* de radio a_0 mientras que en Mecánica Cuántica a_0 es tan sólo *la distancia más probable* ya que el electrón se puede encontrar a otras distancias del núcleo.

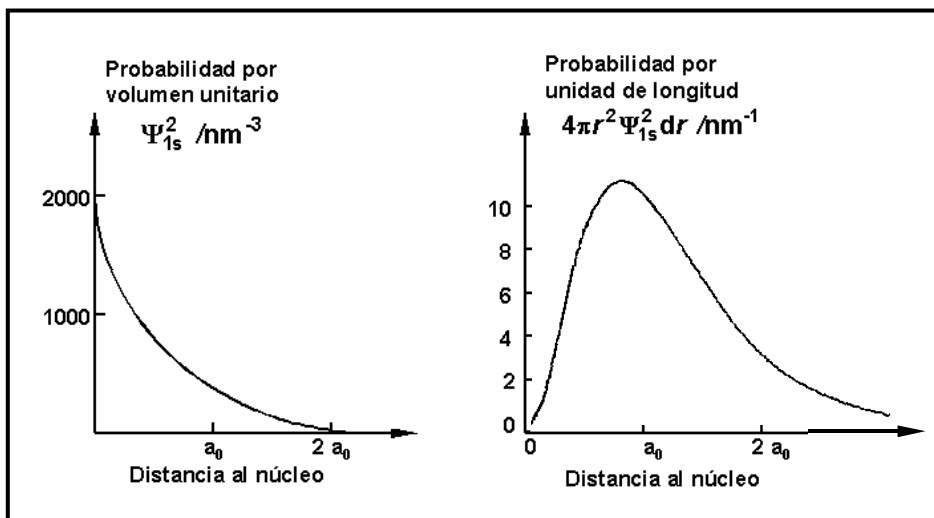


Figura 2 - 11. Probabilidades en función de la distancia al núcleo

Problemas:

21. Calcular a qué valor del radio la probabilidad de encontrar al electrón de un átomo de hidrógeno cae al 50% de su valor máximo sabiendo que

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

es

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

El valor máximo de la probabilidad se dará cuando $r = 0$ y Ψ_{1s}^2 tendrá el 50% del valor máximo cuando

$$e^{-2r/a_0} = 0,50$$

Solución:

La probabilidad de que el electrón 1s se encuentre en ese volumen elemental es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

Esto implica que

y la densidad de probabilidad correspondiente (que ahora es por unidad de distancia radial r) se obtiene dividiendo por dr y es

$$r = -\frac{1}{2} a_0 \ln 0,50 = 0,347 a_0$$

$$= 0,183 \times 10^{-10} m$$

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2$$

Siendo

22. Cuál es el momento angular orbital de un electrón en los orbitales: a) 1s b) 3s c) 3d

Solución:

Recordamos que la magnitud del momento angular estará dada por $[\ell(\ell+1)]^{1/2}\hbar$ y dado que los orbitales “s” se caracterizan por tener un número cuántico azimutal cero y los orbitales “d” tienen número cuántico azimutal 2, resulta

$$\text{a) } 1s \Rightarrow \ell = 0 \therefore |L| = 0$$

$$\text{b) } 2s \Rightarrow \ell = 0 \therefore |L| = 0$$

$$\text{c) } 3d \Rightarrow \ell = 2 \therefore |L| = 2(2+1)^{1/2} \hbar$$

23. Cuáles de las siguientes transiciones son permitidas en el espectro de emisión normal de un átomo a) $2s \rightarrow 1s$ b) $2p \rightarrow 1s$ c) $3d \rightarrow 2p$

Solución:

La llamada “regla de selección” establece que para cualquier Δn entero el número cuántico azimutal debe variar en ± 1 . Por lo tanto

$$\text{a) } 2s \rightarrow 1s \quad \textit{prohibida}$$

$$\text{b) } 2p \rightarrow 1s \quad \textit{permitida}$$

$$\text{c) } 3d \rightarrow 2p \quad \textit{permitida}$$

24. Usando los valores tabulados de Ψ_{1s} y Ψ_{2s} demostrar, por integración, que los orbitales $1s$ y $2s$ del átomo de hidrógeno son ortogonales.

Solución:

Si dos orbitales Ψ_n y Ψ_k son ortogonales la integral de su producto es cero

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad k \neq n$$

En el caso del átomo de hidrógeno las funciones de onda de los orbitales $1s$ y $2s$ son

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

Siendo ambas funciones reales y distintas, bastará demostrar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{1s} \Psi_{2s} d\tau = 0$$

El elemento de volumen $d\tau$ expresado en coordenadas polares es $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 4\pi r^2 dr$

Reemplazando por las respectivas funciones de onda

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} 4\pi r^2 dr \\ = \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} e^{-r/a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} r^2 dr \\ = \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-3r/2a_0} r^2 dr \\ = \frac{2}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} r^2 e^{-3r/2a_0} dr - \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} r^3 e^{-3r/2a_0} dr \end{aligned}$$

De la tabla de integrales se tiene que

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad n > -1; \quad q > 0$$

Por lo tanto

$$\int_0^\infty \Psi_{1s} \Psi_{2s} d\tau = \frac{2}{a_0^3 \sqrt{2}} \frac{8a_0^3 2!}{27} - \frac{1}{a_0^4 \sqrt{2}} \frac{16a_0^4 3!}{81}$$

$$= \frac{32}{27\sqrt{2}} - \frac{96}{81\sqrt{2}} = 0$$

2 – 11. Problemas propuestos:

2.1. Calcule las masas reducidas de los átomos de hidrógeno y deuterio empleando las siguientes masas para las partículas:

electrón; $9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$

protón: $1,6727 \times 10^{-27} \text{ kg}$

núcleo de deuterio $3,3434 \times 10^{-27} \text{ kg}$

a) Explique cualitativamente qué efecto tendrán las distintas masas reducidas sobre los radios de Bohr y, por lo tanto, sobre las posiciones de las líneas en los espectros atómicos

b) El espectro de línea de Balmer tiene una línea a la longitud de onda de $656,47 \text{ nm}$. Deduzca la longitud de onda de la línea correspondiente en el espectro del deuterio.

2.2. Calcule la longitud de onda y la energía correspondiente a la transición de $n = 4$ a $n = 5$ en el átomo de hidrógeno.

2.3. Calcule, en joule y unidades atómicas, la energía potencial del electrón del átomo de hidrógeno cuando está en el nivel energético correspondiente a $n = 2$.

2.4. Determine la probabilidad de que el electrón del átomo de hidrógeno en su estado fundamental se encuentre a una distancia del núcleo inferior a a_0

2.5. Demuestre que para el estado fundamental de un átomo hidrogenoide $\langle r \rangle = 3a/2Z$

2.6. En qué parte del átomo de hidrógeno, en su estado fundamental, es máxima la densidad de probabilidad.

2.7. Determinar la probabilidad de encontrar de encontrar al electrón en el estado fundamental de un átomo de hidrógeno a una distancia del núcleo superior a $2a$.

2.8. Determine la probabilidad de encontrar al electrón en la región clásicamente prohibida para el electrón del átomo de hidrógeno en su estado fundamental.

2.9. Para qué estados del átomo de hidrógeno Ψ es distinto de cero en el núcleo.

2.10. Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno: (a) Determine $\langle V \rangle$; (b) Aceptando que $\langle V \rangle + \langle T \rangle = E$, calcule el valor de $\langle T \rangle / \langle V \rangle$; (c) utilice $\langle T \rangle$ para calcular la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ del electrón; calcule también la relación $\langle v^2 \rangle^{1/2} / c$ donde c es la velocidad de la luz.

APÉNDICE A

La energía en el átomo de hidrógeno

La ecuación radial para el átomo de hidrógeno es

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell+1) \quad (\text{A - 1})$$

que se puede escribir, multiplicando ambos miembros por R/r^2 , recordando que $8\pi^2/h^2$ es \hbar^2 e igualando a cero

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{A - 2})$$

Agrupamos las constantes de la siguiente forma

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad \frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2 4\pi\epsilon_0} = \beta$$

de modo que la ecuación (A - 2) queda

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\beta\alpha}{r} - \alpha^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R \quad (\text{A - 3})$$

e introduciendo una nueva variable independiente

$$\rho = 2\alpha r$$

podemos reemplazar $R(r)$ por $T(\rho)$ con lo que la (A - 3) se transforma en

$$\frac{d^2T}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dT}{d\rho} - \left[\frac{1}{4} - \frac{\beta}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] T = 0 \quad (\text{A - 4})$$

Para hallar la solución asintótica, expresamos la ecuación para cuando $\rho \rightarrow \infty$

$$\frac{d^2T}{d\rho^2} - \frac{1}{4} T = 0$$

que es una ecuación diferencial del tipo

$$\frac{d^2y}{dx^2} - b^2 y = 0$$

cuya solución general es del tipo

$$y = c_1 e^{ibx} + c_2 e^{-ibx}$$

En nuestro caso, $y = T$, $x = \rho$ y $b = 1/2$

$$T(\rho) = c_1 e^{\rho/2} + c_2 e^{-\rho/2} \quad (\text{A - 5})$$

(Omitimos i en los exponentes pues siendo $\rho = 2\alpha r$, i está implícita ya que $\alpha = (-2\mu E/\hbar^2)^{1/2}$)

Debemos hacer las siguientes consideraciones:

La energía podría tomar valores negativos o positivos. Si $E \geq 0$ la cantidad $(2\mu E)^{1/2}$ sería positiva y, por lo tanto, el factor que multiplica a r sería imaginario. Desde el punto de vista físico, esto implica que el electrón no está interactuando con el núcleo, es decir, el átomo está ionizado. Al no existir interacción, no hay restricciones al movimiento y cada una de las partículas se comporta como partícula libre. Para una partícula libre están permitidas todas las energías no negativas. Las funciones propias cuyos autovalores de energía son positivos se denominan *funciones propias del continuo*.

En el caso en que $E < 0$, los exponentes de (5) son reales. Como la función de onda $R(r)$ debe ser finita aún cuando r sea infinito, debemos desechar

el término con exponente positivo, con lo que nos queda

$$T(\rho) = c_1 e^{-\rho/2} \quad (\text{A - 6})$$

Para encontrar la solución no asintótica, expresamos $T(\rho)$ como el producto de la solución asintótica y una serie infinita $G(\rho)$ de potencias de ρ .

$$G(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

$$T(\rho) = c_1 e^{-\rho/2} G(\rho)$$

Haciendo $c_1 a_k = b_k$

$$T(\rho) = e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{\infty} b_k \rho^k \quad (\text{A - 7})$$

La serie $G(\rho)$ debe elegirse de modo tal que la función $T(\rho)$ — y, por lo tanto $R(r)$ — sea de buen comportamiento. Para ello se debe cumplir que

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{G(\rho)}{e^{-\rho/2}} = 0$$

La derivada primera de $T(\rho)$ respecto de ρ es

$$T' = e^{-\rho/2} G' - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G$$

La derivada segunda es

$$T'' = e^{-\rho/2} G'' - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G' + \frac{1}{4} e^{-\rho/2} G - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G'$$

Reemplazando T , T' y T'' en la ecuación (A - 4) y multiplicando ambos miembros por $\rho^2/e^{-\rho/2}$

$$\rho^2 \frac{d^2 G}{d\rho^2} + \rho(2-\rho) \frac{dG}{d\rho} + [(\beta-1)\rho - \ell(\ell+1)]G = 0 \quad (\text{A - 8})$$

Como esta ecuación debe ser válida para todos los valores de ρ debe ser válida para $\rho = 0$. En este caso, la (A - 8) se convierte en

$$\ell(\ell+1)G(0) = 0 \quad (\text{A - 9})$$

donde si $\ell \neq 0$, necesariamente $G(0) = 0$. Este comportamiento sugiere que $G(\rho)$ debe ser una expresión del tipo

$$G(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

en la cual $s > 0$ para $\ell \neq 0$ y $a_0 \neq 0$. Resulta conveniente introducir la definición

$$L(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (\text{A - 10})$$

De modo que $G(\rho)$ puede escribirse

$$G(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (\text{A - 11})$$

Las derivadas primera y segunda son

$$G'(\rho) = s\rho^{s-1}L(\rho) + \rho^s L'(\rho)$$

$$G''(\rho) = s(s-1)\rho^{s-2}L(\rho) + 2s\rho^{s-1}L'(\rho) + \rho^s L''(\rho)$$

Reemplazando G'' , G' y G en la ecuación (A - 8) y combinando los términos que tienen las mismas potencias de ρ

$$(L'' - L')\rho^{s+2} + [2sL' + 2L' - sL + (\beta-1)L]\rho^{s+1} + [s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)]L\rho^s = 0 \quad (\text{A - 12})$$

Esta relación puede ser válida en el intervalo $0 \leq \rho \leq \infty$ si y solo si el coeficiente de cada potencia de ρ es igual a cero. En consecuencia, para ρ^s

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) \times (a_0 + a_1\rho + a_1\rho^2 + \dots) = 0$$

Pero como hemos elegido $a_0 \neq 0$, es necesario que

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) = 0 \quad (\text{A - 13})$$

Esta es una ecuación de segundo grado con una incógnita, s , cuyas raíces son

$$s = \ell \quad \text{y} \quad s = -\ell - 1 \quad (\text{A - 14})$$

Estas raíces corresponden a dos soluciones linealmente independientes de la ecuación diferencial. Debemos verificar si hacen que la función de onda sea de buen comportamiento. Como para $\ell = 1$, $s = 0$, sólo la primera raíz satisface que $s > 0$ para $\ell \neq 0$ y esto nos lleva a que $G(0) = 0$ para $\ell \neq 0$. De esta manera, la serie de potencias $G(\rho)$ es

$$G(\rho) = \rho^\ell \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (\text{A - 15})$$

Como

$$L = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

$$L' = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1}$$

$$L'' = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) a_j \rho^{j-2}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (A - 12), haciendo $\ell = s$ y dividiendo por $\rho^{\ell+1}$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j-1)a_j \rho^{j-1} + 2(\ell+1)j a_j \rho^{j-1} - j a_j \rho^j + (\beta - \ell - 1 - j)a_j \rho^j] = 0 \quad (\text{A - 16})$$

Esta ecuación se satisface si y solo si el coeficiente de cada potencia de ρ es nulo. Los términos siguientes a

$$j(j-1)a_j \rho^{j-1} + 2(\ell+1)j a_j \rho^{j-1}$$

son

$$(j+1)j a_{j+1} \rho^j + 2(\ell+1)(j+1)a_{j+1} \rho^j$$

Por lo tanto, el coeficiente de ρ^j es

$$(j+1)j a_{j+1} + 2(\ell+1)(j+1)a_{j+1} - j a_j + (\beta - \ell - 1 - j)a_j$$

y se debe cumplir

$$(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} + (\beta - \ell - 1 - j)a_j = 0$$

(A - 17)

A partir de la (A - 17) obtenemos la fórmula de la recurrencia

$$a_{j+1} = \frac{\ell + j + 1 - \beta}{(j+1)(j+2\ell+2)} a_j \quad (\text{A - 18})$$

El valor límite cuando $j \rightarrow \infty$ es

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{a_{j+1}}{a_j} = \frac{1}{j} \quad (\text{A - 19})$$

La expansión de e^ρ es

$$e^\rho = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\rho^j}{j!} = \sum_{j=1}^{\infty} b_j \rho^j$$

para la cual

$$\frac{b_j}{b_{j+1}} = j + 1 \quad (\text{A - 20}) \quad \beta^2 = \frac{\mu^2 Z^2}{\alpha^2 \hbar^4} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

Esto muestra que $G(\rho)$ aumenta con ρ tanto y como lo hace $\rho^\ell e^\rho$ y

$$T(\rho) = G(\rho)e^{-\rho/2} \quad \alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

Se puede hacer aproximadamente igual a

$$T(\rho) \cong \rho e^\rho e^{-\rho/2} = \rho e^{\rho/2} \quad (\text{A - 21}) \quad \beta^2 = -\frac{\mu Z^2}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{E} = n^2$$

$T(\rho)$ se hace, por lo tanto, infinita cuando ρ tiende a infinito y no es cuadráticamente integrable. La única forma de impedir esta “catástrofe infinita” es truncar la serie de manera que tenga un número finito de términos en cuyo caso el factor $e^{-\rho/2}$ asegura que la función de onda se haga cero cuando ρ tiende a infinito. Sea $a_k \rho^k$ el último término no nulo de la serie. Para que todos los términos a_{k+1} , a_{k+2} , ... se anulen, la fracción que multiplica a a_j en la relación de recurrencia (18) debe valer cero para $j = k$

$$\ell + k + 1 - \beta = 0 \quad (\text{A - 22})$$

Siendo ℓ , k y 1 enteros, su suma es un entero que designamos con n

$$\ell + k + 1 = n \quad (\text{A - 23})$$

de modo que

$$n - \beta = 0 \quad \text{o} \quad \beta = n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A - 24})$$

Retomando la definición de β

$$\frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2 4\pi\epsilon_0} = \beta$$

es

y como

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\beta^2 = -\frac{\mu Z^2}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{E} = n^2$$

haciendo

$$\frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} = a_0$$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad (\text{A - 25})$$

fórmula enteramente análoga a la encontrada por Bohr en 1913. En ella $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} m$ es el “radio de Bohr”.

El número entero n se llama *número cuántico principal*. A partir de la definición (23) de n se encuentra para ℓ , que se llama *número cuántico azimutal*

$$\ell = n - k - 1$$

Como $k \geq 0$, ℓ puede tomar valores 0, 1, 2, ..., $n - 1$

La ecuación (25) nos muestra que están permitidos todos los niveles cuánticos dados por n . Los números de onda de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno son

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{Z^2}{2} \cdot \frac{1}{a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$= R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R_H es la constante de Rydberg para el átomo de hidrógeno ($R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$)

Debemos hacer notar que para los estados enlazantes del átomo de hidrógeno la energía la energía dependen solamente de n . Sin embargo, como la función de onda total depende de los tres números cuánticos n , ℓ y m . Los estados con diferentes valores de ℓ o m pero con el mismo valor de n tienen la misma energía y, exceptuando el estado en el cual $n = 1$, existe degeneración de la energía