

LECCIÓN 6: EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.

Objetivos de la Lección

Solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno.

Funciones de distribución de probabilidad.

Unidades atómicas.

Reglas de selección espectroscópicas.

Momento angular orbital y efecto Zeeman.

Experimento de Stern-Gerlach.

El spin electrónico.

Momento angular total.

Apéndice 6.1. Transformación de un problema de dos partículas a dos problemas de una partícula.

Apéndice 6.2. Solución de la ecuación radial del átomo de hidrógeno.

Cuestiones. Problemas

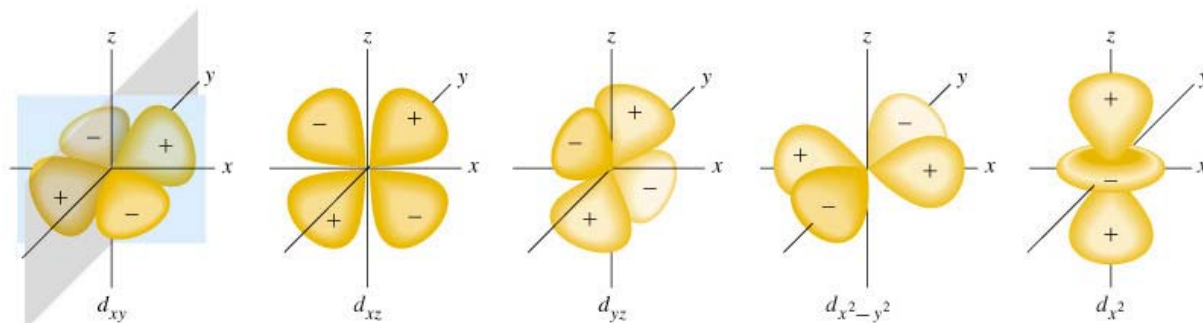
OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

En esta lección, se estudian las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Estas, también son válidas para cualquier átomo hidrogenoideo (He^+ , Li^{2+} , ...). Se proponen diferentes maneras de representar los orbitales atómicos, definiéndose la Función de Distribución Radial, que nos da la probabilidad de encontrar al electrón en función de la distancia.

Se analiza el sistema de unidades atómicas, que permite simplificar las expresiones de los operadores, así como determinados cálculos.

Se enuncian las reglas de selección espectroscópicas para el átomo de hidrógeno, y se comentan las implicaciones que estas tienen en los espectros de absorción y emisión.

Se analiza, mediante un tratamiento semi-clásico, la influencia de campos magnéticos externos sobre la energía de los orbitales (efecto Zeeman) definiéndose el momento angular orbital del electrón. A partir del experimento de Stern-Gerlach, se postula el concepto de spin electrónico, definiéndose su momento angular y el momento angular total del átomo. Este tratamiento nos permite definir el concepto de Término Espectroscópico, a partir del cual es posible construir los auténticos niveles de energía del átomo.



LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.

El átomo de hidrógeno es un sistema formado por dos partículas, un núcleo de masa m_N y carga $+Ze$, donde $Z = 1$, es la carga nuclear, y un electrón de masa m_e y carga $-e$ (ver Figura 6.1).

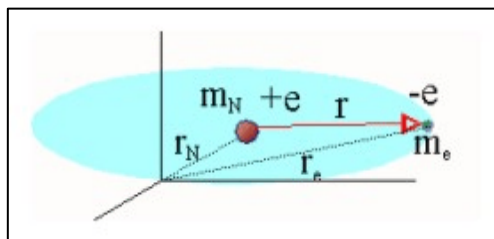


Figura 6.1

En el operador energía de este sistema deben incluirse las energías cinéticas de ambas partículas, así como la energía potencial de interacción entre ellas, dada por la ley de Coulomb.

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (6.1)$$

Al expresar la ley de Coulomb, se ha utilizado el sistema cegesimal (gaussiano) y se ha supuesto que la constante dieléctrica del medio es 1. El problema del átomo de hidrógeno, es un problema de fuerzas centrales. Si llamamos $M = m_N + m_e$ (masa total del átomo) y $\mu = m_N m_e / (m_N + m_e)$ (masa reducida del átomo), es posible escribir el Hamiltoniano completo mediante la relación:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} = H_R + H_r \quad (6.2)$$

Siendo, $R = (r_N m_N + r_e m_e) / M$, la distancia entre el centro de masas del átomo y el centro de coordenadas arbitrario seleccionado, y, $r = r_N - r_e$, la distancia relativa entre núcleo y electrón (ver Figura 6.1 y Apéndice 6.1).

El término $H_R = -\hbar^2 \nabla_R^2 / 2M$, depende solo de la coordenada del centro de masas del átomo, mientras que $H_r = \hbar^2 \nabla_r^2 / 2\mu - Ze^2 / r$, depende de la distancia relativa entre núcleo y electrón, pero no de R . H_R y H_r , son por lo tanto operadores que dependen de coordenadas independientes, lo que permite separar, y resolver por separado los movimientos de las coordenadas internas (r) y externas (R) del sistema.

Las ecuaciones de Schrödinger correspondientes a los operadores H_R y H_r , pueden resolverse independientemente, $H_R \psi_R = E_R \psi_R$, y $H_r \psi_r = E_r \psi_r$, de forma que, como para cualquier sistema independiente, la energía total será la suma de las energías $E = E_R + E_r$, y la función de onda total el producto $\psi = \psi_R \psi_r$. La primera ecuación, $H_R \psi_R = E_R \psi_R$, se analizó anteriormente y sus soluciones son conocidas. En dicha ecuación el operador energía solo tiene un término de energía cinética, por lo que dicha ecuación coincide con la del sistema partícula en una caja de potenciales de paredes infinitas. La segunda ecuación, $H_r \psi_r = E_r \psi_r$, es lo que se conoce como ecuación de Schrödinger

electrónica del átomo de hidrógeno. Con frecuencia, a dicha ecuación, se le denomina simplemente, como ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno, la cual suele escribirse como $H\psi = E\psi$ (sin indicar el subíndice r), siendo $H = -\hbar^2 \nabla_r^2 / 2\mu - Ze^2 / r$. No obstante, no conviene olvidar que este último operador corresponde solo al movimiento de las coordenadas internas del átomo.

En cualquier caso hay que indicar que $m_N \gg m_e$, por lo que $\mu \approx m_e$, lo que implica que no se comete demasiado error si se supone que el núcleo está fijo, y se considera que solo se mueve el electrón a su alrededor. En realidad, la energía cinética del electrón es mucho mayor que la del núcleo. El Hamiltoniano electrónico del átomo de hidrógeno, a cuyo estudio nos centraremos en esta lección, es por lo tanto:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (6.3)$$

el operador ∇^2 , en coordenadas cartesianas, y esféricas puede escribirse como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} = \frac{D - L^2}{r^2 \hbar^2} \quad (6.4)$$

donde L^2 es el operador momento angular al cuadrado, que depende de las coordenadas θ y ϕ y que definimos en la lección anterior

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (6.5)$$

y

$$D = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (6.6)$$

De esta forma el operador H puede escribirse como:

$$H = -\frac{D - L^2}{2\mu r^2} + V \quad (6.7)$$

Siempre que V , dependa solo de r y no de las coordenadas angulares, es posible resolver la ecuación de Schrödinger ($H\psi = E\psi$) mediante el método de separación de variables, suponiendo que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)A(\theta, \phi)$, con esto, la ecuación de Schrödinger puede escribirse como:

$$H\psi = E\psi \Rightarrow L^2\psi = [D + 2\mu r^2(E - V)]\psi \Rightarrow L^2R(r)A(\theta, \phi) = R(r)L^2A(\theta, \phi) = [D + 2\mu r^2(E - V)]R(r)A(\theta, \phi) = A(\theta, \phi)[D + 2\mu r^2(E - V)]R(r) \quad (6.8)$$

Si dividimos por $\psi = R(r)A(\theta, \phi)$, se obtiene

$$\frac{1}{A(\theta, \phi)} L^2 A(\theta, \phi) = \frac{1}{R(r)} [D + 2\mu r^2(E - V)] R(r) = \text{cte} \quad (6.9)$$

Cada término de la anterior igualdad, depende o bien de r , o bien de las coordenadas angulares, e independientemente del valor de dichas coordenadas, ambos son iguales, luego ambos términos deben ser constantes.

Analicemos la primera de estas ecuaciones $L^2 A(\theta, \phi) = \text{cte} A(\theta, \phi)$. Esta ecuación ya la conocemos, las funciones propias del operador L^2 , son los armónicos esféricos $A(\theta, \phi) = Y_\ell^m$, y los valores propios son $\ell(\ell+1)\hbar^2$, es decir $L^2 Y_\ell^m = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_\ell^m$, luego la constante que aparece en la ecuación (6.9) es $\text{cte} = \ell(\ell+1)\hbar^2$. De la relación (6.9) se deduce una segunda ecuación que depende solo de r y que es

$$\left[D + 2\mu r^2 (E - V) - \ell(\ell+1)\hbar^2 \right] R(r) = 0 \quad (6.10)$$

Evidentemente, las soluciones $R(r)$ van a depender del número cuántico ℓ . La solución de esta ecuación se obtiene en el Apéndice 6.2. Las funciones que se obtienen se denominan funciones radiales y tienen la forma, ya normalizadas:

$$R_{n\ell}(r) = - \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \cdot \rho^\ell \cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \cdot e^{-\rho/2} \quad (6.11)$$

donde

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad \text{con} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.529167 \text{ \AA} \quad (6.12)$$

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = \frac{d^{2\ell+1}}{d\rho^{2\ell+1}} \left[e^\rho \frac{d^{n+\ell}}{d\rho^{n+\ell}} (\rho^{n+\ell} e^{-\rho}) \right] \quad \text{con} \quad n(\text{entero}) \geq \ell + 1$$

Las funciones $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$, son los polinomios ortogonales de Laguerre. La función $R_{n\ell}(r)$ depende de dos números cuánticos, n y ℓ , siendo $n = 1, 2, \dots$, y $n \geq \ell + 1$. Las funciones de onda, también conocidas como orbitales atómicos, se construyen mediante $\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$. Como puede apreciarse, existen 3 números cuánticos, uno por cada coordenada, n ha aparecido al introducir la coordenada r .

Los valores propios de H , es decir la energía, vienen dados por

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.13)$$

La energía depende solo de n , sin embargo, ψ depende de tres números cuánticos, se dice que los estados son degenerados en ℓ y m . Para un valor dado de n , ℓ puede tomar los valores $0, 1, \dots, n-1$, y para un valor dado de ℓ , m toma los valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$. La degeneración, dado un valor de n , es por lo tanto n^2 . Cuando se tiene en cuenta el spin, que veremos más adelante, la degeneración es $2n^2$.

Cada función de onda viene especificada por un conjunto de tres números cuánticos (n, ℓ, m) . Sin embargo, es frecuente indicar solo dos. Así, los orbitales atómicos se designan por el valor de $n = 1, 2, \dots$, y el valor de ℓ , para el cual se utiliza una letra, así, para $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$, se usan las letras s, p, d, f, \dots , no indicándose el valor del número cuántico m . Físicamente, el número cuántico n , está relacionado con la energía del sistema, el número cuántico ℓ , con el módulo del vector momento angular, y m con la proyección de dicho vector sobre un eje cualquiera.

FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD

Representar la función de onda, ψ , o su cuadrado, es imposible ya que necesitaríamos un espacio de 4 dimensiones, las 3 coordenadas, a las que tenemos que dar valores, y la función a representar. Por dicha razón solo pueden tenerse visiones parciales de la forma de los orbitales atómicos. Para ello, existen varias posibilidades de representación:

1) La primera es representar por separado la función radial y los armónicos esféricos. La función radial, $R(r)$, nos dará información de cómo varia R con la distancia, para una orientación fija. Por contra, los armónicos esféricos, Y_ℓ^m , nos dan idea de cómo varia el orbital atómico a distancia, r , constante. La forma de los armónicos esféricos se analizó en la lección anterior, por lo que aquí vamos a centrarnos en la función $R(r)$. Las primeras funciones radiales tienen la forma:

$$\begin{aligned}
 R_{1s} &= \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} & R_{2s} &= \frac{1}{a_0^{3/2} \sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0} \\
 R_{2p} &= \frac{1}{a_0^{3/2} \sqrt{6}} \left(\frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0} & R_{3s} &= \frac{2}{9a_0^{3/2} \sqrt{3}} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2} \right) e^{-r/3a_0} \\
 R_{3p} &= \frac{4}{27a_0^{3/2} \sqrt{6}} \left(2 - \frac{r}{3a_0} \right) \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} & R_{3d} &= \frac{4}{a_0^{3/2} 81 \sqrt{30}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0}
 \end{aligned}
 \tag{6.14}$$

En la Figura 6.2, se muestra la representación de algunas de estas funciones. Como puede observarse, todas las funciones R_{ns} , poseen un máximo en $r = 0$. Esto significa que; $R_{ns}^2(r=0) \neq 0$, siendo además máxima la función en este punto. Es decir, según este razonamiento la probabilidad máxima de encontrar al electrón esta sobre el núcleo del átomo, lo cual no tiene sentido físico. Esta aparente paradoja tiene su explicación en el empleo de coordenadas esféricas.

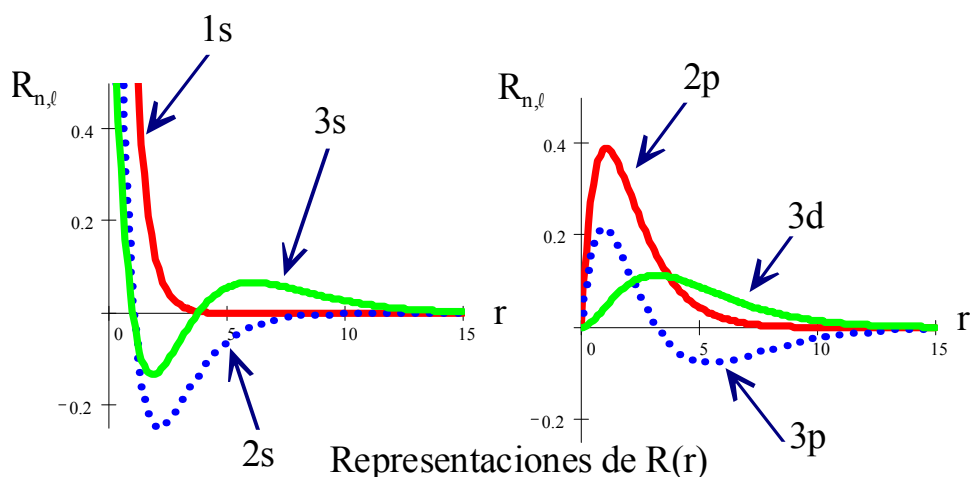


Figura 6.2

En realidad, la probabilidad de encontrar a una partícula, viene dada por la función $R^2 d\tau$. En coordenadas cartesianas, el elemento de volumen, $d\tau$, es el producto de tres infinitésimos, y su valor es independiente del valor absoluto de las coordenadas, $d\tau = dx \times dy \times dz$. En coordenadas esféricas, el

elemento de volumen viene dado por $d\tau = r^2 \sin(\theta) \times dr \times d\theta \times d\phi$ (ver Figura 6.3), por lo que su valor no es independiente de los valores de r y θ , por el contrario, $d\tau$ aumenta a medida que aumenta r . Al no ser constante $d\tau$, debe ser tenida en cuenta al calcular la función probabilidad, es decir; $P = R^2 d\tau = R^2 r^2 \sin(\theta) \times dr \times d\theta \times d\phi$.

Cuando nos interesa la probabilidad en función solo de la distancia r , se puede definir la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier elemento de volumen situado entre dos distancias r y $r+dr$, como el resultado de sumar la probabilidad a lo largo de todas las orientaciones posibles.

$$P = R(r)^2 r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi r^2 R(r)^2 dr \quad (6.15)$$

Se denomina función de distribución radial a:

$$D_{n\ell}(r) = 4\pi r^2 R_{n\ell}(r)^2 \quad (6.16)$$

Esta función representa la probabilidad de encontrar al electrón entre dos esferas separadas un espesor dr , tal como se muestra en la Figura 6.3.

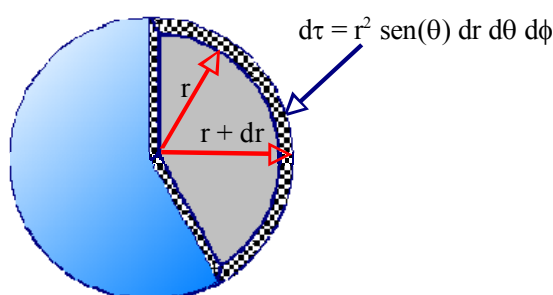


Figura 6.3

En la Figura 6.4, se muestran las representaciones de $D_{n\ell}(r)$, para algunas funciones radiales. En todos los casos aparecen máximos, siendo el número de máximos igual a $n - \ell$. Cuando solo existe un máximo, como sucede en los orbitales 1s, 2p, 3d etc., su posición coincide con la predicha por el modelo de Borh, $r_{Bohr} = n^2 a_0$. En la Figura 6.4, la línea continua vertical (verde) indica la posición media del electrón, la cual puede calcularse a partir de:

$$\bar{r} = \int (R_{n\ell})^* \cdot r \cdot R_{n\ell} \cdot dr = \int r \cdot R_{n\ell}^2 \cdot dr = \frac{a_0}{2} [3n^2 - \ell(\ell + 1)] \quad (6.17)$$

mientras que la línea de trazos vertical (azul) corresponde al valor de r_{Bohr} .

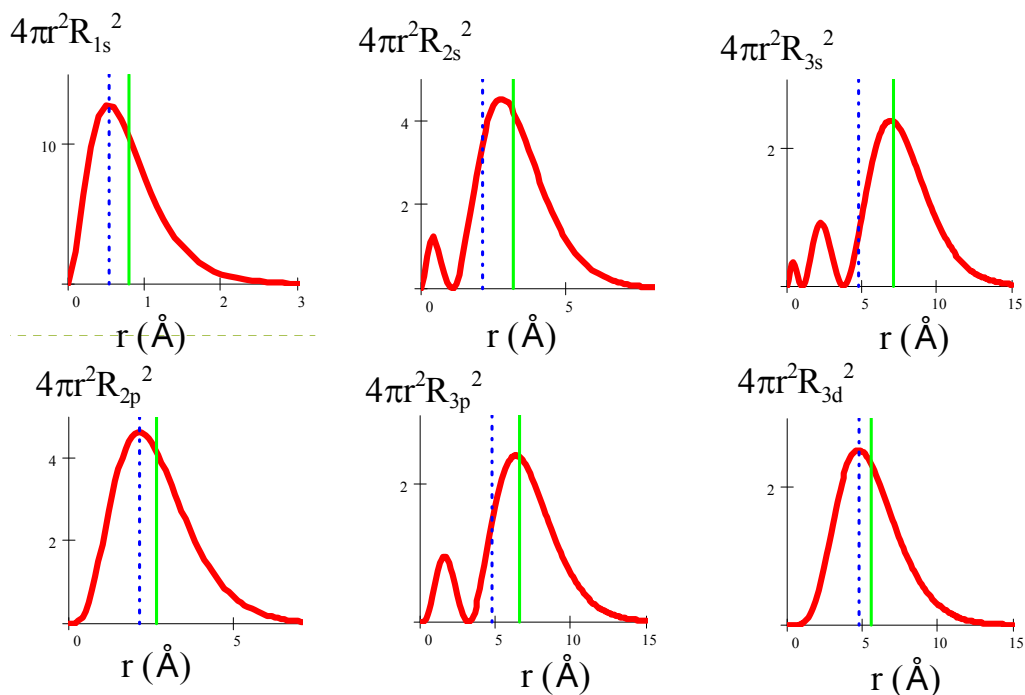


Figura 6.4

2) Otro método aproximado de representación de un orbital, es mediante lóbulos o superficies que encierran una cierta probabilidad de encontrar al electrón. En la Figura 6.5 se muestra este tipo de representación para los orbitales d. Este tipo de representación es incompleto para orbitales con $n - \ell > 1$, ya que no permite visualizar la estructura interna del orbital.

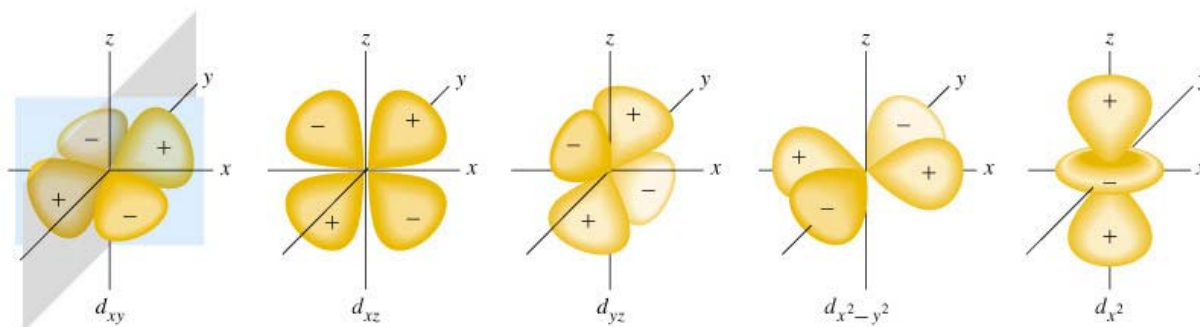


Figura 6.5

3) El último método consiste en representar la proyección del orbital, o su probabilidad, sobre un plano. En la Figura 6.6-a, se representa la proyección del orbital $3d_{z^2}$ sobre el plano x-z, mientras que en la Figura 6.6-b, se representa el cuadrado del orbital en forma de curvas de nivel.

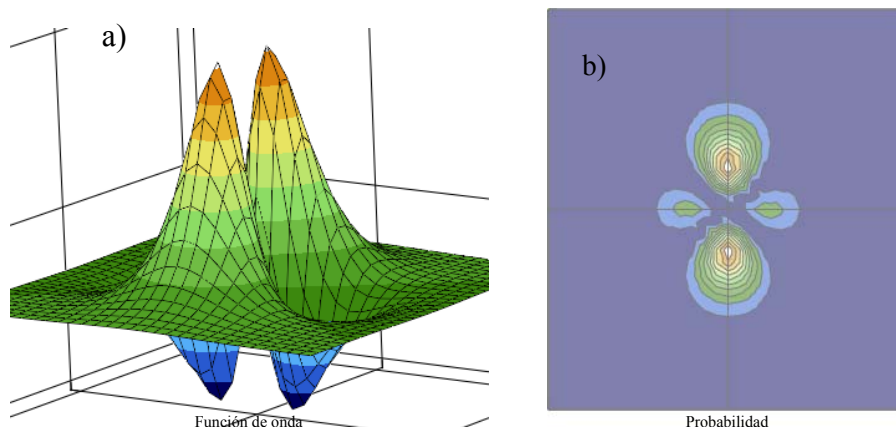


Figura 6.6

Otro ejemplo se muestra en la Figura 6.7. En la Figura 6.7a, se representa el orbital 2s, mientras que en la Figura 6.7b, se representa la probabilidad, como curvas de nivel. Estas curvas muestran la existencia de 2 máximos, ver Figura 6.4. Las Figuras 6.7c y 6.7d, muestran representaciones tri-dimensionales de la probabilidad, desde dos perspectivas diferentes.

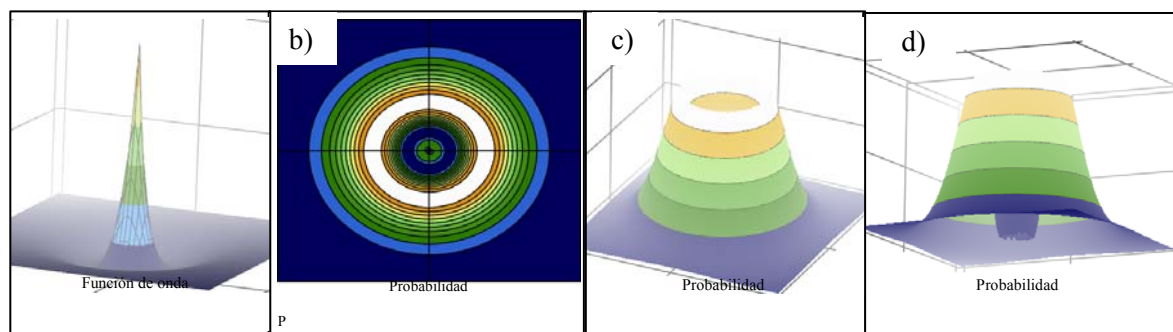


Figura 6.7

Una descripción detallada de este último método se describe en la página web:

<http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/MC/QFL6a.htm>

En base al estudio de estas funciones, conviene resaltar algunas propiedades de los orbitales atómicos:

- Poseen carácter direccional, salvo los orbitales s, que tienen simetría esférica.
- Presentan puntos o planos nodales (regiones de probabilidad nula).
- El tamaño del orbital atómico no es una magnitud bien definida, en teoría se extienden hasta el infinito, si bien la probabilidad de encontrar al electrón disminuye rápidamente con la distancia.
- Poseen simetría. Se dice que una función tiene simetría con respecto a la inversión de sus coordenadas (centro de simetría), cuando $F(x,y,z) = \pm F(-x,-y,-z)$. Los orbitales atómicos con ℓ par, $\ell = 0, 2, 4 \dots$ (s, d, ..), son simétricos, $\psi(x,y,z) = +\psi(-x,-y,-z)$, mientras que los que poseen ℓ impar, $\ell = 1, 3, 5, \dots$ (p, f, ..), son antisimétricos, $\psi(x,y,z) = -\psi(-x,-y,-z)$.

UNIDADES ATÓMICAS.

El sistema de unidades atómicas es un sistema derivado del sistema cgs (ver Apéndice 4.2). En este sistema se definen;

- Unidad atómica de masa (*uma*) = la masa del electrón = $m_e = 9.1091 \times 10^{-31}$ kg.
- Unidad atómica de carga (*uac*) = la carga del electrón = $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C
- Unidad atómica de distancia (*uad*), $1 uad = a_0 = 5.2917 \times 10^{-11}$ m = 0.052917 nm = 0.52917 Å.
- Unidad atómica de energía (*uae* = Hartree) = $m_e e^4 / \hbar^2 = 4.3598 \times 10^{-18}$ J. = 27.21 e.v.
- Unidad de momento dipolar = $e \times a_0$ (1 electrón-Bohr) = 2.541765 Debye

El radio de Bohr para $n=1$ viene dado por

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (6.18)$$

como a_0 , e y m_e son la unidad, esto significa que $\hbar = 1$, en este sistema de unidades.

Este sistema de unidades simplifica las expresiones matemáticas utilizadas en Mecánica Cuántica. Así, por ejemplo, la energía del átomo de hidrógeno puede escribirse como:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad \text{en u.a.} \quad E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad \text{en Hartree} \quad (6.19)$$

En la expresión de la energía aparece la masa reducida del átomo, μ , en lugar de la masa de electrón m_e , pero como sabemos $m_e \approx \mu$. Por lo tanto en este sistema de unidades μ , e y \hbar , valen la unidad.

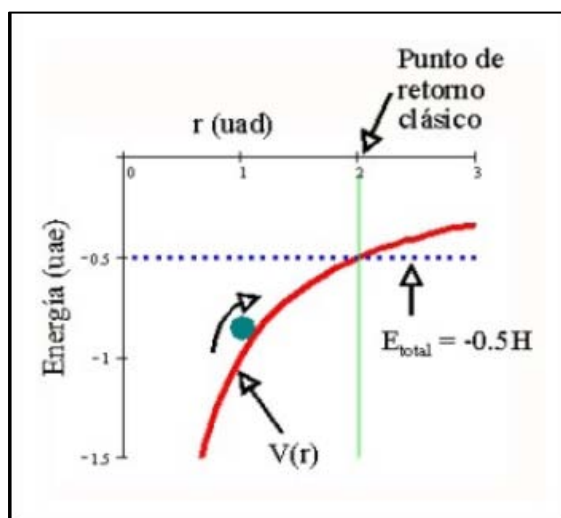
También es posible simplificar las expresiones de los operadores, así, el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, tiene la forma:

$$H = T + V = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \quad (6.20)$$

Es posible, además, realizar cálculos complejos de forma muy simple. Sea, por ejemplo, un electrón en un orbital 1s de un átomo de hidrógeno, su energía total será

$$E_{1s} = -\frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{1}{2} \text{Hartree} = -\frac{1}{2} \text{Hartree} \cdot 27.21 \frac{\text{eV}}{\text{Hartree}} = -13.605 \cdot \text{eV} \quad (6.21)$$

Es decir, su energía total en unidades atómicas es $E_{1s} = -1/2$. Por otra parte, su energía potencial es $V = -1/r$. La representación de V vs r , se muestra en la Figura 6.8 (línea roja). Para $r = 2 uad = 2a_0 = 1.058$ Å., tenemos que $V = -1/2 = E_{1s}$ (línea azul de puntos en la anterior figura). Para dicha distancia ($r = 2$), la energía potencial y la energía total coinciden, por lo que, clásicamente hablando, la energía cinética del electrón será cero. Por lo tanto, desde el punto de vista clásico, el electrón no puede situarse a distancias superiores a 2, ya que en dicho caso se cumpliría que, $V > E_{\text{total}}$.

**Figura 6.8**

Al punto $r = 2 \text{ uad}$, se le denomina *punto de retorno clásico*, cualquier partícula clásica que se dirige hacia ese punto acaba retrocediendo por la barrera de energía potencia (ver figura). Sin embargo, desde el punto de vista cuántico la partícula si puede ir más allá de este punto, ya que la probabilidad de encontrar al electrón a distancias mayores que 1.058 \AA es diferente de cero, como puede observarse en la Figura 6.4, donde se muestra la función de distribución radial del orbital 1s. Este fenómeno está relacionado con el efecto túnel, es decir, las partículas cuánticas pueden situarse en regiones clásicamente prohibidas.

REGLAS DE SELECCIÓN ESPECTROSCÓPICAS

Las reglas de selección en espectroscopia para el átomo de hidrógeno son, $\Delta \ell = \pm 1$ y, $\Delta m = 0, \pm 1$, no existiendo restricción sobre las variaciones del número cuántico n .

En condiciones normales, el átomo de hidrógeno se sitúa en su estado fundamental 1s. Al hacer incidir radiación sobre él, se obtiene su espectro de absorción. Los únicos saltos permitidos son aquellos que cumplen la condición $\Delta \ell = \pm 1$, la regla con respecto a m se cumple siempre en estas condiciones, y no tiene incidencia. Luego, los únicos saltos permitidos son los que se dirigen hacia orbitales np , con $n > 1$, como se muestra en la Figura 6.9.

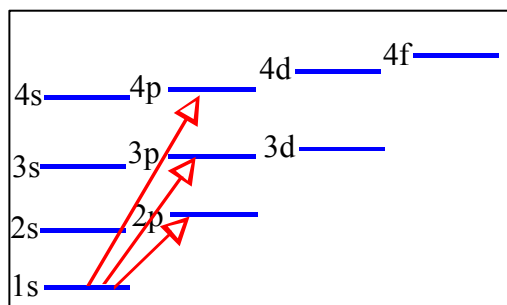


Figura 6.9

Los espectros de emisión son mucho más complejos. En estos, partimos de excitar previamente los átomos de hidrógeno, analizándose el retorno de estos, mediante emisión de radiación, al estado fundamental, 1s. Tradicionalmente, las líneas de emisión se clasifican de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 6.10.

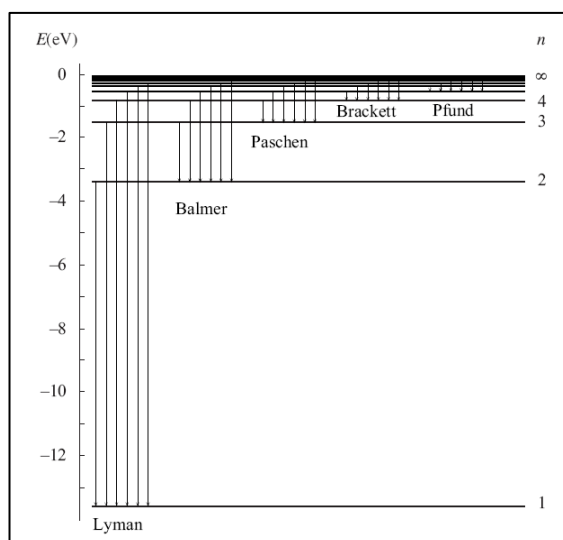


Figura 6.10

El procedimiento que se utiliza habitualmente para excitar los átomos de hidrógeno, consiste en hacer pasar un arco voltaico (haz de electrones), a través de un tubo con hidrógeno a baja presión. De esta forma, mediante choques, se excitan los átomos de hidrógeno, dando lugar a una amplia

distribución de átomos en prácticamente todos los estados excitados de este.

Supongamos que seguimos la trayectoria de átomos excitados a niveles np . Según las reglas de selección, estos pueden saltar hasta niveles $n's$, o $n'd$, siendo $n' < n$. A su vez, los átomos en niveles $n's$, pueden saltar a niveles $n''p$, o los situados en $n'd$, a $n''p$, o $n''f$, y así sucesivamente. Es decir, el retorno del electrón hasta el nivel fundamental $1s$, puede tener lugar en varios pasos, en forma de cascada, como se ilustra en la Figura 6.11.

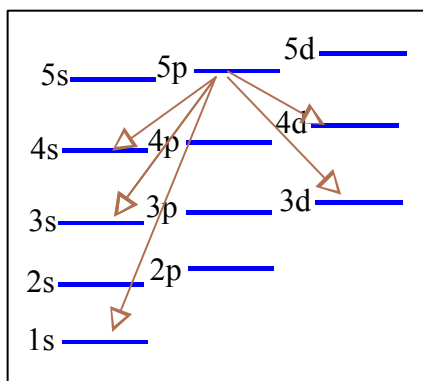


Figura 6.11

En ocasiones, un electrón puede quedar bloqueado en un orbital $2s$. Su transición, por emisión de radiación, hacia uno $1s$, está prohibida por las reglas de selección. El electrón puede retornar al estado fundamental emitiendo radiación, aunque muy lentamente, mediante un mecanismo que se denomina fosforescencia o emisión retardada de radiación. Este fenómeno será analizado en mayor profundidad cuando se aborde el estudio de moléculas.

MOMENTO ANGULAR ORBITAL Y EFECTO ZEEMAN

Los orbitales atómicos son funciones propias de los operadores L^2 y L_z , de forma que:

$$L^2\psi(r, \theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2\psi(r, \theta, \phi) \quad L_z\psi(r, \theta, \phi) = m\hbar\psi(r, \theta, \phi) \quad (6.22)$$

La dirección del vector L , se modifica constantemente, ya que la órbita del electrón no es plana. El giro del electrón alrededor del núcleo da lugar a la aparición de un momento magnético orbital que como se vio en la ecuación (5.4), viene dado por la relación:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L} \Rightarrow |\vec{\mu}| = \frac{\mu_B}{\hbar}|\vec{L}| = \frac{\mu_B}{\hbar}\sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\mu_B \quad (6.23)$$

Donde, $\mu_B = e\hbar/2cm_e$, es el magnetón de Bohr. Si se aplica un campo magnético, H , en la dirección del eje z (ver Figura 6.12), se produce una interacción entre el campo magnético y el momento magnético del átomo. Según la mecánica clásica, los vectores μ y H , deben orientarse en la misma dirección ($\theta = 0$), para que la energía sea mínima.

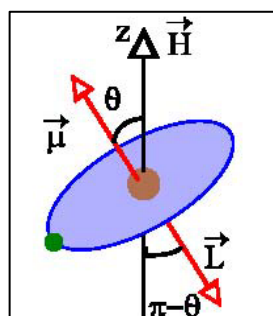


Figura 6.12

Sin embargo, según la Mecánica Cuántica, dicha reorientación es imposible, ya que de ocurrir, el vector L , tendría una dirección fija (el eje z), lo que está prohibido ya que las componentes de dicho vector no conmutan. La energía de interacción viene dada por:

$$E_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -|\vec{\mu}| \cdot |\vec{H}| \cos(\theta) = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{H}| \cos(\pi - \theta) = \frac{\mu_B}{\hbar} |\vec{L}| \cdot |\vec{H}| \cdot \frac{L_z}{|\vec{L}|} = \frac{\mu_B}{\hbar} |\vec{H}| L_z = \mu_B m |\vec{H}| \quad (6.24)$$

Es decir, la energía de interacción depende del número cuántico m . Este fenómeno puede comprobarse realizando espectros del átomo en presencia de campos magnéticos, observándose el desdoblamiento de las bandas del espectro (efecto Zeeman), a consecuencia de que la energía de los estados se hace función del número cuántico m . Solo en estas circunstancias tiene aplicación la regla de selección que afecta al número cuántico m . En la Figura 6.13, se muestra un ejemplo, para $\ell = 2$, donde se detalla la ruptura de la degeneración que afecta al número cuántico m , en presencia del campo magnético.

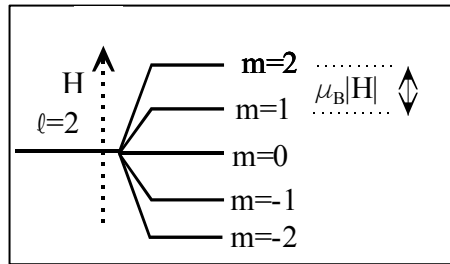


Figura 6.13

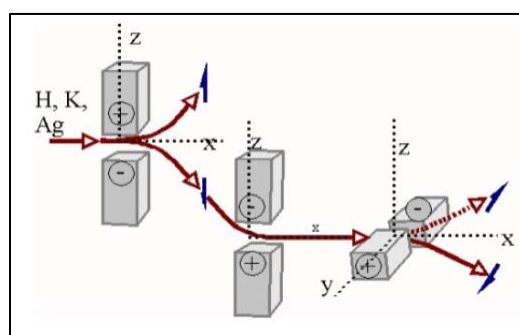
La energía total del orbital atómico, cuando el átomo está en presencia de un campo magnético, es, por tanto, función de los números cuánticos n y m . De forma aproximada puede escribirse que:

$$E_{\text{Átomo}} = E_{\text{Schröd.}} + E_{\text{Inter}} = -\frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2} + \mu_B m |\bar{H}| \quad (6.25)$$

EXPERIMENTO DE STERN-GERLACH.

Cuando el electrón en el átomo de hidrógeno se encuentra en un orbital s ($\ell = 0$), su momento angular orbital es cero, por lo que no existe momento magnético asociado (ver ecuación 6.23). Lo mismo pasa con los metales alcalinos y otros metales que poseen configuración ns^1 (como Ag) en su última capa. Teóricamente estos elementos en su estado fundamental no deben tener momento magnético neto, y por lo tanto no deberían interactuar con un campo magnético externo.

En 1921 Stern y Gerlach, lanzaron un haz de átomos de Ag a través de un campo magnético y observaron que el haz de átomos se dividía en dos. Este comportamiento es indicativo de la existencia de un momento magnético en el átomo. Lo mismo ocurre con los átomos de hidrógeno. Este comportamiento se muestra de una forma idealizada en la Figura 6.15.

**Figura 6.15**

Si a uno de los haces de átomos procedentes de atravesar el anterior campo magnético se le somete a otro campo magnético dirigido en la misma dirección, independientemente del sentido de este, el haz de átomos no se vuelve a dividir (Figura 6.15). Sin embargo, si se le hace pasar a través de un campo magnético rotado 90° con respecto al anterior, el haz de átomos se divide de nuevo en dos. Este fenómeno se explica suponiendo que el electrón lleva asociado un momento magnético relacionado con el giro sobre sí mismo (spin), el cual puede orientarse a favor o en contra del campo.

El hecho de que los átomos se desvíen únicamente hacia dos ángulos fijos, y no hacia cualquier dirección, es un efecto cuántico. Una partícula clásica puede orientar su momento magnético en cualquier dirección, en función de su interacción con dicho campo, pero una partícula cuántica no.

Cuando Schrödinger resolvió el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, ya se sabía que las soluciones que había obtenido eran solo una muy buena aproximación, pero no las soluciones exactas. De la ecuación de Schrödinger surgen 3 números cuánticos, n , ℓ y m , y fue necesario postular el número cuántico de spin. Dos años después de que Schrödinger resolviera su ecuación, Dirac (1928) resolvió el Hamiltoniano del hidrógeno teniendo en cuenta efectos relativistas. En las soluciones obtenidas aparecen de forma natural el spin. En cualquier caso, las soluciones de Dirac tampoco son las soluciones exactas para el hidrógeno. La solución exacta requiere introducir en el Hamiltoniano la interacción existente entre los momentos magnéticos orbital, de spin y nuclear. La teoría que introdujo este fenómeno se desarrolló en los años 60 y se denomina Electrodinámica Cuántica.

EL SPIN ELECTRÓNICO

En mecánica cuántica no relativista (la estudiada por nosotros), se postula la existencia del spin. Esto se hace de la siguiente forma; se propone que el electrón en su giro da lugar a un momento angular de spin \vec{S} , equivalente al momento angular orbital \vec{L} . Se define igualmente el operador momento angular de spin al cuadrado S^2 , el cual posee un conjunto de funciones propias $\sigma_s^{m_s}$, de forma que:

$$S^2 \sigma_s^{m_s} = s(s+1) \hbar^2 \sigma_s^{m_s} \quad (6.26)$$

Donde s es un número cuántico, que puede ser entero o semientero, para sistemas con un solo electrón $s=1/2$, es constante e invariante. Por lo tanto, el módulo del vector \vec{S} , esta cuantizado mediante la relación.

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar \quad (6.27)$$

Las funciones propias de S^2 , son también funciones propias de operador proyección del momento angular sobre el eje z , S_z , de forma:

$$S_z \sigma_s^{m_s} = m_s \hbar \sigma_s^{m_s} \quad (6.28)$$

donde m_s , toma los valores $\pm s = \pm 1/2$ (en realidad, m_s toma valores desde $+s$ hasta $-s$ de unidad en unidad). La relación entre los números cuánticos s y m_s , es idéntica a la existente entre ℓ y m .

En el átomo de hidrógeno, como $s = 1/2$ y solo hay dos valores de m_s , significa que solo existen dos funciones $\sigma_s^{m_s}$, que serían $\sigma_{1/2}^{1/2}$, y $\sigma_{1/2}^{-1/2}$. Con frecuencia estas dos funciones se designan σ_+ , y σ_- ,

La función de onda total del átomo de hidrógeno, se construye entonces como

$$\Psi_{n,\ell,m_s,m_s} = \Psi_{\text{orbital}}(r, \theta, \phi) \sigma_{\text{spin}} = \Psi_{n,\ell,m} \sigma_{s,m_s} \quad (6.29)$$

Donde Ψ_{orbital} es una función continua que depende de las coordenadas r , θ y ϕ , y σ_{spin} , es una función discontinua, que no depende de las coordenadas r , θ y ϕ , sino únicamente de la coordenada interna de spin.

El giro del electrón sobre si mismo da lugar a la aparición de un momento magnético (ver Figura 6.16). Clásicamente, dicho momento magnético debe ser; $\mu = \mu_B |\vec{S}|/\hbar$, expresión similar a la desarrollada en la ecuación (6.24). Sin embargo esta relación clásica no se cumple, y es necesario multiplicar por un factor, que se denomina factor g de Landé, cuyo valor según el tratamiento de Dirac es $g=2$.

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (6.30)$$

Por lo tanto:

$$|\vec{\mu}_s| = g \frac{\mu_B}{\hbar} |\vec{S}| = g \mu_B \sqrt{s(s+1)} = 2 \sqrt{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} \mu_B = \sqrt{3} \cdot \mu_B \quad (6.31)$$

El electrón, posee un valor de spin constante, $s = 1/2$, es decir, el electrón no puede modificar su velocidad de giro. Desde un punto de vista clásico esto es inexplicable. El spin es una propiedad intrínseca de la materia, como la masa y la carga, y el símil entre rotación y spin es solo una aproximación clásica al fenómeno.

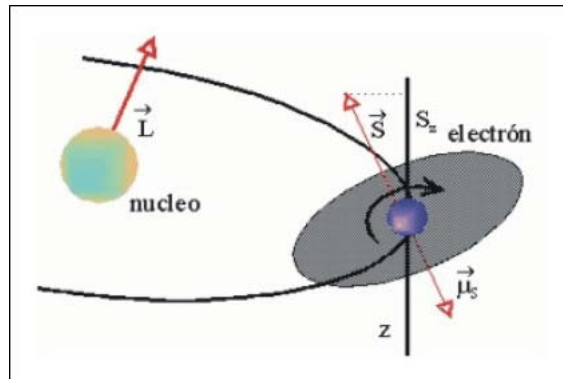


Figura 6.16

MOMENTO ANGULAR TOTAL

Los vectores L y S , llevan asociados los momentos magnéticos orbital y de spin, respectivamente. Estos momentos magnéticos interactúan entre sí, orientándose a favor o en contra, dando lugar a dos situaciones energéticas diferentes (ver Figura 6.17). Esta interacción provoca el desdoblamiento de los niveles de energía del átomo de hidrógeno. A este fenómeno se le denomina interacción spin-orbital o interacción L-S.

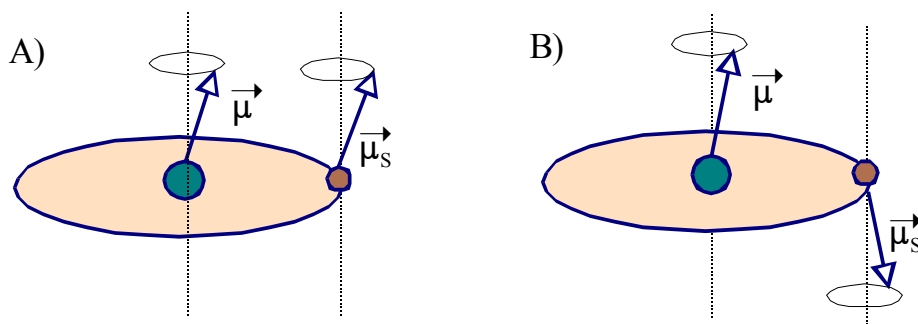


Figura 6.17

La interacción L-S, es muy débil en el átomo de hidrógeno, pero muy importante en átomos polielectrónicos, como se verá en su día. Para estudiar dicha interacción, se define el vector momento angular total (ver Figura 6.18):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (6.32)$$

El módulo del vector J , y su proyección sobre un eje están cuantizados, y vienen determinados por dos nuevos números cuánticos j y m_j , de forma que $|J| = j(j+1)\hbar^2$ y $J_z = m_j\hbar$. Naturalmente estos nuevos números cuánticos no son independientes, y pueden obtenerse como combinaciones de los anteriores.

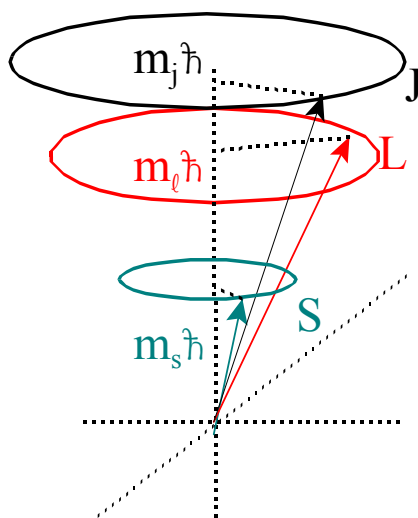


Figura 6.18

Veamos cómo están relacionados entre sí los números cuánticos; evidentemente las proyecciones de los tres vectores sobre el eje z (ver Figura 6.18), estarán relacionadas mediante la suma directa $J_z = L_z + S_z$, o lo que es lo mismo $m_j = m_\ell + m_s$, donde $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, y $m_s = \pm 1/2$. Luego, los valores de m_j , serán todas las combinaciones posibles, que se muestran en la Tabla 1.

$m_s \downarrow$	$M_\ell \rightarrow$	ℓ	$\ell - 1$	$\ell - 2$...	0	...	$-\ell + 2$	$-\ell + 1$	$-\ell$
$m_s = +1/2$		$\ell + 1/2$	$\ell - 1/2$	$\ell - 3/2$...	$1/2$		$-\ell + 5/2$	$-\ell + 3/2$	$-\ell + 1/2$
$m_s = -1/2$		$\ell - 1/2$	$\ell - 3/2$	$\ell - 5/2$...	$-1/2$		$-\ell + 3/2$	$-\ell + 1/2$	$-\ell - 1/2$

Tabla 1

Vamos a dividir este conjunto de valores de m_j en dos series, una que varía desde $\ell + 1/2$ hasta $-(\ell + 1/2)$, de unidad en unidad (zona sombreada de la tabla), y otra que varía desde $\ell - 1/2$ hasta $-(\ell - 1/2)$, de unidad en unidad (zona sin sombrear de la tabla). En estas dos series de valores, m_j varían entre $\pm(\ell + s)$ y $\pm(\ell - s)$, de unidad en unidad, pero m_j , a su vez, debe tomar valores comprendidos entre $\pm j$, por lo que, para un valor dado de ℓ , se tiene que j , puede tomar dos valores, $\ell + s$ y $\ell - s$. Esto es cierto siempre que $\ell \neq 0$, ya que si $\ell = 0$, $j = s = 1/2$, ya que j es un número cuántico relacionado con el modulo de un vector, y nunca puede ser negativo, m_j , m_s y m_ℓ , si pueden ser negativos, pero ℓ , s y j , jamás.

Resumiendo, en el átomo de hidrógeno, y para un valor de ℓ dado, la suma de los vectores L y S , da lugar a dos combinaciones diferentes, representadas por dos vectores J , con módulos:

$$|\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar \quad J_z = m_j \hbar \quad (6.33)$$

siendo $j = (\ell + s)$, o $(\ell - s)$. Por su parte, m_j toma valores comprendidos entre $+j$ y $-j$, de unidad en unidad, sin pasar necesariamente por cero. En átomos polieletrónicos, la relación entre números cuánticos es algo más compleja, y será estudiada en su día. Por lo tanto, y como ya se ha indicado, el número cuántico j no es independiente, sino una combinación lineal de ℓ y s , sin embargo, por diversos motivos, interesa trabajar con dicha combinación lineal. Por ejemplo, la energía del átomo de hidrógeno según el tratamiento de Dirac viene dada mediante la relación:

$$E = E_{\text{Schröd.}} \left[1 + \frac{\alpha}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad \text{siendo} \quad E_{\text{Schröd.}} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{Z^2 e^4}{\hbar^2 c^2} \quad (6.34)$$

Donde c es la velocidad de la luz. Es decir, la energía es función de n y de j (realmente de las posibles combinaciones de ℓ y s). La constante α , es del orden de 10^{-6} , por lo que no se comete mucho error si se supone que $E \approx E_{\text{Schröd.}}$.

Para indicar los diferentes niveles de energía del átomo, los cuales dependen de n , ℓ , s , y j , se utiliza una notación especial. Se denomina *término espectroscópico* a la siguiente relación de los

números cuánticos:

$$n^{2s+1}L_j \quad (6.35)$$

Donde n , es el número cuántico principal, L es el valor del número cuántico ℓ , designándose, cuando $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, etc, por la letra mayúscula S, P, D, F, G, H, I etc. Como subíndice se coloca el valor de j (J), y como superíndice el valor de la relación $2s+1$ o multiplicidad.

Veamos un ejemplo, supongamos en electrón en un orbital con $n=3$, por lo tanto, $\ell = 0, 1, 2$. El número cuántico j , será la combinación de cada uno de estos valores con s . Así, para $\ell = 0$, y $s = 1/2$, $j = 1/2$, por lo que tendremos un término, $3^2S_{1/2}$. Para $\ell = 1$, y $s = 1/2$, tendremos que $j = 1/2$ y $3/2$, por lo que tendremos términos, $3^2P_{1/2}$ y $3^2P_{3/2}$. Por último, para $\ell = 2$, y $s = 1/2$, tendremos que $j = 3/2$ y $5/2$, por lo que tendremos términos, $3^2D_{3/2}$ y $3^2D_{5/2}$. Tenemos por tanto 5 términos espectroscópicos, tal como se muestran en la Figura 6.19.

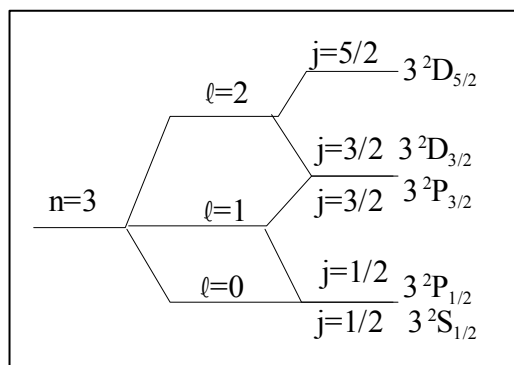
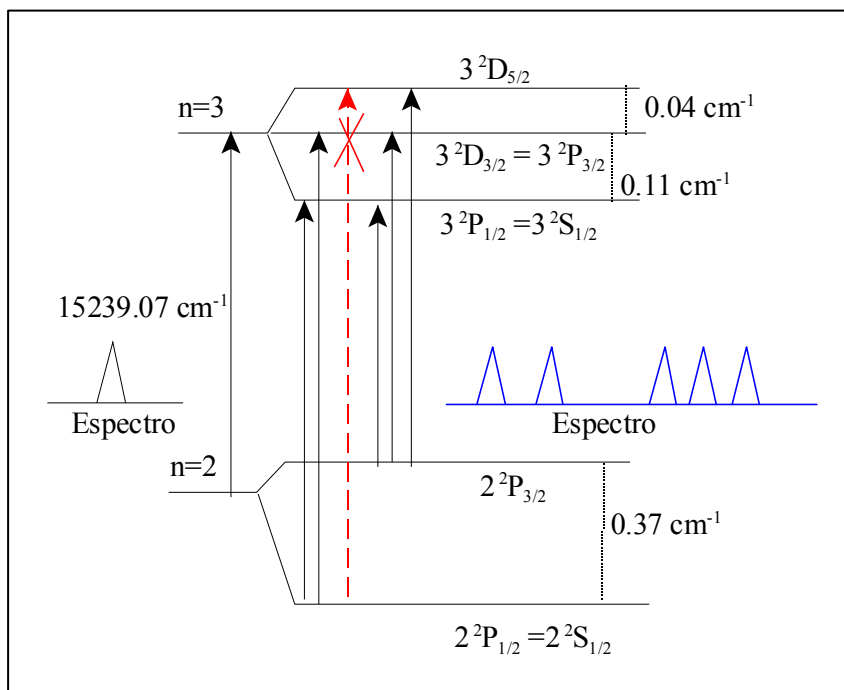


Figura 6.19

Sin embargo, solo existen 3 niveles de energía, ya que en el átomo de hidrógeno la energía depende solo de n y de j (ver ecuación 6.34), pero no de los valores concretos de ℓ , y s . Estos niveles serán $3^2S_{1/2} = 3^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2} = 3^2D_{3/2}$ y $3^2D_{5/2}$.

A cada término espectroscópico le corresponde un solo nivel de energía, aunque estos pueden estar degenerados. Asimismo, un término espectroscópico representa a varios estados o funciones propias del átomo. Este problema será analizado en profundidad en la Lección 8, cuando se estudien los átomos polielectrónicos.

La nueva situación energética descrita para el átomo de hidrógeno, afecta, como es lógico, a los espectros obtenidos. Para ver un ejemplo, analicemos la transición desde el estado $n = 2$, al $n = 3$, la cual es la primera línea de la serie de Balmer (ver Figura 6.10). Esta transición, fue detectada inicialmente, con un espectrofotómetro de baja resolución, a 15239.07 cm^{-1} . Téngase en cuenta, que la energía es proporcional al número de ondas, $\bar{\nu}$, dado que $E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$. Sin embargo, el empleo de aparatos más sensibles permitió obtener la denominada estructura fina, donde, la banda inicial aparece dividida en cinco bandas muy próximas. Una ilustración idealizada de este fenómeno se muestra en la Figura 6.19.



Figura

En la figura, se muestran los términos correspondientes a los niveles $n = 3$, y $n = 2$, así como las energías, en cm^{-1} , que los separan. Las reglas de selección, referidas al número cuántico j , es, $\Delta j = 0, \pm 1$, que en unión de la ya conocida $\Delta \ell = \pm 1$, originan la posible aparición de 5 transiciones con energías muy próximas. En realidad, al existir dos niveles de energía para $n = 2$, y tres niveles para $n = 3$, serían posible 6 transiciones. Sin embargo, la transición entre los estados $2^2P_{1/2} = 2^2S_{1/2}$ y el estado $3^2D_{5/2}$, está prohibida, ya que implica que $\Delta j = 2$.

La realización de espectros con aparatos aún más sensibles, muestra que algunas de las bandas anteriores son en realidad dos bandas extremadamente próximas. El origen de este nuevo fenómeno se debe a la interacción entre los momentos magnético total (resultante de μ_L y μ_S), con el momento magnético del spin nuclear.

APENDICE 6.1

TRANSFORMACIÓN DE UN PROBLEMA DE DOS PARTÍCULAS A DOS PROBLEMAS DE UNA PARTÍCULA.

Para el siguiente razonamiento se utilizará la Mecánica Clásica, extrapolando a continuación el resultado a la Mecánica Cuántica. La energía cinética del sistema viene dada por:

$$T = T_N + T_e = \frac{m_N v_N^2}{2} + \frac{m_e v_e^2}{2} = \frac{m_N}{2} \left[\left(\frac{dx_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_N}{dt} \right)^2 \right] + \frac{m_e}{2} \left[\left(\frac{dx_e}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_e}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_e}{dt} \right)^2 \right] \quad (6.36)$$

Donde conviene efectuar los siguientes cambios de variables: En primer lugar, vamos a llamar X-Y-Z (con mayúsculas), a las coordenadas del centro de masas del sistema, que vendrán dadas por:

$$X = \frac{m_N x_N + m_e x_e}{m_N + m_e} \quad Y = \frac{m_N y_N + m_e y_e}{m_N + m_e} \quad Z = \frac{m_N z_N + m_e z_e}{m_N + m_e} \quad (6.37)$$

y a continuación, llamaremos x-y-z (con minúsculas), a las coordenadas relativas entre núcleo y electrón (coordenadas internas)

$$x = x_N - x_e \quad y = y_N - y_e \quad z = z_N - z_e \quad (6.38)$$

La transformación inversa conduce a:

$$\begin{aligned} x_e &= X - \frac{m_N}{m_N + m_e} x & x_N &= X + \frac{m_e}{m_N + m_e} x \\ y_e &= Y - \frac{m_N}{m_N + m_e} y & y_N &= Y + \frac{m_e}{m_N + m_e} y \\ z_e &= Z - \frac{m_N}{m_N + m_e} z & z_N &= Z + \frac{m_e}{m_N + m_e} z \end{aligned} \quad (6.39)$$

Si derivamos estas expresiones, elevamos al cuadrado, y sustituimos en la ecuación (6.36), puede escribirse que:

$$T = \frac{(m_N + m_e)}{2} \left[\left(\frac{dX}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dY}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dZ}{dt} \right)^2 \right] + \frac{m_e m_N}{2(m_N + m_e)} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right] \quad (6.40)$$

Si llamamos $M = m_N + m_e$ (masa total del átomo) y $\mu = m_N m_e / (m_N + m_e)$ (masa reducida del átomo), tendremos que:

$$T = \frac{1}{2M} [p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2] + \frac{1}{2\mu} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] \quad (6.41)$$

donde se ha tenido en cuenta que $p^2 = m^2 v^2$. La ecuación anterior es una expresión clásica que podemos transformarla en una expresión cuántica teniendo en cuenta que $p_x^2 = -\hbar^2 (\partial^2 / \partial x^2)$, etc. Con esto, es posible escribir el Hamiltoniano completo mediante la relación:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} = H_R + H_r \quad (6.42)$$

Siendo, $R = (r_N m_N + r_e m_e)/M$, la distancia entre el centro de masas del átomo y el centro de coordenadas arbitrario seleccionado, y, $r = r_N - r_e$, la distancia relativa entre núcleo y electrón (ver Figura 6.1).

APÉNDICE 6.2.

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN RADIAL DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.

Sea la ecuación (6.10):

$$\left[D + 2\mu r^2 (E - V) - \ell(\ell + 1)\hbar^2 \right] R(r) = 0 \quad (6.43)$$

Donde el operador D tiene la forma (ecuación 6.6):

$$D = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \hbar^2 \left[r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (6.44)$$

Si sustituimos D y $V = -Ze^2/r$ por sus valores, y dividimos por \hbar^2 , tendremos que:

$$\left[r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2\mu E r^2}{\hbar^2} + \frac{2\mu Z e^2 r}{\hbar^2} - \ell(\ell + 1) \right] R(r) = 0 \quad (6.45)$$

Vamos a llamar

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad \rho = 2\alpha r \quad (6.46)$$

por lo que:

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \rho} = 2\alpha \frac{\partial}{\partial \rho} \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} = 4\alpha^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \quad (6.47)$$

substituyendo se obtiene que:

$$\left[\rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + 2\rho \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\rho^2}{4} + \frac{2\mu Z e^2 \rho}{2\alpha \hbar^2} - \ell(\ell + 1) \right] R(\rho) = 0 \quad (6.48)$$

si denominamos

$$\beta = \frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2} \quad (6.49)$$

y dividimos por ρ , tendremos que:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{1}{4} + \frac{\beta}{\rho} - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (6.50)$$

Esta ecuación diferencial tiene una solución sencilla cuando $\rho \rightarrow \infty$, en efecto:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{1}{4} + \frac{\beta}{\rho} - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \right]_{\rho \rightarrow \infty} R(\rho) \approx \left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{4} \right] R(\rho) = 0 \quad (6.51)$$

es decir

$$\frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} = \frac{R}{4} \Rightarrow R(\rho)_{\rho \rightarrow \infty} = e^{-\rho/2} \quad (6.52)$$

Por lo tanto, y para cualquier ρ , vamos a proponer soluciones de la forma:

$$R(\rho) = G(\rho) e^{-\rho/2} \quad (6.53)$$

donde, como es obvio, para $\rho \rightarrow \infty$, la función $G(\rho)$ debe cumplir que $G(\infty) \rightarrow 1$. Si diferenciamos con respecto a ρ

$$\frac{\partial}{\partial \rho} R = \frac{\partial}{\partial \rho} G e^{-\rho/2} = e^{-\rho/2} \left[\frac{\partial G}{\partial \rho} - \frac{G}{2} \right] \quad (6.54)$$

y si diferenciamos otra vez:

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} R = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} G e^{-\rho/2} = \frac{\partial}{\partial \rho} e^{-\rho/2} \left[\frac{\partial G}{\partial \rho} - \frac{G}{2} \right] = e^{-\rho/2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial \rho^2} - \frac{\partial G}{\partial \rho} + \frac{G}{4} \right] \quad (6.55)$$

Si sustituimos estas expresiones en la ecuación diferencial y dividimos por $e^{-\rho/2}$ tendremos:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{4} + \frac{2}{\rho} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{4} + \frac{\beta}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] G = 0 \quad (6.56)$$

si reordenamos y multiplicamos todo por ρ^2 :

$$\left[\rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \rho(2-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + \rho(\beta-1) - \ell(\ell+1) \right] G = 0 \quad (6.57)$$

Vamos a ensayar soluciones del tipo desarrollo en serie de potencias de ρ :

$$G(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j \quad (6.58)$$

por lo tanto:

$$\begin{aligned} \rho(2-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} G &= \rho(2-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^{j+s} = \rho(2-\rho) \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s) \rho^{j+s-1} = \\ &= 2\rho^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s) \rho^j - \rho^{s+1} \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s) \rho^j \end{aligned} \quad (6.59)$$

y

$$\rho^2 \frac{\partial^2 G}{\partial \rho^2} = \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^{j+s} = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s)(j+s-1) \rho^j \quad (6.60)$$

substituyendo en la ecuación (6.57)

$$\begin{aligned} \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s)(j+s-1) \rho^j + 2\rho^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s) \rho^j - \rho^{s+1} \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+s) \rho^j + \\ + (\beta-1) \rho^{s+1} \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j - \ell(\ell+1) \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j = 0 \end{aligned} \quad (6.61)$$

y reordenando y dividiendo por ρ^s :

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j [(j+s)(j+s-1) + 2(j+s) - \ell(\ell+1)] = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^{j+1} [j+s-\beta+1] \quad (6.62)$$

El sumatorio de la izquierda puede escribirse como:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j [(j+s)(j+s-1) + 2(j+s) - \ell(\ell+1)] = \\ & = b_0 [s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)] + \sum_{j=0}^{\infty} b_{j+1} \rho^{j+1} [(j+1+s)(j+s) + 2(j+1+s) - \ell(\ell+1)] \end{aligned} \quad (6.63)$$

por lo que la ecuación (6.62) puede escribirse como:

$$\begin{aligned} & b_0 [s(s+1) - \ell(\ell+1)] + \\ & + \sum_{j=0}^{\infty} \rho^{j+1} \{ b_{j+1} [(j+1+s)(j+s) + 2(j+1+s) - \ell(\ell+1)] - b_j [j+s-\beta+1] \} = 0 \end{aligned} \quad (6.64)$$

Todos los coeficientes que multiplican a todas las potencias de ρ deben ser cero, siendo, en general $b_j \neq 0$. Así, el término independiente es:

$$b_0 [s(s+1) - \ell(\ell+1)] = 0 \Rightarrow s(s+1) = \ell(\ell+1) \Rightarrow s = \ell \quad (6.65)$$

y para cualquier valor de j debe cumplirse que

$$b_{j+1} [(j+1+\ell)(j+\ell) + 2(j+1+\ell) - \ell(\ell+1)] = b_j [j+\ell-\beta+1] \quad (6.66)$$

El término de la izquierda puede reordenarse de forma que

$$b_{j+1} [(j+1)(j+2\ell+2)] = b_j [j+\ell-\beta+1] \quad (6.67)$$

por lo que:

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} = \frac{j+\ell+1-\beta}{(j+1)(j+2\ell+2)} \quad (6.68)$$

por tanto la función radial (6.53) tendrá la forma

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^\ell \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j \quad (6.69)$$

determinándose b_{j+1} , a partir de la ecuación (6.68), y b_0 , normalizando la función. Sin embargo, para que R no sea divergente, tenemos que acotar el sumatorio anterior, es decir, deberá existir un valor de $j = k$, a partir del cual todos los coeficientes $b_{j+k} = 0$. Es decir:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^\ell \sum_{j=0}^k b_j \rho^j \quad (6.70)$$

de forma que en la ecuación (6.68) debe cumplirse que:

$$b_{k+1} = 0 = \frac{k+\ell+1-\beta}{(k+1)(k+2\ell+2)} b_k \quad (6.71)$$

para que la expresión anterior sea cero con $b_k \neq 0$, debe cumplirse que el numerador sea cero, por lo que

$$k+\ell+1 = \beta \quad (6.72)$$

vamos a llamar

$$n = k + \ell + 1 \quad (6.73)$$

como k y ℓ son números enteros que toman valores $0, 1, 2, \dots$, n debe ser un número entero que toma valores $1, 2, 3, \dots$, tal que $n - 1 \geq \ell \geq 0$.

Si recordamos la definición de β y α podemos escribir que:

$$\beta^2 = n^2 = \frac{\mu^2 Z^2 e^4}{\alpha^2 \hbar^4} = -\frac{\hbar^2}{2\mu E} \frac{\mu^2 Z^2 e^4}{\hbar^4} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2E \hbar^2} \quad (6.74)$$

o lo que es lo mismo

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2n^2 \hbar^2} \quad (6.75)$$

se denomina radio de Bohr a la cantidad

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (6.76)$$

por lo que

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad (6.77)$$

que es la expresión de la energía en el átomo de hidrógeno. Por su parte, las funciones de onda o funciones radiales tendrán la forma:

$$R_{n,\ell}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^\ell \sum_{j=0}^{n-\ell-1} b_j \rho^j \quad (6.78)$$

siendo

$$b_{j+1} = \frac{j + \ell + 1 - n}{(j+1)(j+2\ell+2)} b_j \quad (6.79)$$

dado que:

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} = \frac{2\mu Z^2 e^2}{\hbar^2 2n^2 a_0} = \frac{Z^2}{n^2 a_0^2} \Rightarrow \alpha = \frac{Z}{na_0} \quad (6.80)$$

por lo que

$$\rho = 2\alpha r = \frac{2Z}{na_0} r \quad (6.81)$$

deshaciendo el cambio de variable en la función radial, tendremos que:

$$R_{n,\ell}(r) = e^{-Zr/na_0} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^\ell r^\ell \sum_{j=0}^{n-\ell-1} b_j \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^j r^j = e^{-Zr/na_0} r^\ell \sum_{j=0}^{n-\ell-1} c_j r^j \quad (6.82)$$

donde :

$$c_0 = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^\ell b_0 \quad \text{y} \quad c_{j+1} = \frac{2Z}{na_0} \frac{j + \ell + 1 - n}{(j+1)(j+2\ell+2)} c_j \quad (6.83)$$

Vamos a construir las primeras funciones radiales:

Para $n = 1$ y $\ell = 0$, tendremos que, $k = n - \ell - 1 = 0$ y por lo tanto:

$$R_{1,0}(r) = e^{-Zr/na_0} \cdot r^\ell \sum_{j=0}^{n-\ell-1} c_j r^j = c_0 e^{-Zr/na_0} \quad (6.84)$$

Normalizando:

$$1 = \int_0^\infty R_{1,0}^2 r^2 dr = c_0^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/na_0} r^2 dr \quad (6.85)$$

por lo que

$$1 = c_0^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/na_0} r^2 dr = \frac{c_0^2}{(2Z/na_0)^3} 2! \Rightarrow c_0 = 2 \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2} \quad (6.86)$$

donde se ha utilizado la relación:

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (6.87)$$

como $n=1$, tendremos que

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/na_0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (6.88)$$

Para $n = 2$ y $\ell = 1$, tendremos que $k = n - \ell - 1 = 0$, y:

$$R_{2,1}(r) = e^{-Zr/na_0} r^\ell \sum_{j=0}^{n-\ell-1} c_j r^j = c_0 e^{-Zr/na_0} r \quad (6.89)$$

Normalizando:

$$1 = \int_0^\infty R_{2,1}^2 r^2 dr = c_0^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/na_0} r^4 dr = \frac{c_0^2}{(2Z/na_0)^5} 4! \Rightarrow c_0 = \sqrt{\frac{2^5}{24 \cdot n^5}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \quad (6.90)$$

Luego:

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-Zr/2a_0} \quad (6.91)$$

Para $n = 2$ y $\ell = 0$, tendremos que $k = n - \ell - 1 = 1$, y:

$$R_{2,0}(r) = e^{-Zr/na_0} r^\ell \sum_{j=0}^{n-\ell-1} c_j r^j = e^{-Zr/2a_0} (c_0 + c_1 r) \quad (6.92)$$

como:

$$c_{j+1} = \frac{2Z}{na_0} \frac{j + \ell + 1 - n}{(j+1)(j+2\ell+2)} c_j \quad (6.93)$$

tendremos que

$$c_1 = \frac{2Z}{2a_0} \frac{1-2}{(1)(2)} c_0 = -\frac{Z}{2a_0} c_0 \quad (6.94)$$

por lo que

$$R_{2,0}(r) = c_0 \left(1 - \frac{Z}{2a_0} r \right) e^{-Zr/2a_0} \quad (6.95)$$

normalizando se obtiene que:

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Z}{2a_0} r \right) e^{-Zr/2a_0} \quad (6.96)$$

Una expresión general normalizada para $R(r)$ se da en la ecuación (6.11).

CUESTIONES

1) Utilizando las propiedades de simetría de los orbitales, indica cuales de las siguientes integrales son, o no, cero.

$$\int \psi_{2p,x} \psi_{2p} d\tau \quad \int \psi_{2p,x} \psi_{2s} d\tau \quad \int \psi_{1s,x} \psi_{2s} d\tau$$

2) Determina el punto de retorno clásico para un electrón situado en un orbital 2s.

3) Supóngase un electrón situado en un orbital 5p. ¿Hacia qué orbitales puede caer dicho electrón mediante emisión de radiación?.

4) En el espectro de emisión del hidrógeno se tienen dudas sobre si determinada banda debe asignarse a una transición entre 5p → 4s, o 5p → 4d (ver Figura 6.21). ¿Cómo pueden distinguirse experimentalmente ambas opciones?.

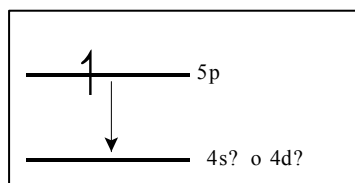


Figura 6.21

5) Determinar todos los posibles términos espectroscópicos correspondientes a un electrón situado en un orbital n = 3.

6) Supóngase un átomo de hidrógeno con una configuración electrónica 2p¹. ¿Cual es el valor del módulo del vector momento angular, y de su proyección sobre el eje z?. Determinar asimismo, los valores de ángulos permitidos entre dicho vector y el eje z.

PROBLEMAS

1) Normaliza las siguientes funciones:

a) $\sin[n\pi x/a]$ en el rango $0 \leq x \leq a$, siendo n entero.

b) Una constante en el rango $-a \leq x \leq a$.

c) Una constante en la superficie de una esfera.

d) $e^{-i\phi}$ en la superficie de una esfera.

d) $e^{-r/a}$ en el espacio tridimensional.

e) $x e^{-r/a}$ en el espacio tridimensional.

2) Calcular el valor que debe tomar r en unidades de a₀, para que exista el 99%, el 70% y el 50% de probabilidad de encontrar el electrón en un orbital 1s del átomo de hidrógeno.

3) Para el estado fundamental del átomo de H, calcular la probabilidad de encontrar al electrón

a) a una distancia menor que el radio más probable

b) a una distancia menor que el radio medio

c) a una distancia mayor que el punto de retorno clásico

4) En unidades atómicas, el orbital 1s del átomo de hidrógeno es $\psi_{1s} = e^{-r}/\pi^{1/2}$. Calcular para este orbital, el valor medio de las observables energía cinética y energía potencial. Comentar los resultados sabiendo que en unidades atómicas la energía de dicho orbital es $E_{1s} = -1/2$ u.a. de energía, y que el Hamiltoniano es:

$$H = -\frac{1}{2r^2} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - L^2 \right] - \frac{1}{r}$$

5) En unidades atómicas, los orbitales atómicos 1s y 2s tienen la forma:

$$\psi_{1s} = N e^{-r} \quad \psi_{2s} = N(2-r)e^{-r/2}$$

a) Normaliza los orbitales.

b) Comprobar que son ortogonales

6) En unidades atómicas, el orbital 2s del átomo de hidrógeno tiene la forma:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}(2-r)e^{-r/2}, \text{ siendo la función radial de dicho orbital: } R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$$

- a) Determinar la distancia, o distancias, r , a las que están situados los máximos de probabilidad de dicho orbital.
- b) Determinar la desviación cuadrática media a lo largo de eje r .