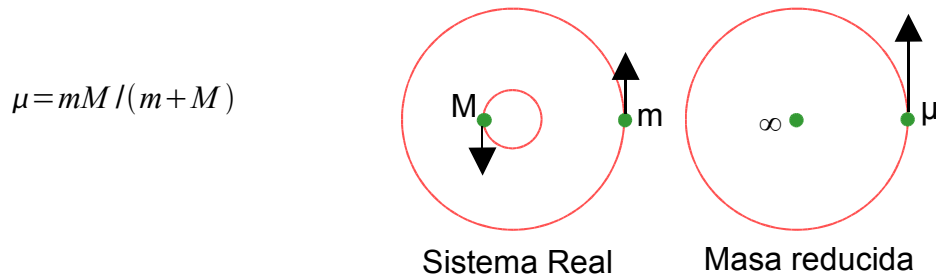


**El sistema físico**

Consideraremos el átomo como un sistema físico ligado tridimensionalmente y consistente de dos partículas, de masas  $m$  y  $M$ .



➤ **Ecuación de Schrödinger**

○ Potencial de Coulomb

$$V(R) = (X, Y, Z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-Ze^2}{r}, \quad F \propto \frac{1}{r^2}$$

Z=1	H	H	neutro
Z=2	He	Helio	ionizado

○ Energía total

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + V$$

donde

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$V = V(x, y, z)$$

Definiendo los operadores

$$p_x \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \qquad E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

La función de onda  $\Psi = \Psi(x, y, z)$  nos queda la ecuación de Schrödinger

$$-\hbar \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

tenemos,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Solución por cambio de variables

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) e^{-iEt/\hbar}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi$$

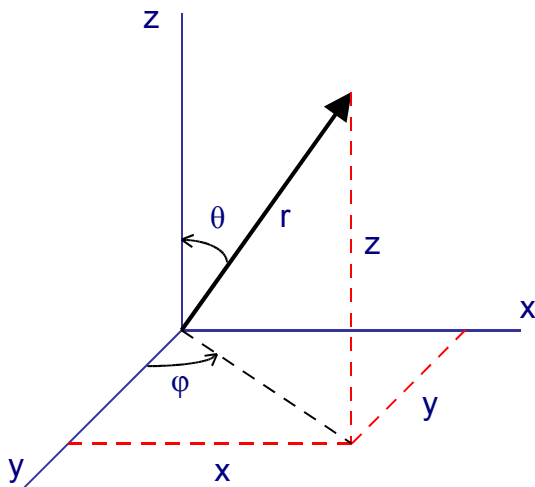
### Ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas

- $V = V(r)$  tiene simetría esférica

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

- Utilizando separación de variables esféricas

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$



$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \varphi) + V(r) \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

donde

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

realizando las derivadas parciales se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\Theta \Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \frac{R \Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + V R \Theta \Phi = E R \Theta \Phi$$

multiplicando la ecuación por

$$\frac{-2\mu r^2 \sin^2 \theta}{R \Theta \Phi \hbar^2}$$

tenemos

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)]$$

(hablar con el profesor para arreglar)

falta

Ambos lados deben ser iguales a una constante, por ejemplo  $-m_l^2$  : luego

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2 \quad \text{Ecuación Acimutal}$$

Ahora sustituimos  $-m_l^2$  en la ecuación general, nos queda (rearrreglando términos) :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

De nuevo obtenemos una ecuación de variables separadas... se iguala a una constante que llamaremos  $l(l+1)$

$$\frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) R = l(l+1) \frac{R}{r^2}$$

Colocando  $V(r) = \frac{-2e^2}{2\pi\epsilon_0 r}$

Llegamos a las expresiones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno.

### Ecuación para R

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{z^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right] = l(l+1) \frac{R}{r^2}$$

### Ecuación para $\Theta$

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta$$

### Ecuación para $\Phi$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \Phi$$

Así obtenemos tres ecuaciones diferenciales ordinarias: sólo la ecuación de R depende de la forma del potencial.

## ➤ Soluciones de la ecuaciones

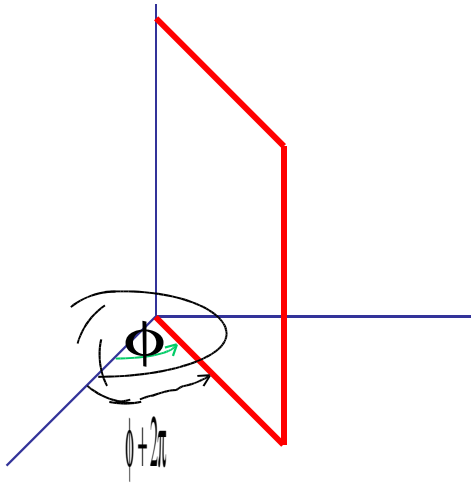
1. La ecuación para  $\Phi$  es la más fácil solución.

$$\Phi(\phi) = A e^{im_l \phi}$$

como  $\Phi$  no (¿?¿¿??¿) ser unívoca nos queda

$$A e^{im_l \phi} = A e^{im_l (\phi + 2\pi)}$$

de modo que  $\phi$  y  $\phi + 2\pi$  identifican el mismo plano



Esto sólo puede ocurrir si  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

La cantidad  $m_l \rightarrow$  número cuántico magnético

2. La ecuación para  $\Theta$  se resuelve de manera similar que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Se encuentran soluciones aceptables (finitas) siempre que la constante  $l$  sea tal que:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

y  $l$  se denomina el número cuántico orbital.

3. La ecuación para  $R$  es similar al utilizado en el caso del oscilador armónico simple. En este caso la condición que debe satisfacer la solución es que  $E$  debe ser positiva tener un valor negativo igual a

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

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

y que  $n \geq l + 1$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

## Números Cuánticos

Tabla de Números Cuánticos

<b>n</b>	<b>l</b>	<b>m<sub>l</sub></b>
1	0	0
2	0	0
2	1	0
2	1	±1
3	0	0
3	1	0
3	1	±1
3	2	0
3	2	±1
3	2	±2

Para un dado n

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Los números cuánticos permitidos para n= 1, 2, 3 para un átomo de electrón.

En base a los números cuánticos las soluciones aceptables para R son:

(ecuación)

donde el parámetro  $a_0$  es:

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

- $a_{nl}\left(\frac{Z_r}{a_0}\right)$  son polinomios en  $\frac{Z_r}{a_0}$  que toman diferentes formas de acuerdo a los valores n y l.
- $E_n$  sólo depende del número cuántico n.

### Número cuántico principal – n.

Cuantización de la energía

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

## Número cuántico orbital – $l$

Cuantización del momento. Este número tiene que ver con el hecho de que la energía total de la partícula (electrón) tiene una componente circular además del radial.

$$E = K_{RADIAL} + K_{ORBITAL} + V$$

## Número cuántico magnético – $m_l$

Está relacionado con la cuantización del espacio. El electrón en su movimiento genera una corriente eléctrica y un campo magnético de tipo dipolar. Las características de este campo están relacionadas con el vector  $\vec{L}$  del electrón.  $m_l$  especifica la dirección de  $\vec{L}$

## Autofunciones

Las autofunciones que describen las soluciones de las ecuaciones de Schrödinger para el átomo de hidrógeno toma la forma,

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{ml}(\phi)$$

La forma general para cada factor es:

$$\Phi_{ml}(\phi) = e^{im_l\phi}$$

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \text{sen}^{|m_l|} \theta$$

(polinomios en  $\cos \theta$ )

$$R_{nl}(r) = e^{-(cte)r/n} r^l \text{ (polinomios en } r)$$

Todas las autofunciones tienen básicamente la misma estructura matemática. Están expresadas en términos del parámetro:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$

donde  $a_0$  es el radio del átomo de Bohr.

## Densidad de Probabilidad

Ejercicio (Eisberg p.291)

Demuestre la autofunción

$$\Psi = r e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{i\phi}$$

representa una solución que satisface la ecuación de Schrödinger

El estudio de la información que se puede obtener de las autofunciones del átomo con un electrón consiste en el analizar las funciones de densidad de probabilidad  $\rightarrow \Psi^* \Psi$ .

$$\Psi^* \Psi = R_{nl}^* \Theta_{Lml}^* \Phi_{ml}^* R_{nl} \Theta_{Lml} \Phi_{ml}$$

Una descripción completa y simultánea de este producto es muy difícil (son funciones de tres coordenadas), pero se pueden separar las dependencias funcionales para cada coordenada.

## Densidad de Probabilidad Radial

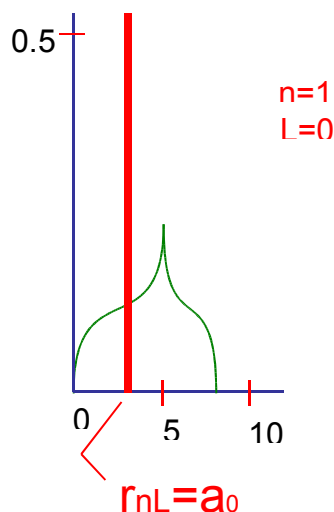
$$P_{nl} = (r) dr = R_{nl}^* (r) R_{nl} (r) r^2 dr$$

es la probabilidad por unidad de volumen, en el volumen limitado por dos esferas de radio  $r$  y  $r + dr$ .

Las funciones  $P_{nl}(r)$  no depende del número cuántico  $m_L$ .

Figura 1-5.

### Probabilidad Radial.



## Discusión.

1. No se obtienen valores definitivos de  $r, \theta, \phi$  sino sólo las probabilidades relativas de encontrar el electrón en varios lugares.
2. El electrón no se mueve alrededor del núcleo en alguna forma convencional. La probabilidad  $|\Psi|^2$  es independiente del tiempo y cambia considerablemente.

### **Dependencia angular de la densidadde probabilidad: dependencia azimutal.**

Ya sabemos que,

$$\Psi^*_{nLm_l} \Psi_{nLm_l} = R^*_{nL} R_{nL} \Theta^*_{Lm_l} \Theta_{Lm_l} \Phi^*_{mL} \Phi_{mL}$$

y que  $\Phi_{mL} = e^{imL\phi}$

donde  $m_L$  es el número cuántico magnético

En este caso la densidad de probabilidad

$$\Phi^*_{mL} \Phi_{mL} = e^{-imL\phi} e^{imL\phi} = 1..$$

Es una constante y no depende de  $\phi$

### **Interpretación.**

La probabilidad de encontrar el electrón a un ángulo acimutal  $\phi$  es una constante y no depende de  $\phi$  en absoluto. Esto quiere decir que, la densidad de probabilidad angular es simétrica alrededor del eje z, puesto que la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier ángulo  $\phi$  es la misma.

### ➤ **Densidad de probabilidad cenital**

La función  $\Theta$  varía con el ángulo cenital para todos los números cuánticos L y  $m_L$  excepto para  $L = m_L = 0$ . En este caso la densidad de probabilidad  $|\Theta|^2$  es constante  $= \frac{1}{2}$ . Esto significa que la densidad de probabilidad  $\Psi^* \Psi = |\Psi|^2$  tiene el mismo valor en cualquier dirección para una distancia dada r.

### ➤ **Autofuncion del átomo H**

Es costumbre especificar el número cuántico angular L del siguiente modo

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad i \quad \dots$$

( Esta notación se originó en un intento empírico de clasificar el espectro atómico en series llamadas:

Sharp(s), principal(p), diffuse (d), fundamental (f) .).

## Notación

Actualmente se utiliza una combinación del número cuántico principal con la letra que representa el número cuántico orbital. Por ejemplo, un estado  $n=2, l=0$  es el estado 2s, etc.

n=	L= 0	1	2	3	4	5
1	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	5g	
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h

La probabilidad  $P(r)dr$  de encontrar al electrón en una concha de radio  $r$  y volumen

$$dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \text{ es } P(r) = r^2 |R|^2 dr$$

(tabla pagina 7-19)

## ➤ Estados degenerados

Hemos visto que para el mismo número cuántico  $n$  existen dos o más autofunciones con la misma energía total  $E_n$ . En este fenómeno se denomina ‘degeneración’ y las correspondientes autofunciones se denominan ‘degeneradas’.

La degeneración cuántica depende de la dependencia radial del potencial.

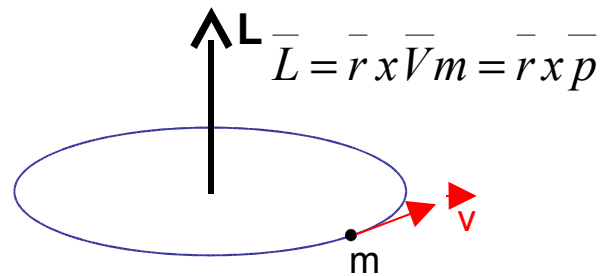
Para un átomo monoeléctrico aislado el número de funciones degeneradas

1. Para cada valor de  $n$ , hay  $n$  valores posibles de  $L$ .
2. Para cada valor de  $L$ , hay  $(2L+1)$  valores posibles de  $m_L$ .
3. Para cada valor de  $n$ , hay un total  $n^2$  autofunciones degeneradas.

N	1	2	3
L	0	0 1	0 1 2
$m_L$	0	0 -1 0 +1	0 -1 0 +1 -2 -1 0 1
	1	1 3	1 3 5
	1	4	9

### ➤ Impulso angular orbital

El número cuántico orbital L determina la magnitud L del momento angular del electrón  $\vec{L}$ , que es una cantidad vectorial.  $\vec{L}$  queda especificado por (L, dirección).

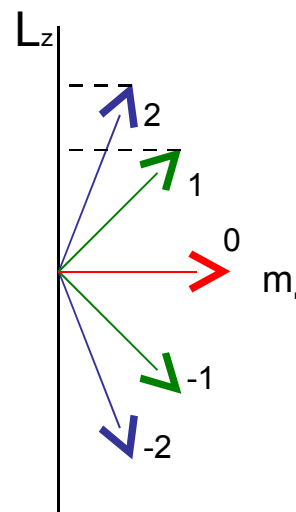


El electrón genera un campo magnético de tipo dipolar que puede, eventualmente, con un campo magnético externo. El número magnético  $m_L$  especifica la dirección de  $\vec{L} \rightarrow$  a este fenómeno se refiere como la 'cuantización espacial'.

$$l = 2$$

$$m_\ell = 0 \pm 1 \pm 2$$

En ausencia de campo B  
la dirección de L es arbitraria.



Ejercicios: (Eisberg / Resnick)

1. Tabla 6-2

2. Problemas Capítulos 6, p. 272

2.6.9.11.12.13

3. Problemas Capítulo 7

Preguntas 2.3.5.7.9.10.16.17

Problemas 1.4.5.7

(Beiser)

Capítulo 6    6.3(1), 6.5(4), 6.7(14)