

Átomos de un electrón

1

Ecuación de Schrödinger en 1D

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x,t) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial(\Psi(x,t))}{\partial t} \quad (1)$$

E_n 3D y coordenadas cartesianas

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + U \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2)$$

$$\text{donde } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3)$$

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad (4)$$

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

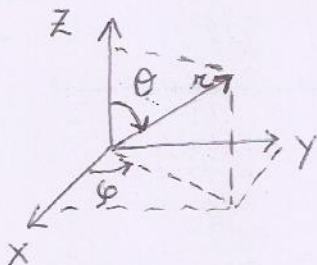
Si U no depende de t , esto es, $U = U(x, y, z)$ (5),

entonces $\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) e^{-iEt/\hbar}$ (6) y

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(x, y, z) + U(x, y, z) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (7)$$

$\Psi(x, y, z) = \text{autofunción}$; $E = \text{autovalor}$

Coordenadas esféricas (r, θ, φ)



$$x = r \text{ Sen } \theta \text{ Cos } \varphi \quad (8)$$

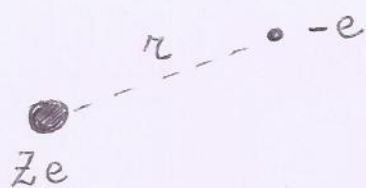
$$y = r \text{ Sen } \theta \text{ Sen } \varphi \quad (9)$$

$$z = r \text{ Cos } \theta \quad (10)$$

Energía potencial de un átomo de un electrón

2

$$U = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze e}{r} \quad (11)$$



U no depende de θ y φ .

$$U = U(r) \Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi, t) = \Psi(r, \theta, \varphi) e^{-iEt/\hbar} \quad (12)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \varphi) + U(r) \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi) \quad (13)$$

Ver Apéndice I (Eisberg - Resnick, pag. 807)

Operador Laplaciano en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (14)$$

Para resolver la ecuación (13) se usa el método de separación de variables, es decir, sustituir en (13) una solución del tipo

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (15)$$

(13) y (14) =>

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi(r, \theta, \phi)}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (16)$$

Sustituyendo (15) en (16):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\Theta \Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{R \Phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + U(r) R \Theta \Phi = E R \Theta \Phi \quad (17)$$

Multiplicando (17) por $-\frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{R \Theta \Phi \hbar^2}$ se obtiene

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = - \frac{\sin^2 \theta}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} (E - U(r)) \quad (18)$$

En la ecuación (18), el lado izquierdo no depende de r y θ ; el lado derecho no depende de ϕ . Sin embargo, el lado izquierdo es igual al lado derecho. La única forma que todo esto se cumpla es que tanto el lado izquierdo como el derecho sean iguales a una constante que obviamente no dependa ni de r y θ y ni de ϕ . Por conveniencia se escribe a esa constante como $-m_e^2$ por razones que se conocerán posteriormente. La ecuación (18) entonces puede representarse como dos ecuaciones, a saber,

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m_e^2 \Phi(\varphi) \quad (19) \quad 4$$

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - U(r)) = \frac{m_e^2}{\text{Sen}^2 \theta} - \frac{1}{\Theta(\theta) \text{Sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{Sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (20)$$

El lado izquierdo de la ec. (20) no depende de θ y el lado derecho no depende de r , y los dos lados son iguales. La única forma de que esto sea posible es que ambos lados sean iguales a una constante que no depende ni de r ni de θ . Por conveniencia se representa a esta constante por $l(l+1)$. La ecuación (20) puede entonces representarse como dos ecuaciones

$$-\frac{1}{\text{Sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{Sen} \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{m_e^2 \Theta(\theta)}{\text{Sen}^2 \theta} = l(l+1) \Theta(\theta) \quad (21)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U(r)) R(r) = l(l+1) \frac{R(r)}{r^2} \quad (22)$$

Al resolver las ecuaciones (22), (21) y (19) tenemos $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$ respectivamente y por lo tanto la autofunción $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$.

La solución de la ecuación (19) es

$$\Phi(\varphi) = e^{im_e \varphi} \quad (23)$$

Ya que $\Phi(\varphi)$ debe ser una función monovaluada

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow e^{im_e \varphi} = e^{im_e \varphi} e^{im_e 2\pi}$$

$$\Rightarrow e^{im_e 2\pi} = 1 \Rightarrow \cos(2\pi m_e) + i \sin(2\pi m_e) = 1$$

$$\Rightarrow \left. \begin{matrix} \sin(2\pi m_e) = 0 \\ \cos(2\pi m_e) = 1 \end{matrix} \right\} \Rightarrow m_e = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (24)$$

La solución de la ecuación (21) es finita solo si l es entero y además $l \geq |m_e|$ (25).

La inequación (25) se escribe como $|m_e| \leq l$

$$\Rightarrow -l \leq m_e \leq l \quad (26)$$

$$\Theta(\theta) = \Theta_{l, m_e}(\theta) = (\sin \theta)^{|m_e|} \underbrace{F_{l, |m_e|}(\cos \theta)}_{\text{polinomio que depende}} \quad (27)$$

continuamente de $\cos \theta$ y discretamente de l y $|m_e|$.

La ecuación (22) tiene soluciones asociadas a estados enlazados ($E < 0$) que son finitas solo si E tiene valores

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (28),$$

donde n es uno de los enteros $n = l+1, l+2, l+3, \dots$ (29)

La ecuación (29) también puede escribirse como $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ (30)

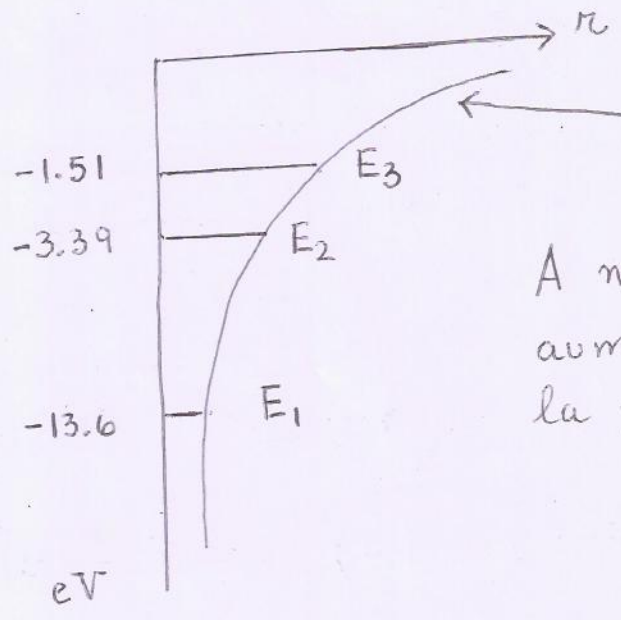
VER APÉNDICE H para soluciones.

La solución de la ecuación (22) es :

$$R(r) = R_{n,l}(r) = e^{-Zr/na_0} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l G_{n,l}(Zr/a_0) \quad (31),$$

donde $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ = radio de Bohr y $G_{n,l}$ es un polinomio en Zr/a_0 . ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2 = 0.53 \text{ \AA}$)

Atomo de hidrógeno



A medida que E_n aumenta, aumenta el rango de r en la zona donde $E > U$.

Números cuánticos

- n = número cuántico principal ; $n = 1, 2, 3, \dots$
- l = número cuántico azimutal ; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
- m_l = número cuántico magnético ; $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

La autofunción se escribe

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) \quad (32)$$

Ver Table 6.1 (Beiser, pag. 206)

Tabla 7.2 (Eisberg-Resnick, pag. 290)

TABLE 6.1 Normalized Wave Functions of the Hydrogen Atom for $n = 1, 2,$ and 3^*

n	l	m_l	$\Phi(\phi)$	$\Theta(\theta)$	$R(r)$	$\psi(r, \theta, \phi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{81\sqrt{3} a_0^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi} a_0^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

*The quantity $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e^2 = 5.292 \times 10^{-11}$ m is equal to the radius of the innermost Bohr orbit.

To exhibit the dependence of R , Θ , and Ψ upon the quantum numbers n , l , m , we may write for the electron wave functions of the hydrogen atom

$$\psi = R_{nl}\Theta_{lm_i}\Phi_{m_l} \quad (6.18)$$

The wave functions R , Θ , and Φ together with ψ are given in Table 6.1 for $n = 1, 2,$ and 3 .

TABLE 7-2. Some Eigenfunctions for the One-Electron Atom.

Quantum Numbers			Eigenfunctions
n	l	m_l	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

$$\Psi = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{lm}(\phi)$$

$$\Psi^* \Psi = R^* R \Theta^* \Theta \Phi^* \Phi$$

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

Degeneración

Número de autofunciones que están asociadas al mismo autovalor.

En el caso del autovalor E_n , ¿Cuántas autofunciones tienen el mismo E_n ?

- ✓ Sabemos que $n = 1, 2, 3, \dots$ y que por cada n , l puede tener los valores desde 0 hasta $n-1$; y que por cada l , m_l puede tener los valores $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$.
- ✓ En realidad por cada valor l , hay $2l+1$ valores de m_l .
- ✓ y por cada valor n , hay n valores de l .

La pregunta es: Por cada valor de n , ¿Cuántos valores de m_l hay? Ese número es la degeneración.

$$\text{deg} = \sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \sum_{l=1}^{n-1} l + \sum_{i=1}^n 1$$

$$\text{deg} = 2 \frac{(n-1)(n)}{2} + n = n^2 \quad (33)$$

Ejemplo de degeneración $n-1$
↓

Si $n = 3 \Rightarrow l = 0, 1, 2$

Si $l = 0 \Rightarrow m_l = 0$

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0, 1$

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

$n=3$	l	m_l
	0	0
	1	-1, 0, 1
	2	-2, -1, 0, 1, 2

- ψ_{300}
- $\psi_{31-1}, \psi_{310}, \psi_{311}$
- $\psi_{32-2}, \psi_{32-1}, \psi_{320}, \psi_{321}, \psi_{322}$

9 autofunciones ✓
 $deg = n^2 = 3^2 = 9 \quad \checkmark$

Comentarios

✓ Cuando $V(r)$ es la energía potencial $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$,
 por cada valor de n , existen n^2 autofunciones
 que tienen el mismo valor de energía E_n .

✓ Más adelante se verá que la orientación del átomo
 está dada por el número cuántico magnético m_l .
 Ya que la energía E_n solo depende de n (y no
 depende de m_l), esto quiere decir que la energía
 total del átomo es independiente de la orientación
 del átomo en el espacio. Esto es una consecuencia
 del hecho de que V tiene simetría esférica: solo
 depende de r (no depende de θ y ϕ).

✓ Para un l específico, al no depender la energía total del átomo de m_l , entonces todas las autofunciones que tengan valores de m_l asociados a dicho l , tienen la misma energía. Como por cada valor de l hay $2l+1$ valores de m_l , entonces por cada valor de l hay $2l+1$ autofunciones con el mismo valor de energía. Por lo tanto la degeneración con respecto al número cuántico magnético m_l es $2l+1$.

Esa degeneración se origina en el hecho de que siendo la energía potencial U una función con simetría esférica, entonces la energía total E_n del átomo no depende de la orientación del átomo en el espacio.

✓ La degeneración con respecto a l (ya que por cada valor de n existen n valores de l) se debe a la dependencia particular que tiene la energía potencial U en r , que en el caso de un átomo hidrogenoide es proporcional a $\frac{1}{r}$.

Remoción de la degeneración de la Energía

- ✓ El término "remoción de la degeneración" se refiere a que estableciéndose en el sistema una energía potencial U' distinta a la energía potencial U con la que existía la degeneración n^2 , se logre que las n^2 autofunciones degeneradas asuman energías distintas.
- ✓ Mas adelante se verá que si se aplica un campo magnético (externo) al átomo, la energía total del átomo depende de n y m_l . Esto implica que "se remueve" la degeneración que existía con respecto a m_l cuando no había campo magnético. Esto implica también que la energía total del átomo E_{n, m_l} depende de la orientación del átomo, pues dicha orientación depende de m_l .
- ✓ Para remover la degeneración de la energía proveniente del número cuántico azimutal l , se debe establecer en el sistema, una energía potencial U' que, siendo esféricamente simétrica, tenga una dependencia en r distinta de la coulombiana $\frac{1}{r}$. Esto se estudiará luego.

Autofunciones de un átomo hidrogenoide

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{l, m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (34)$$

donde

$$R_{nl}(r) = e^{-\left(\frac{Zr}{na_0}\right)} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l G_{nl}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (35), \quad (\text{Ver Fig. 6.8, pag. 213 Beiser}^*)$$

$$\Theta_{l, m_l}(\theta) = (\sin \theta)^{|m_l|} F_{l, |m_l|}(\cos \theta) \quad (36),$$

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi} \quad (37).$$

Densidad de probabilidad

*	$l=0$ (s);	$l=1$ (p);	$l=2$ (d)
Ejemplo:	1s	$n=1$	$l=0$
	2s	$n=2$	$l=0$
	2p	$n=2$	$l=1$

✓ Función de onda $\Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi, t) = \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}} \quad (38)$

✓ Densidad de probabilidad = Probabilidad por unidad de volumen

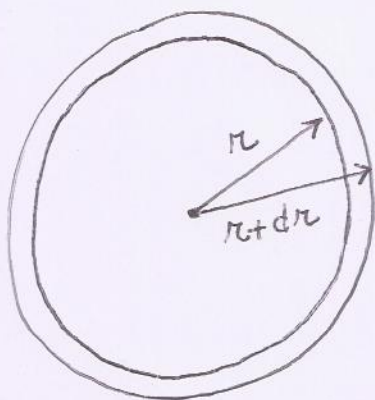
$$\Downarrow$$

$$|\Psi(r, \theta, \varphi, t)|^2 = |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 \quad (39)$$

✓ La probabilidad de que el electrón del átomo hidrogenoide se encuentre entre r y $r+dr$
entre θ y $\theta+d\theta$ y
entre φ y $\varphi+d\varphi$ es

$$|\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi, \text{ donde}$$

$dVol = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ es el diferencial de volumen en coordenadas esféricas. (Ver Fig. 6.9, Beiser, pag. 213)



La probabilidad para encontrar al electrón entre r y $r+dr$, se encuentra integrando θ de 0 a π y ϕ de 0 a 2π . Es decir:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |\Psi_{n\ell m_{\ell}}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \text{Sen} \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \\
 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |R_{n\ell}(r)|^2 |\Theta_{\ell, m_{\ell}}(\theta)|^2 |\Phi_{m_{\ell}}(\phi)|^2 r^2 \text{Sen} \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \\
 &= |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 \, dr \int_0^{2\pi} |\Phi_{m_{\ell}}(\phi)|^2 \, d\phi \int_0^{\pi} |\Theta_{\ell, m_{\ell}}(\theta)|^2 \text{Sen} \theta \, d\theta \quad (40)
 \end{aligned}$$

Como $\Phi_{m_{\ell}}(\phi)$ y $\Theta_{\ell, m_{\ell}}(\theta)$ están normalizadas, cada una de las integrales contenidas en (40) es igual a 1. De esta forma, la probabilidad para encontrar al electrón entre r y $r+dr$ queda igual a $|R_{n\ell}(r)|^2 r^2 \, dr$. Asignemos un símbolo a esta cantidad.

$$P_{n\ell}(r) \, dr = |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 \, dr \quad (41).$$

✓ En la ecuación (41), la cantidad $P_{ne}(r)$ se interpreta como una probabilidad por unidad de longitud en la dirección radial

$$P_{ne}(r) = |R_{ne}(r)|^2 r^2 = R_{ne}^*(r) R_{ne}(r) r^2 \quad (41)$$

✓ La figura 7.5 del libro de Eisberg-Resnick (pag. 293) contiene una muy buena ilustración de la densidad de probabilidad radial para un electrón que se encuentra en distintos estados:

$$n=1, l=0$$

$$n=2, l=0$$

$$n=2, l=1$$

$$n=3, l=0$$

$$n=3, l=1$$

$$n=3, l=2$$

✓ En el libro de Beiser se muestra también una figura (Figura 6.11, pag. 214) que puede ser útil para visualizar el comportamiento de la densidad de probabilidad radial $P_{ne}(r)$.

✓ De la figura 7.5 se observa que cuando el átomo se encuentra en uno de sus estados, existe una alta probabilidad de que el electrón se encuentre en un rango o intervalo de r restringido. Visualmente es como si el electrón se encuentra mayormente entre dos esféricas concéntricas con el núcleo.

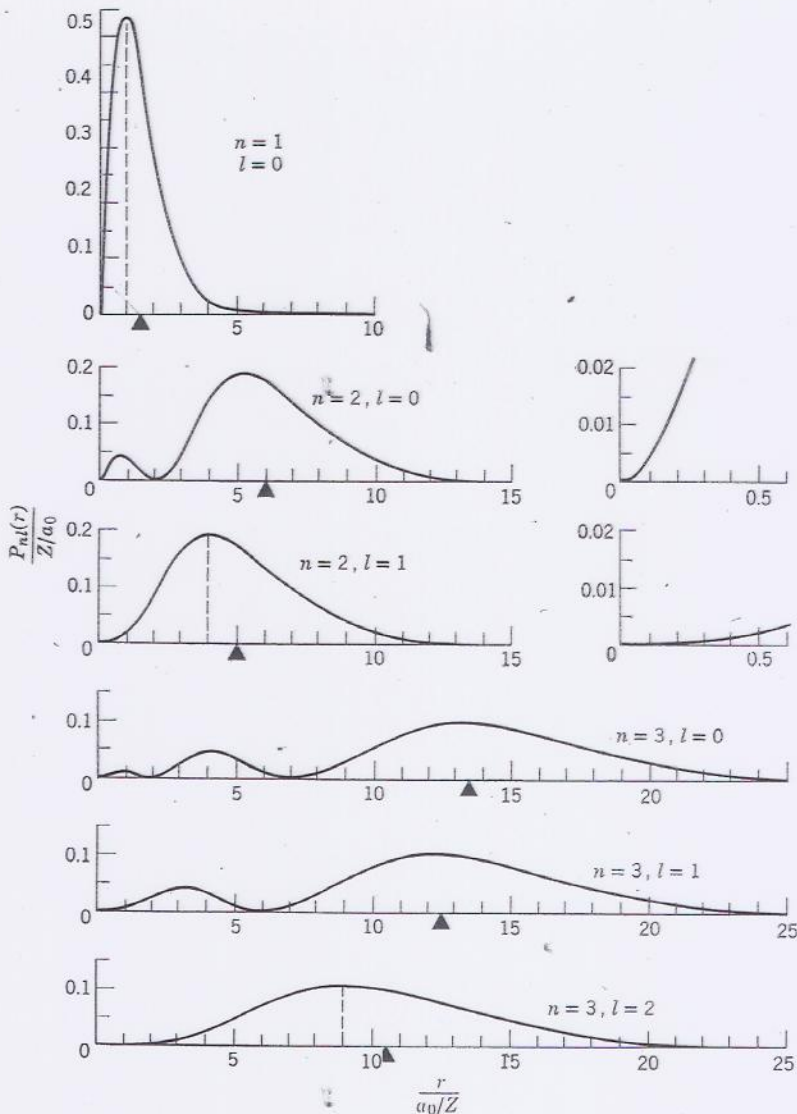


FIGURE 7-5

The radial probability density for the electron in a one-electron atom for $n = 1, 2, 3$ and the values of l shown. The triangle on each abscissa indicates the value of \overline{r}_{nl} as given by (7-31). For $n = 2$ the plots are redrawn with abscissa and ordinate scales expanded by a factor of 10 to show the behavior of $P_{nl}(r)$ near the origin. Note that in the three cases for which $l = l_{\max} = n - 1$ the maximum of $P_{nl}(r)$ occurs at $r_{\text{Bohr}} = n^2 a_0 / Z$, which is indicated by the location of the dashed line.

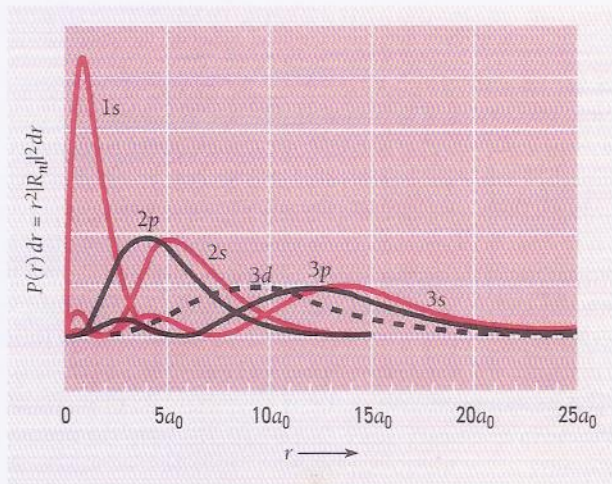


Figure 6.11 The probability of finding the electron in a hydrogen atom at a distance between r and $r + dr$ from the nucleus for the quantum states of Fig. 6.8.

- ✓ Para caracterizar más apropiadamente dónde se encuentra en promedio el electrón cuando su autofunción radial es $R = R_{nl}(r)$, se utiliza el valor esperado

$$\bar{r}_{nl} = \int_0^{\infty} r P_{nl}(r) dr \quad (42)$$

Evaluando la integral se obtiene

$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (43)$$

- ✓ En la figura 7.5 (Eisberg - Resnick) los valores de \bar{r}_{nl} se indican con pequeños triángulos.
- ✓ En la figura 7.5 se indican también los valores $\frac{r}{a_0/Z}$ a los que la densidad de probabilidad radial $P_{nl}(r)$ es máxima cuando l es el valor máximo $n-1$. Es importante darse cuenta que en este caso, los valores de r corresponden o son iguales a los valores de las órbitas (asociadas a ^{los} números cuánticos n) de Bohr ($r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$) obtenidas en capítulos previos.
- ✓ Los valores \bar{r}_{nl} aumentan con n porque al aumentar n , las regiones en r clásicamente permitidas se "expanden" como se observó en la figura de la página 6 de este documento.

✓ Leer y/o hacer los ejemplos 7.3 y 7.4 (Eisberg-Resnick, 15 pags. 294-295)

✓ Observando la fig. 7.5, para los casos $(n=2, l=0)$ y $(n=2, l=1)$, se concluye que solamente cuando $l=0$, la densidad de probabilidad tiene un valor apreciable cuando $r \rightarrow 0$.

Se puede demostrar (ver también autofunciones en la Tabla 7.2) que todas las autofunciones complejas con

$$\psi \propto r^l \quad \text{cuando } r \rightarrow 0 \quad (44)$$

Esto implica que

$$|\psi|^2 \propto r^{2l} \quad \text{cuando } r \rightarrow 0 \quad (45)$$

La ecuación (45) significa que la densidad de probabilidad de encontrar al electrón cercano al núcleo del átomo ($r=0$) es relativamente grande cuando $l=0$ y disminuye drásticamente a medida que el valor de l aumenta.

✓ Más adelante se verá que el comportamiento r^l de las autofunciones, cuando r es pequeño, es muy importante en la estructura de átomos multielectrónicos. Se verá también que el comportamiento r^l se debe al momento angular del átomo que depende de l .

Dependencia angular de la densidad de probabilidad

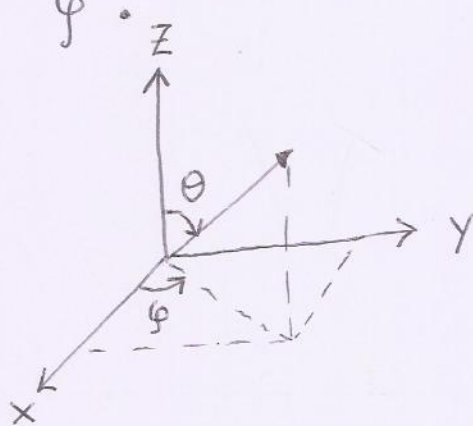
16

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{l,m}(\theta)|^2 |\Phi_{lm}(\varphi)|^2 \quad (46)$$

$$\text{Ya que } \Phi_{lm}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (47),$$

$$|\Phi_{lm}(\varphi)|^2 = \Phi_{lm}^*(\varphi) \Phi_{lm}(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \quad (48).$$

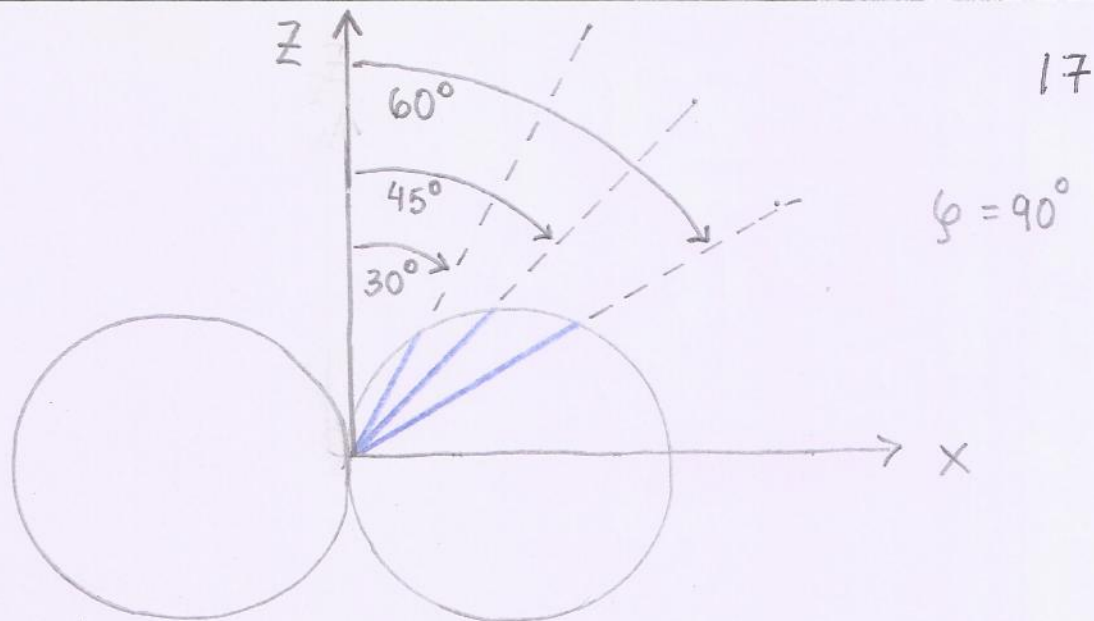
(48) significa que la densidad de probabilidad $|\Psi_{nlm}|^2$ no depende de φ .



(48) también quiere decir que el comportamiento en 3D de la densidad de probabilidad $|\Psi_{nlm}|^2$ está determinado por $|R_{nl}(r)|^2 = \frac{P_{nl}(r)}{r^2}$ (visto anteriormente) y por $|Y_{l,m}(\theta)|^2$ que puede pensarse como un factor que modula (afecta) al factor $|R_{nl}(r)|^2$ y que depende de la dirección θ .

Ver diagramas polares (Figuras 7.7, 7.8 y 7.9,
Eisberg - Resnick, pags.
297 - 299)

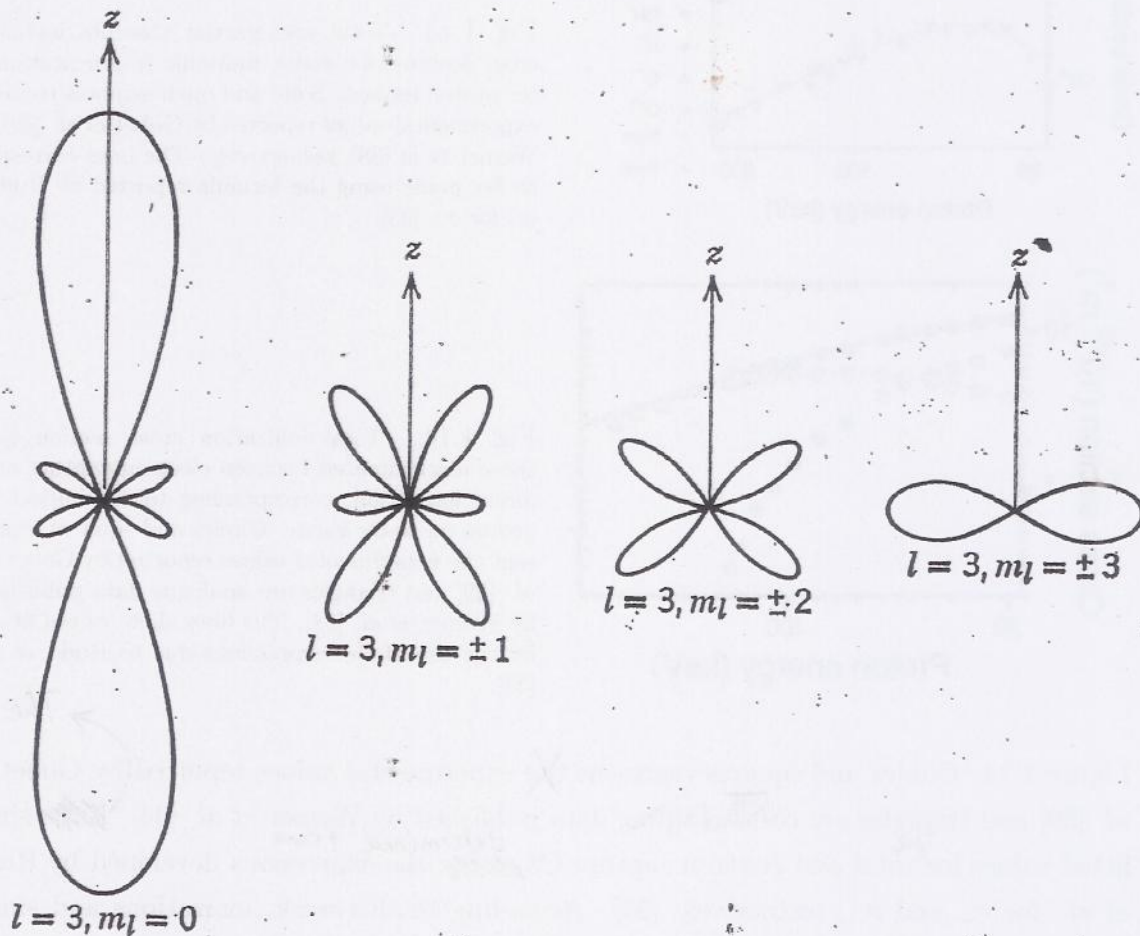
Leer pags. 298 y 299. Leer y/o hacer Ejemplo 7.5
(pag. 299).



- ✓ Diagrama polar del factor $|\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta)|^2 |\Phi_{m_\ell}(\phi)|^2$ que determina la dependencia en función de θ y ϕ de la densidad de probabilidad del electrón de un átomo hidrogenoide. En este caso $\ell = 1$, $m_\ell = \pm 1$. (las curvas no son esferas aunque parecen)
- ✓ El tamaño de cada segmento continuo es igual al valor del factor $|\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta)|^2 |\Phi_{m_\ell}(\phi)|^2$ para $\theta = 30^\circ$, $\phi = 90^\circ$; $\theta = 45^\circ$, $\phi = 90^\circ$; $\theta = 60^\circ$, $\phi = 90^\circ$.
- ✓ Al rotar la figura en 360° alrededor del eje z se genera una "superficie de revolución" que contiene los valores del factor $|\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta)|^2 |\Phi_{m_\ell}(\phi)|^2$ para todos los pares de valores (θ, ϕ) .

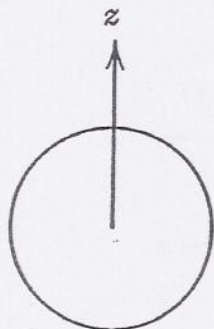
Analizar diagramas polares (Figs. 7.8 y 7.9, pags. 298 y 299)
Eisberg - Resnick

- ✓ La Fig. 7.8 ilustra la dependencia del factor $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2$ con el número cuántico magnético m_l para un valor dado de l (En este caso $l=3$).
 - ✓ La Fig. 7.9 muestra la dependencia de $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2$ con el número cuántico azimutal l para los casos de máximo valor de $|m_l|$.
 - ✓ De la Fig. 7.8 se concluye que a medida que m_l aumenta, la región donde $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2$ es mayor cambia del eje Z al plano perpendicular al eje Z .
 - ✓ De la Fig. 7.9 se concluye que cuando $|m_l|$ es el máximo valor, la densidad de probabilidad se vuelve más intensa en el plano perpendicular al eje Z .
- En el caso $l=0, m_l=0$ (estado base del átomo), la densidad de probabilidad angular no depende ni de θ ni de φ , es decir, es esféricamente simétrica. Cuando $l=4, m_l=\pm 4$, la densidad de probabilidad angular es muy pronunciada en el plano perpendicular al eje Z .

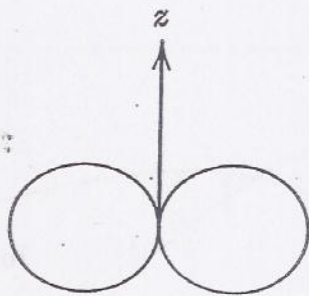
**FIGURE 7-8**

Polar diagrams of the directional dependence of the one-electron atomic probability densities for $l = 3; m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

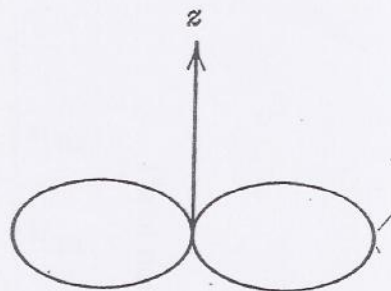
-ELECTRON ATOMS



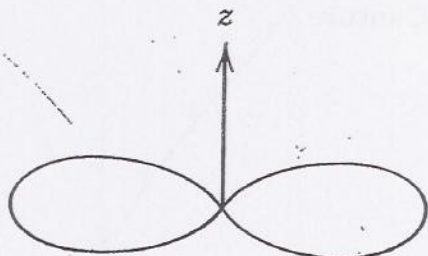
$$l = 0, m_l = 0$$



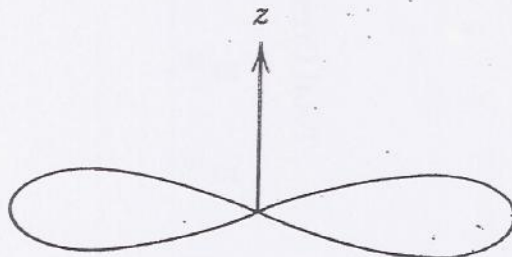
$$l = 1, m_l = \pm 1$$



$$l = 2, m_l = \pm 2$$



$$l = 3, m_l = \pm 3$$



$$l = 4, m_l = \pm 4$$

Ver Fig. 7.10 (Eisberg - Resnick, pag. 300)
e interpretar usando las Figuras 7.5 (pag. 293)
y 7.9 (pag. 299).

19

Comentario sobre la dirección arbitraria del eje Z

- ✓ En general, no es posible observar ninguna de las densidades de probabilidad de la Figura 7.10 al hacer mediciones en sistemas que contienen átomos libres, es decir, átomos que están aislados de campos magnéticos o campos eléctricos externos.
- ✓ Exceptuando el estado base ($n=1, l=0$), cualquier otro estado forma parte de un grupo de estados degenerados asociados todos a un valor de n . Debido a que las energías de estados degenerados son iguales, no es posible realizar mediciones separadas de los diferentes patrones de densidad de probabilidad mostrados en la Fig. 7.10 para estados degenerados.

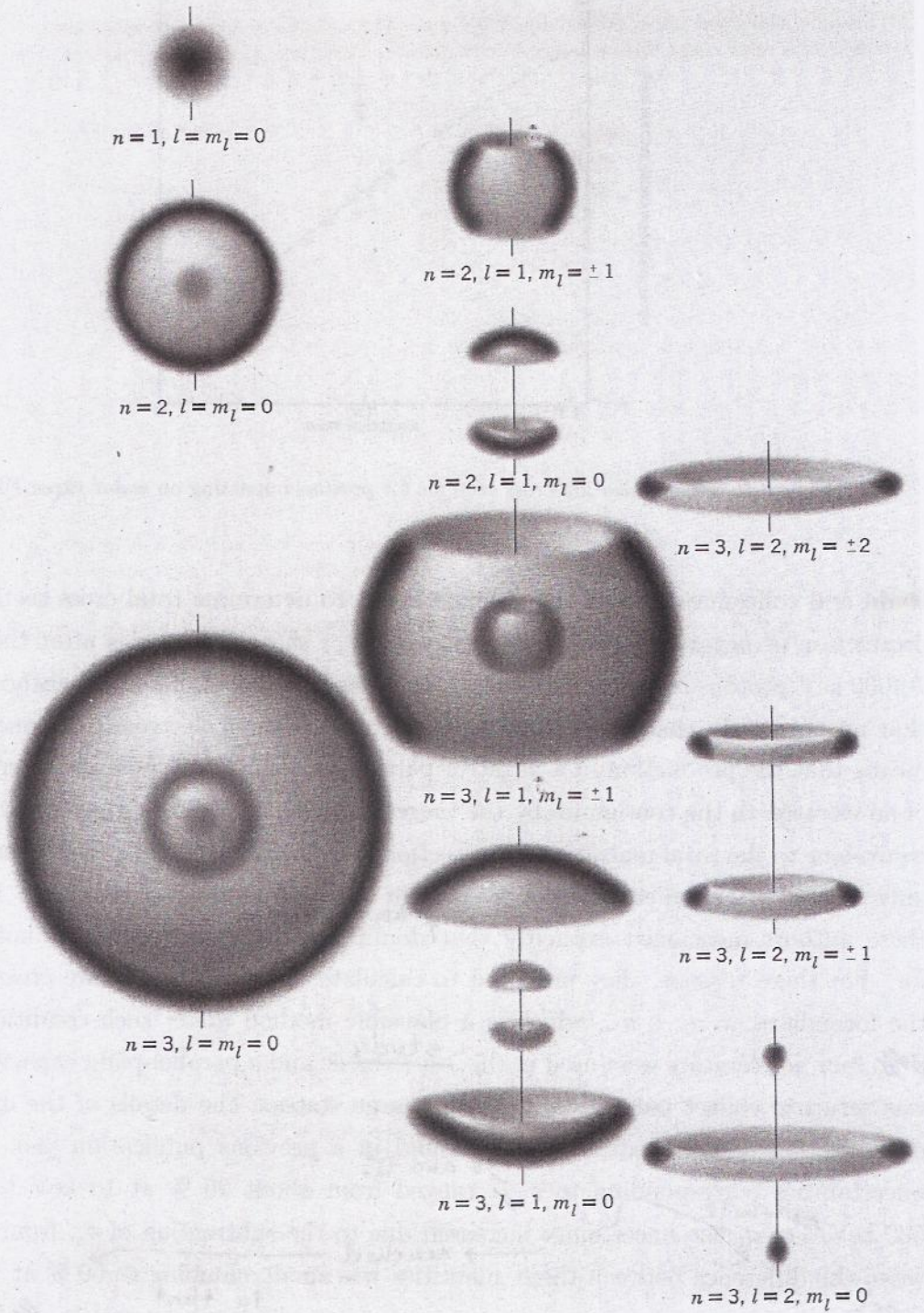


FIGURE 7-10

An artist's conception of the three-dimensional appearance of several one-electron atom probability density functions. For each of the drawings a line represents the z axis. If all the probability densities for a given n and l are combined, the result is spherically symmetrical.

Por ejemplo (Ejemplo 7.5, Eisberg - Resnick) 20
 si tuviésemos una colección o sistema que
 contiene átomos hidrogenoides del mismo tipo,
 todos ellos con la energía E_2 , entonces al
 ser $n=2 \Rightarrow$ degeneración $= n^2 = 4$, siendo
 los estados degenerados aquellos correspondientes a:

$$n=2 \quad l=0 \quad m_l=0 \quad \Rightarrow \psi_{200}$$

$$n=2 \quad l=1 \quad m_l=-1 \quad \Rightarrow \psi_{21-1}$$

$$n=2 \quad l=1 \quad m_l=0 \quad \Rightarrow \psi_{210}$$

$$n=2 \quad l=1 \quad m_l=1 \quad \Rightarrow \psi_{211}$$

Ya que cada estado (autofunción) escrito arriba
 tiene la misma energía E_2 y no es posible
 medir \dots (para cada estado) la densidad
 de probabilidad $|\psi_{nlm_l}|^2$, todo lo que podemos
 medir es un promedio de las densidades de
 probabilidad de los estados degenerados asociados
 a $n=2$, esto es

$$\frac{1}{4} \left(|\psi_{200}|^2 + |\psi_{21-1}|^2 + |\psi_{210}|^2 + |\psi_{211}|^2 \right)$$

$$= \frac{1}{128 \pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-Zr/a_0} \left[\left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \left(\frac{1}{2} \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \right) \right]$$

$$= \frac{1}{128 \pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-Zr/a_0} \left[\left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] \quad (49)$$

- ✓ La ecuación (49) representa la densidad de probabilidad que sería obtenida a partir de una serie de mediciones de las posiciones de ^{los} electrones de átomos hidrogenoides ^{del mismo tipo} que se encuentran en el estado $n = 2$ con energía E_2 .
- ✓ Hay que notar que la expresión (49) tiene simetría esférica.
- ✓ Otra cosa importante es que a partir de estas mediciones no se puede determinar una dirección específica (o preferencial) para el eje Z , lo cual es consistente con que se suponga (al realizar cálculos) que la dirección del eje Z es completamente arbitraria.
- ✓ Lo dicho anteriormente es también consistente con el hecho de que la energía potencial coulombiana $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ es esféricamente simétrica.
- ✓ Se puede decir que una capa atómica contiene todos los estados (autofunciones) asociados a un valor específico de n .

✓ Para facilitar la comunicación se dice que

$n = 1$ (Capa K)
 $n = 2$ (Capa L)
 $n = 3$ (Capa M)
 $n = 4$ (Capa N)
 $n = 5$ (Capa O)

⋮

✓ Por otro lado, se define a una sub-capa como un subconjunto de una capa que contiene todos los estados (autofunciones) asociados a un valor de n y a un valor de l .

✓ Por ejemplo, para $n=2$ (Capa L) hay dos subcapas: la correspondiente a $n=2$ $l=0$ y la correspondiente a $n=2$ $l=1$.

✓ Se acostumbra a identificar a:

$l=0$	con	la	letra	s
$l=1$	"	"	"	p
$l=2$	"	"	"	d
$l=3$	"	"	"	f
$l=4$	"	"	"	g
$l=5$	"	"	"	h
$l=6$	"	"	"	i
$l=7$	"	"	"	j

✓ Se acostumbra a representar cada sub-capas asociada al par (n, l) como n seguida inmediatamente por la letra que representa a l . Por ejemplo, si la sub-capas es la que corresponde a $n=2, l=0$ entonces se puede representar por $2s$. Si la sub-capas corresponde a $n=2, l=1$ entonces se representa como $2p$.

✓ Note que la densidad de probabilidad asociada a la sub-capas $2s$ ($n=2, l=0$) constituida por un solo estado (Ψ_{200}), es igual a

$$|\Psi_{200}|^2 = \left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{zr}{a_0} \right) e^{-zr/2a_0} \right)^2$$

$$= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^3 \left(2 - \frac{zr}{a_0} \right)^2 e^{-zr/a_0} \quad (50),$$

mientras que la densidad de probabilidad correspondiente a la sub-capas $2p$, constituida por las autofunciones Ψ_{21-1} , Ψ_{210} y Ψ_{211} , es igual a

$$|\Psi_{21-1}|^2 + |\Psi_{210}|^2 + |\Psi_{211}|^2 = \left| \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0} e^{-zr/2a_0} \text{Sen}\theta e^{-i\varphi} \right|^2$$

$$+ \left| \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0} e^{-zr/2a_0} \text{Cos}\theta \right|^2 + \left| \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0} e^{-zr/2a_0} \text{Sen}\theta e^{+i\varphi} \right|^2$$

$$\Rightarrow |\Psi_{21-1}|^2 + |\Psi_{210}|^2 + |\Psi_{211}|^2 = \frac{1}{64\pi} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{zr}{a_0}\right)^2 e^{-zr/a_0} \text{Sen}^2 \theta$$

$$+ \frac{1}{32\pi} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{zr}{a_0}\right)^2 e^{-zr/a_0} \text{Cos}^2 \theta + \frac{1}{64\pi} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{zr}{a_0}\right)^2 e^{-zr/a_0} \text{Sen}^2 \theta$$

$$\Rightarrow |\Psi_{21-1}|^2 + |\Psi_{210}|^2 + |\Psi_{211}|^2 = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{zr}{a_0}\right)^2 e^{-zr/a_0} \quad (51)$$

✓ De las ecuaciones (50) y (51) podemos ver que la densidad de probabilidad asociada a cada sub-capas ^(2s y 2p) es esféricamente simétrica.

✓ Es obvio que la densidad de probabilidad asociada a la capa $n=2$ (Capa L) es también esféricamente simétrica pues depende de la suma de las ecuaciones (50) y (51).
(Ver pags. 301 y 302, Eisberg-Resnick)

¿Cuándo la orientación del eje Z no es arbitraria?

Cuando existe una dirección preferencial definida, por ejemplo, por un campo magnético o eléctrico externo aplicado en esa dirección a un sistema de átomos hidrogenoides. En ese campo, los estados cuánticos dejan de ser degenerados (como se verá más adelante) y las mediciones de la densidad de probabilidad de los átomos en un estado Ψ_{nlm} específico pueden ser realizadas. De hecho, estas mediciones pueden usarse para determinar la dirección del campo externo (eje Z).