

Universidad Nacional de Río Negro

Física Moderna A - 2017

- **Unidad** 05 – el átomo de hidrógeno
- **Clase** UO5C03
- **Fecha** 08 Junio 2017
- **Cont** Probabilidades
- **Cátedra** Asorey
- **Web**

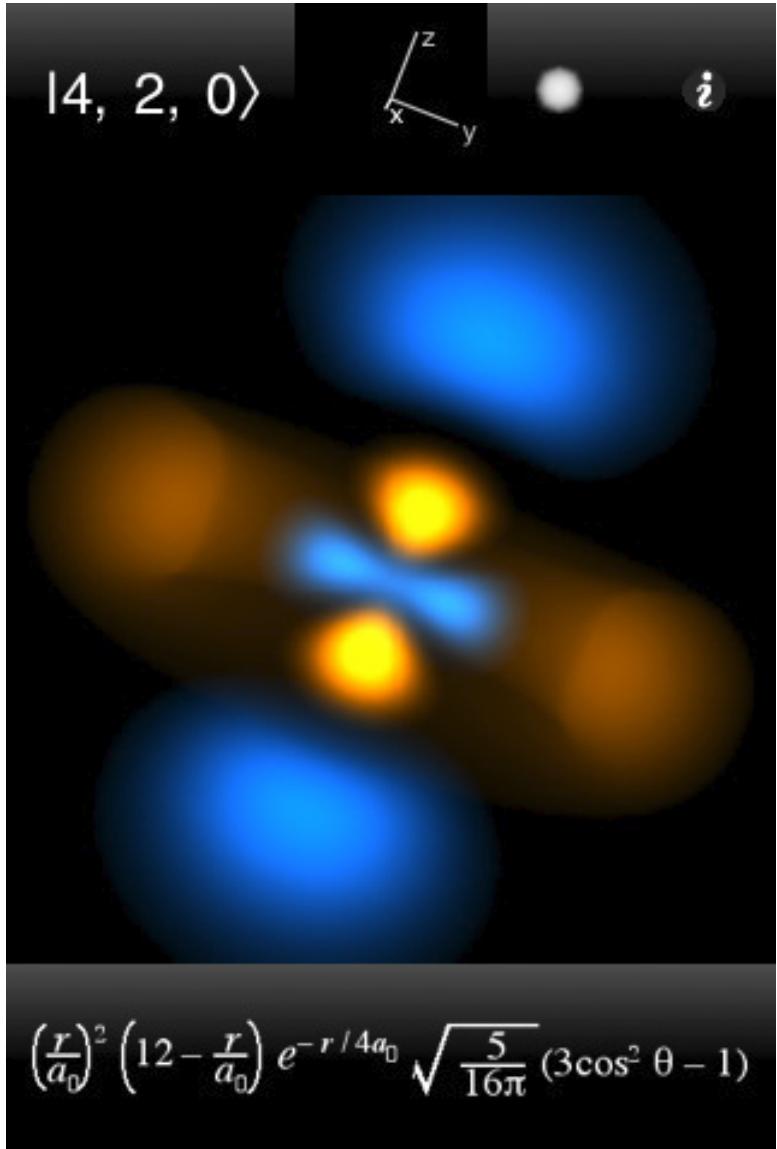
<https://github.com/asoreyh/unrn-moderna-a>



“Los átomos se comportan como átomos, nada más”.
John Gribbin

Unidad 5: El átomo de hidrógeno

Martes 30 de mayo al Martes 13 de Junio



- Ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Solución de la ecuación de Schrödinger. Números cuánticos. Autovalores de energía. Orbitales atómicos.
- *Apéndice matemático: Ecuaciones diferenciales separables.*

Tres EDOs separadas: radial, cenital y acimutal

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

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = [l(l+1) + (\kappa r - \varepsilon r^2)] R, \quad \varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \kappa = \frac{-2me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$$

$$\frac{d^2 F}{d \varphi^2} = -m_l^2 F$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)T(\theta)F(\varphi)$$

Las soluciones a estas tres EDOs generan los “famosos” tres números cuánticos de la tabla periódica: n, l, m

- La solución acimutal ya la tenemos muy conocida

$$\frac{d^2 F}{d \varphi^2} = -m_l^2 F \rightarrow F(\varphi) = A e^{i m_l \varphi}$$

- La simetría acimutal del problema, necesaria para que Y no sea multivaluada, requiere

$$F(\varphi) = F(\varphi + 2\pi) \rightarrow A e^{i m_l \varphi} = A e^{i m_l (\varphi + 2\pi)}$$

$$\Rightarrow m_l \in \mathbb{Z}, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

m_l es el número cuántico magnético

- La soluciones de la ecuación cenital

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

- Relación entre l y m_l

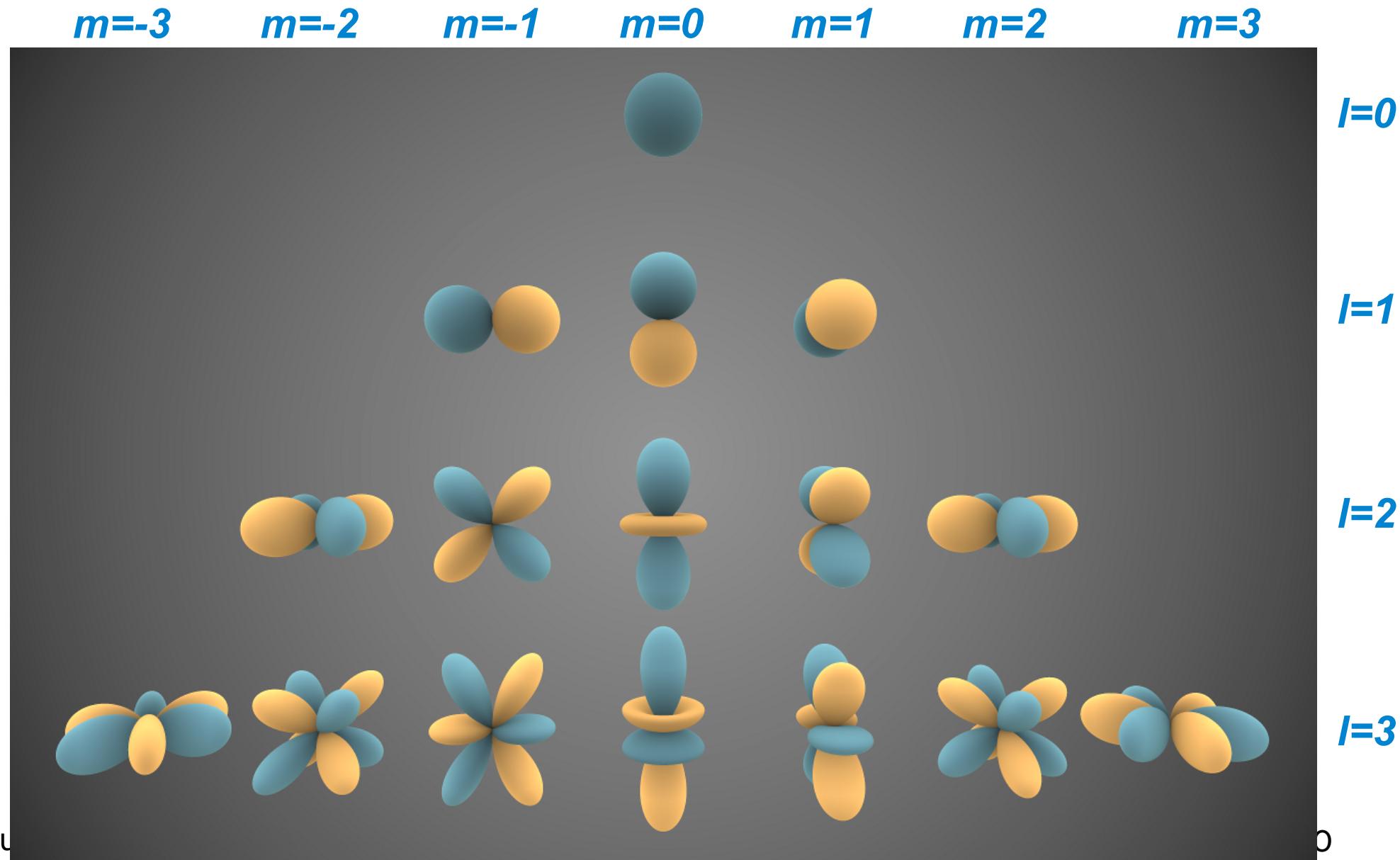
$|m_l| \leq l \rightarrow m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l \rightarrow (2l+1)$ valores posibles
y sus soluciones son

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = T_l^{m_l}(\theta) F^{m_l}(\varphi)$$

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = N_l^{m_l} P_l^{m_l}(\cos \varphi) e^{im_l \varphi}, \quad N_l^{m_l} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m_l)!}{4\pi(l+m_l)!}}$$

- Y_l^{ml} son los armónicos esféricos, y $P_l^{ml}(\cos \theta)$ son los polinomios asociados de Legendre

Armónicos Esféricos Y_l^m , $l=0, 1, 2, 3, 4$



Notación para l (notación espectroscópica)

- Por razones históricas los valores de l reciben nombres:

$l =$	Nombre
0	s (<i>sharp</i>)
1	p (<i>principal</i>)
2	d (<i>diffuse</i>)
3	f (<i>fundamental</i>)
4	g
5, 6, 7, ...	h, i, j, ...

Solución radial

- Introduce el número cuántico principal, n . Las soluciones dependen de n y l .

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = [l(l+1) + (\kappa r - \varepsilon r^2)] R \rightarrow n, l \quad l=0,1,\dots,n-1$$

- Cuya solución es

$$R_n^l(\rho) = \rho^l G_n(\rho) e^{-\rho/n}, \text{ y } \rho \equiv \frac{r}{a_0}$$

- Y G_n son los polinomios de Laguerre, evaluados en ρ :

$$R_n^l(\rho) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n!}{(n-k)!(k!)^2} \rho^k$$

$$G_0 = 1; \quad G_1 = -\rho + 1; \quad G_2 = \frac{1}{2}(\rho^2 - 4\rho + 2); \quad G_3 = \frac{1}{6}(-\rho^3 + 9\rho^2 - 18\rho + 6), \dots$$



Números cuánticos

- Número cuántico principal, $n \leftarrow$ Energía

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

- Número cuántico orbital, $l \leftarrow$ Momento Angular

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

- Número cuántico magnético, $m_l \leftarrow$ Orientación Angular

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



Los valores de l

- Los posibles valores de l están limitados, $l < n$: $l=0, \dots, n-1$

n	l	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$
1		1s	—	—	—	—
2		2s	2p	—	—	—
3		3s	3p	3d	—	—
4		4s	4p	4d	4f	—
5		5s	5p	5d	5f	5g

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.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) T(\theta) F(\varphi) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Hacia el momento angular

- La energía del sistema sólo aparece en la ec. radial:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = [l(l+1) + (\kappa r - \varepsilon r^2)] R$$

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}, \kappa = \frac{-2me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$$

- Cinética tenemos dos contribuciones: radial y orbital, pero ahí dice E (por las reglas de cuantización!):

$$E = K_r + K_o + U \rightarrow E = K_r + K_o - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Y debería ser K_r solamente, ¿no? Veamos que pasa:



Momento angular cuantizado

- La parte orbital del movimiento del electrón requiere

$$\frac{2mr^2}{\hbar^2} K_o = l(l+1) \rightarrow K_o = \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1)$$

- Y dado que

$$L = mv_o r \rightarrow K_o = \frac{L^2}{2mr^2}$$

- Con lo cuál, combinando ambas expresiones, resulta que el **momento angular está cuantizado**:

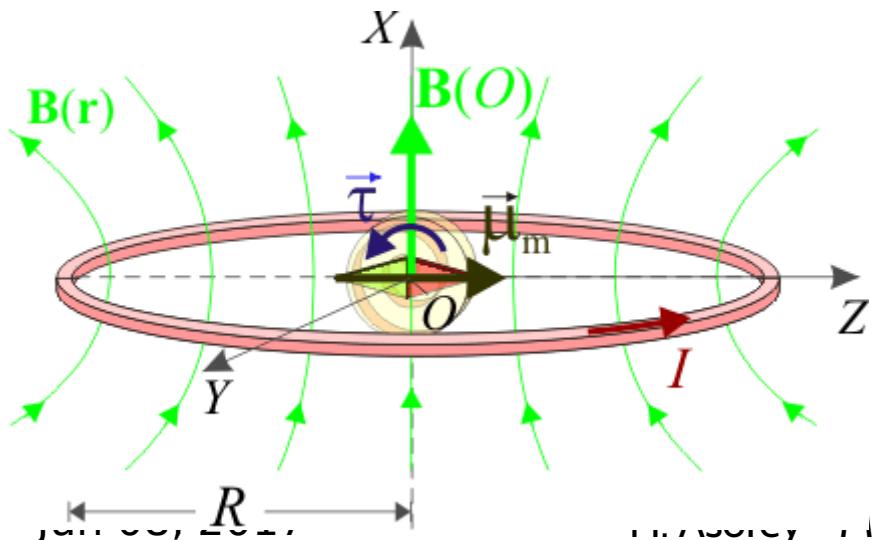
$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

$$l=0, L=0; \quad l=1, L=\sqrt{2}\hbar; \quad l=2, L=\sqrt{6}\hbar; \dots$$

- Alto. Repita eso: ¿el momento angular del estado fundamental ($n=1 \rightarrow l=0$) es 0 entonces?
- ¿Cómo se interpretaría esto clásicamente? ¿Hay órbita?
- Volveremos...
- Además, L es un vector, y la expresión anterior sólo nos dá el módulo L . ¿En qué dirección apunta L ?

El momento magnético

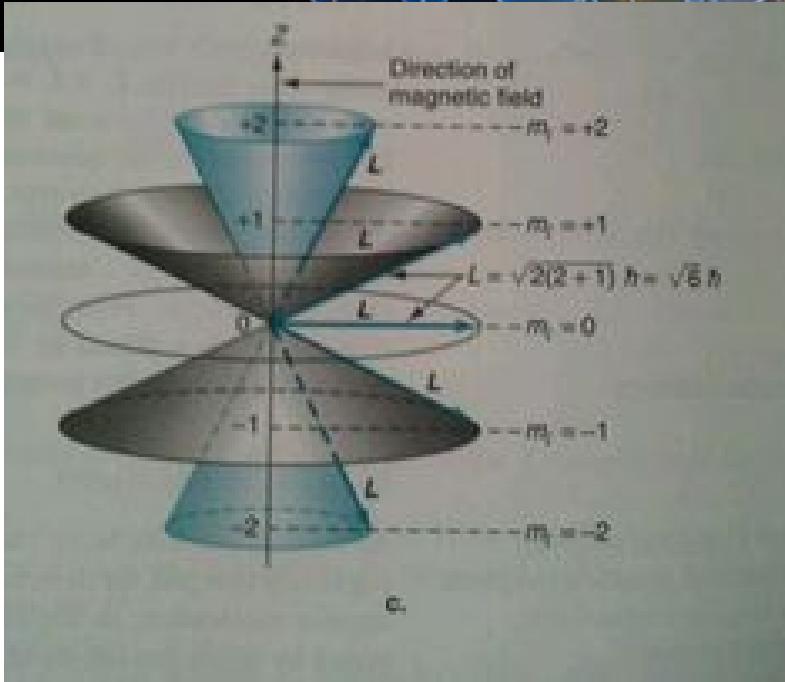
- Un momento angular no nulo, implica un movimiento orbital del electrón en torno al núcleo
- Un electrón en movimiento puede entenderse como una corriente eléctrica, y por lo tanto habrá un momento magnético no nulo:
- Si $l > 0$, hay interacción con campo magnético externo B .



Para ello, $l > 0 \rightarrow n > 1$ y $|m_l| \leq l$

Hay $(2l+1)$ orientaciones posibles \rightarrow cuantización espacial

La dirección



- Ponemos un campo magnético \mathbf{B} en la dirección z.
- L_z es la componente de \mathbf{L} en la dirección z:

$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = -l, \dots, l$$

$(2l+1)$ posibles orientaciones

$$L_z \leq |L| \quad (\text{igual si } l=0)$$

- Por ejemplo,

si $l=2, L=\sqrt{6}\hbar \approx 2.45\hbar$ y

$$L_z = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$$

y \vec{L} nunca se alinea con $\hat{\mathbf{z}}$:

$$\cos \theta = \frac{L_z}{L}$$

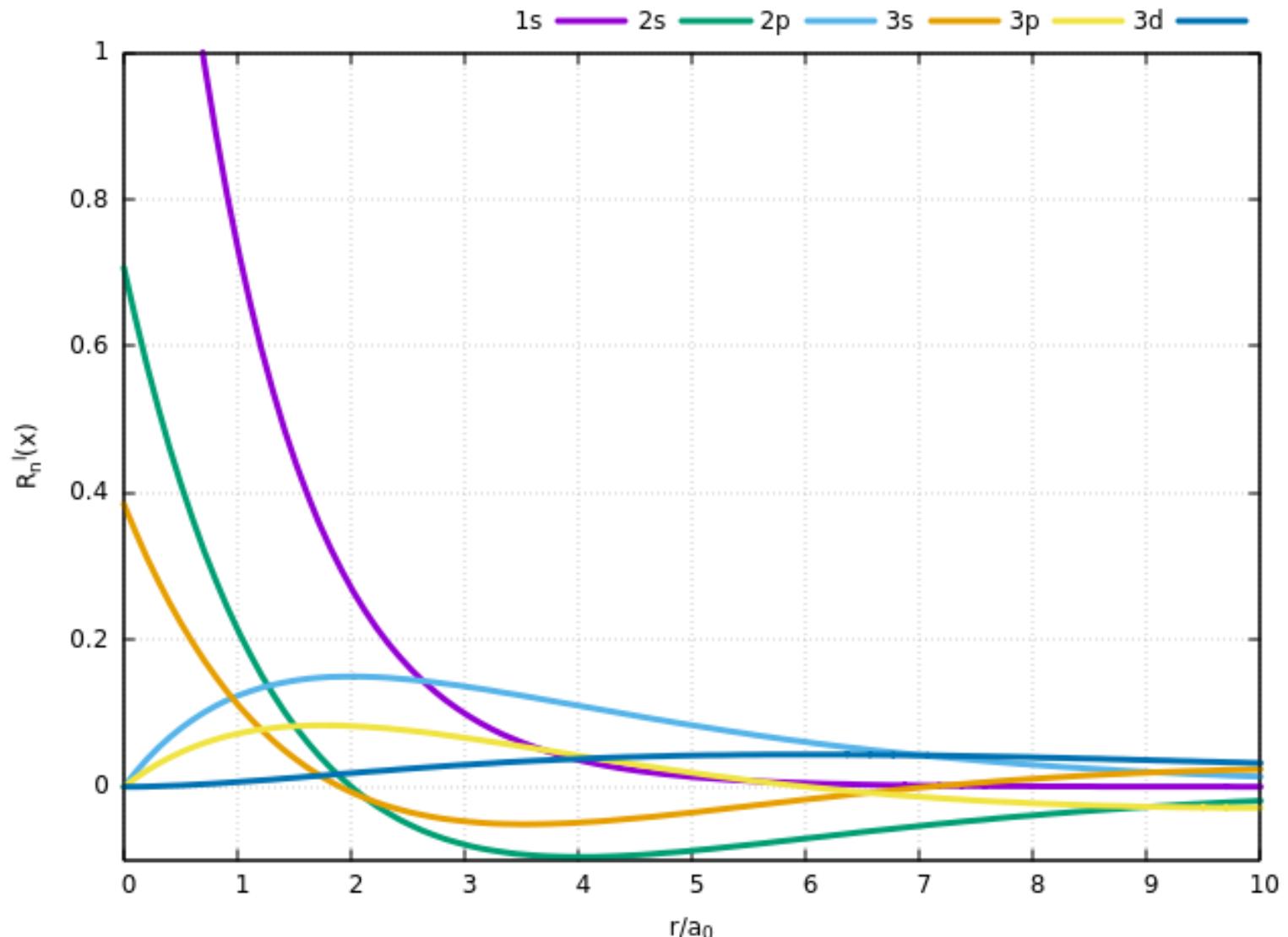
Probabilidad de encontrar al electrón

- Recordando los postulados, la probabilidad de encontrar al electrón en la posición r en un volumen dV es:

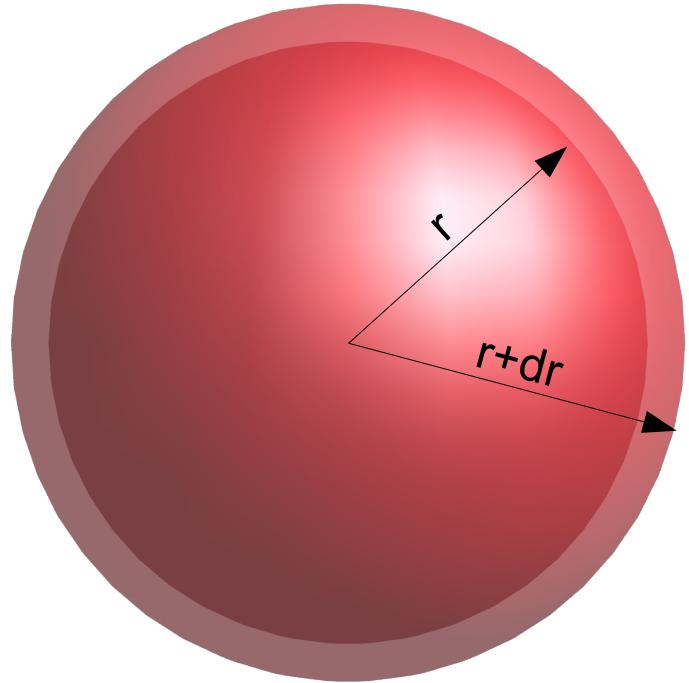
$$P(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) dV$$

$$|\psi|^2 = (R_n^l Y_l^{m_l})^* (R_n^l Y_l^{m_l}) = |R_n^l|^2 \underbrace{|Y_l^{m_l}|^2}_{\text{normalizados}} \rightarrow |\psi|^2 = |R_n^l|^2$$

- La simetría de los armónicos esféricos hacen que la probabilidad de encontrar al electrón sólo dependa de R .
- Veamos las funciones R

 $R_l^{ml}(r)$ 

Probabilidades de encontrar en cascarón ($r, r+dr$)



$$dV = dx \ dy \ dz \quad \text{en cartesianas}$$

En esféricas,

$$dV = (dr) (r d\theta) (r \sin \theta d\phi)$$

$$\Rightarrow dV = r^2 \sin \theta \ d\theta \ d\phi$$

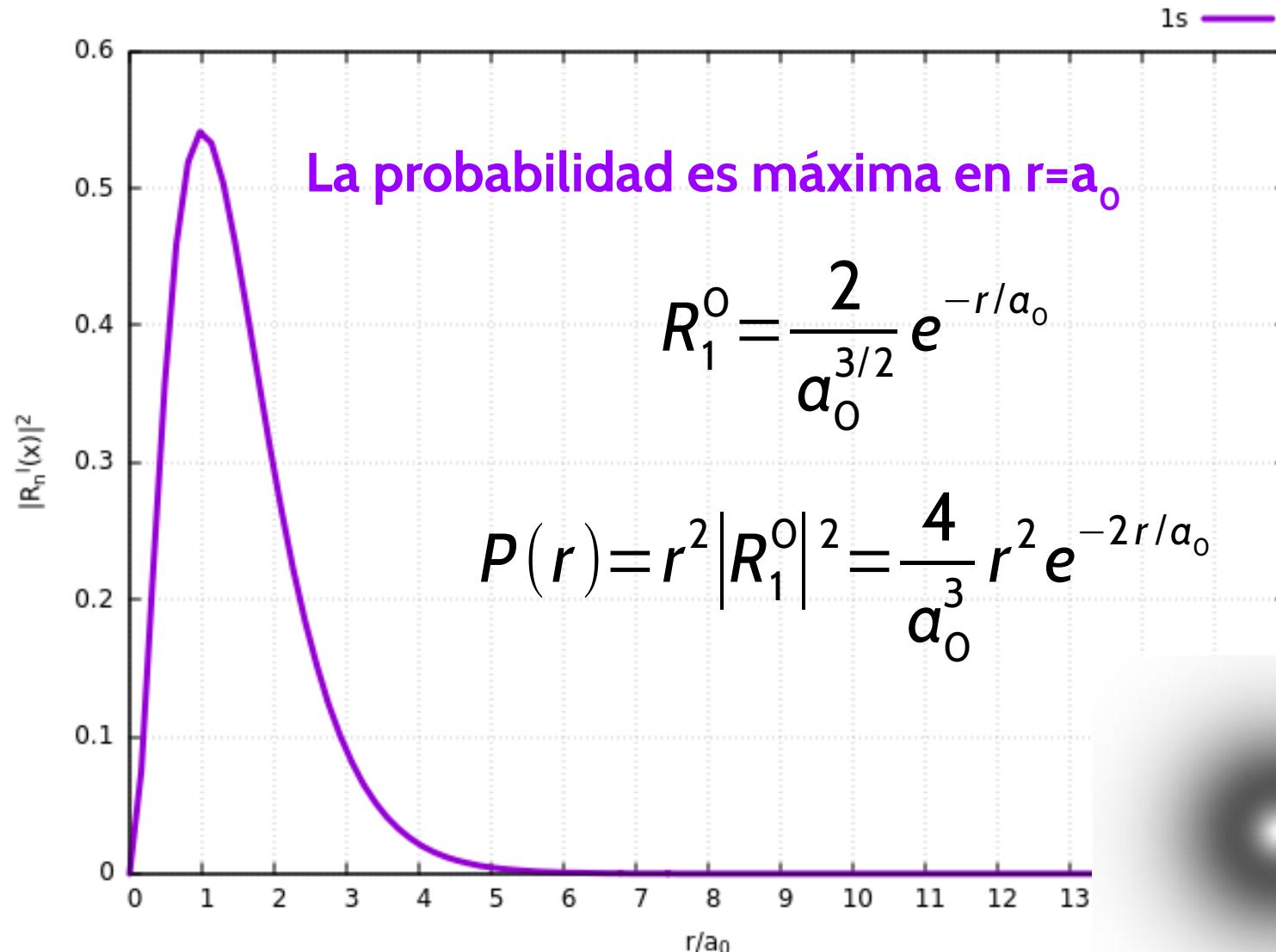
$$\Rightarrow P(\vec{r}) = \int |\psi|^2 \ dV = \int_r^{r+dr} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin \theta \ dr \ d\theta \ d\phi$$

$$\Rightarrow P(\vec{r}) = \int_r^{r+dr} r^2 |R_n^l|^2 dr \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nl}^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \ d\theta \ d\phi}_{=1 \text{ por normalización}}$$

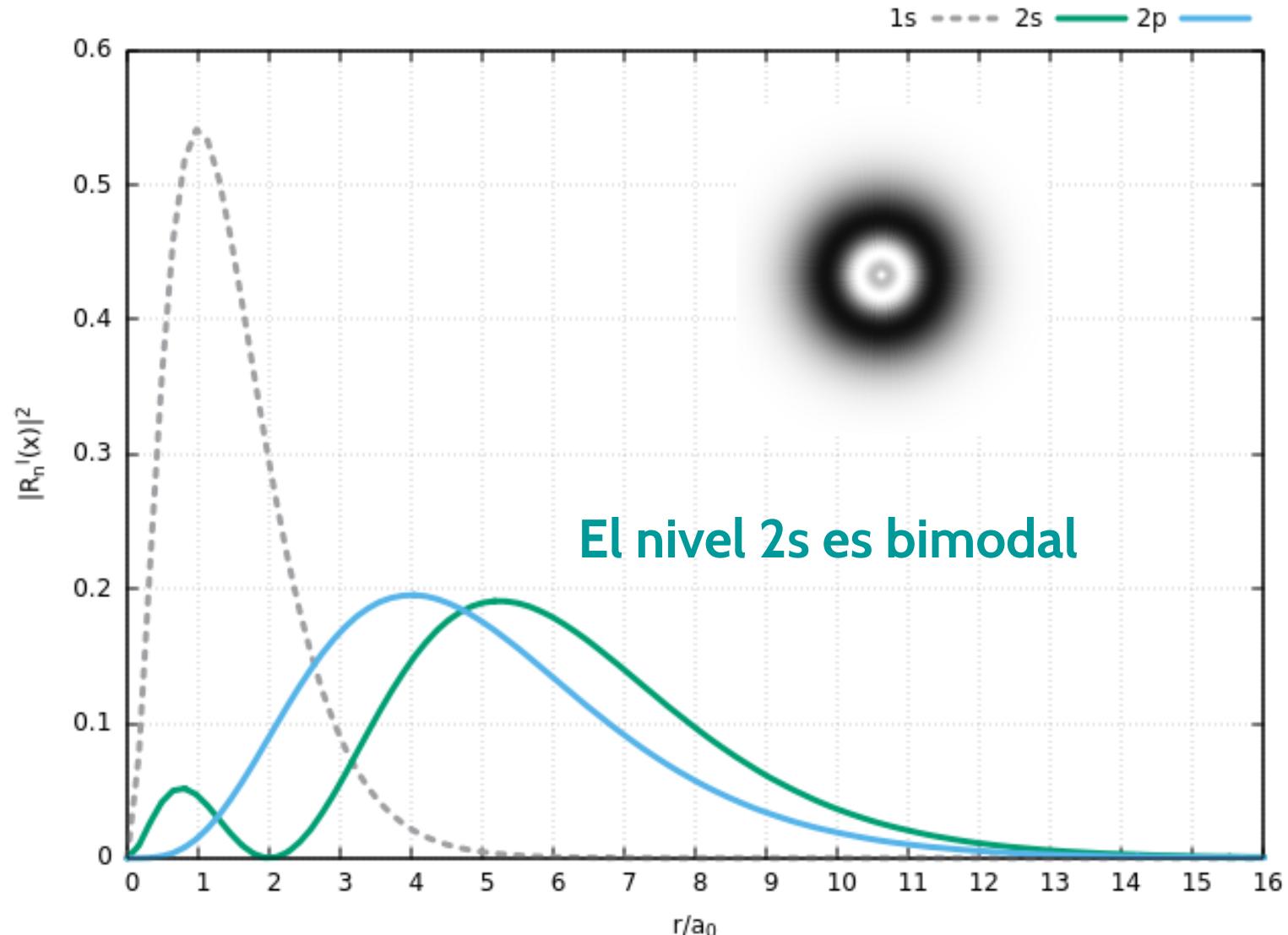
$$\Rightarrow P(\vec{r}) = r^2 |R_n^l|^2 dr$$

Probabilidad de encontrar el
electrón en r y $r+dr$

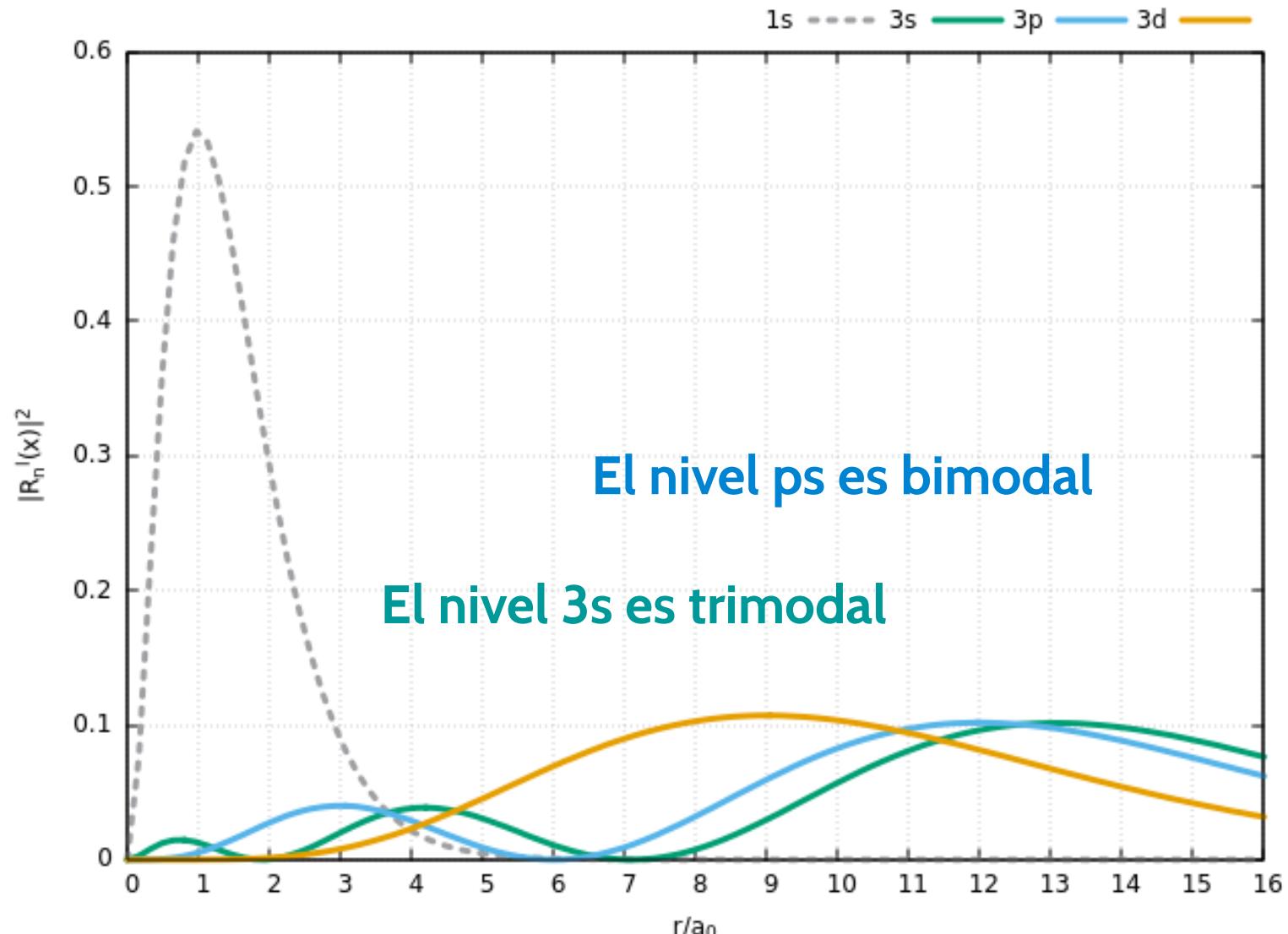
Probabilidad n=1, nivel 1s



Probabilidad $n=2$, $2s$ y $2p$

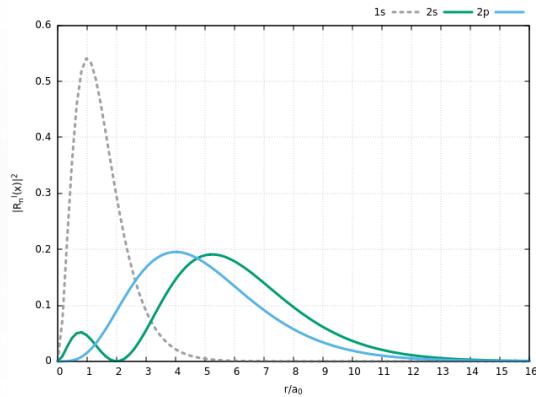


Probabilidad $n=3$, 3s, 3p y 3d

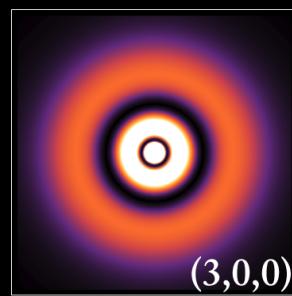
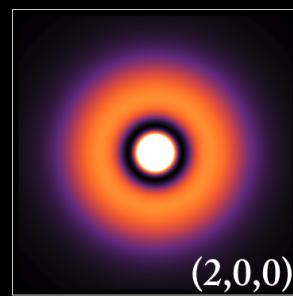


¿Y la dependencia angular?

- Para los estados s, las probabilidades son esféricas ya que la dependencia angular es constante. 1s y 2s serían:



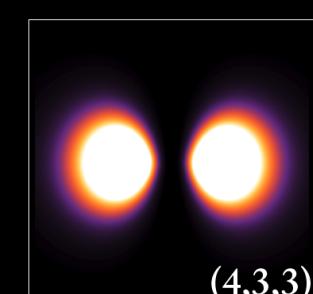
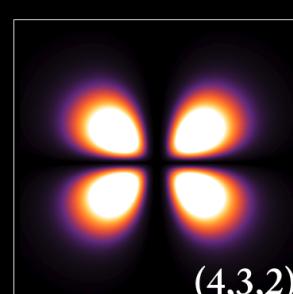
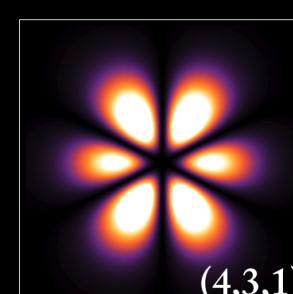
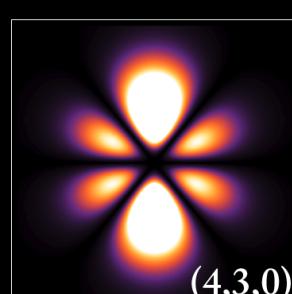
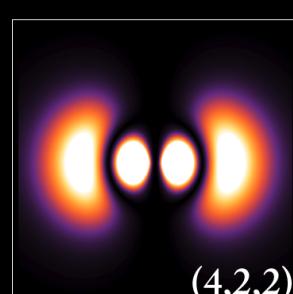
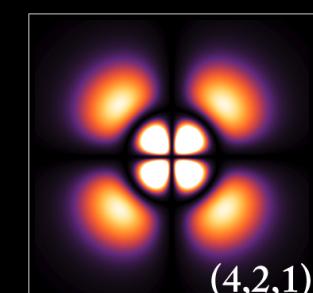
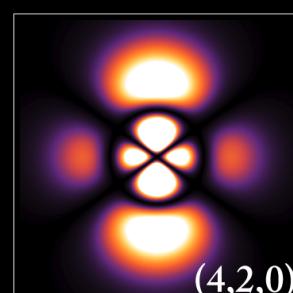
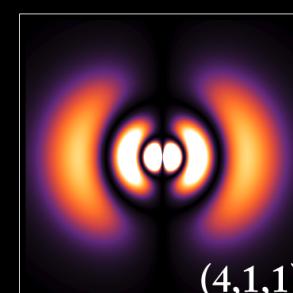
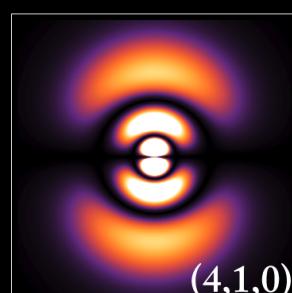
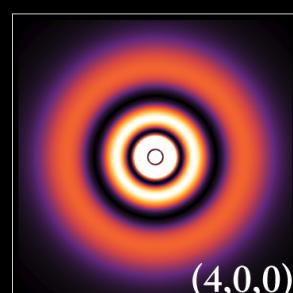
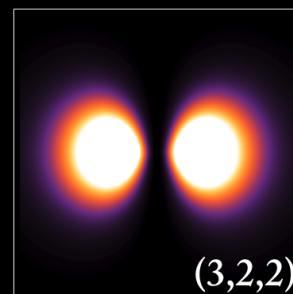
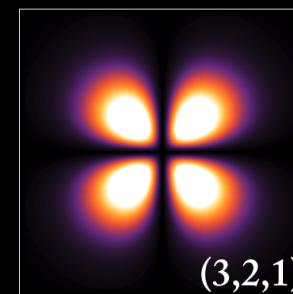
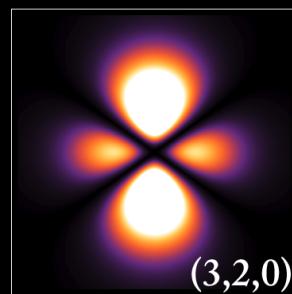
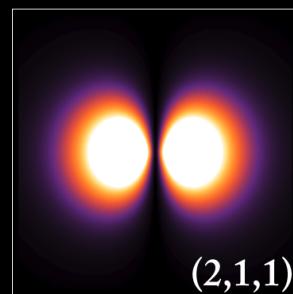
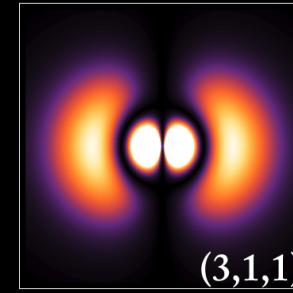
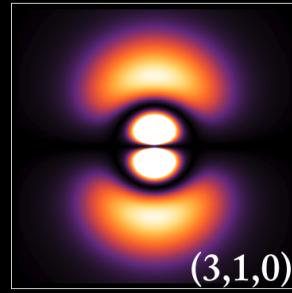
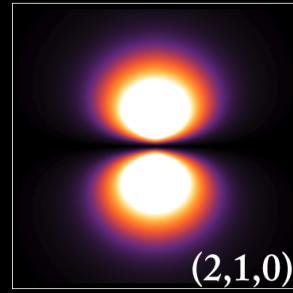
- Para los otros armónicos esféricos, l y/o m distintos de cero, las probabilidades pueden ser más complicadas
- Notar que no hay una órbita definida



Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$





Transición radiativa

- Transición del estado Em al estado En, emite un fotón

$$hf = E_m - E_n$$

$$\Psi_n = \psi_n e^{-i/\hbar E_n t}, \text{ y } \Psi_n^* = \psi_n^* e^{i/\hbar E_n t}$$

- El valor de expectación para la posición no depende de t :

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \underbrace{\psi_n^* \vec{r} \psi_n}_{=1} e^{-i/\hbar E_n t} e^{i/\hbar E_n t} dV$$

- Durante la transición

$$\Psi = a \Psi_n + b \Psi_m$$

$$P(\Psi_n) = a^* a, \text{ y } P(\Psi_m) = b^* b, \text{ y luego } a^* a + b^* b = 1$$

Y el electrón está en....

⇒ Para el estado Ψ :

$$\begin{aligned}\langle r \rangle &= \int \bar{r} (\alpha^* \psi_n^* + \beta^* \psi_m^*) (\alpha \psi_n + \beta \psi_m) dV \\ &= \int \bar{r} \left(\alpha^2 |\psi_n|^2 + \beta^2 |\psi_m|^2 + \alpha^* \beta \psi_n^* \psi_m + \alpha \beta^* \psi_n \psi_m \right) dV\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle r \rangle = \alpha^2 \langle r_n \rangle + \beta^2 \langle r_m \rangle + \alpha^* \beta \int \psi_n^* \psi_m e^{+i/\hbar E_n t} e^{-i/\hbar E_m t} dV + \\ + \beta^* \alpha \int \psi_m^* \psi_n e^{-i/\hbar E_n t} e^{i/\hbar E_m t} dV$$

La parte temporal sale de la integral y usando Euler:

$$\langle r \rangle = \alpha^2 \langle r_n \rangle + \beta^2 \langle r_m \rangle + e^{i/\hbar (E_n - E_m)t} \alpha^* \beta \int \psi_n^* \psi_m dV + e^{i/\hbar (E_m - E_n)t} \beta^* \alpha \int \psi_m^* \psi_n dV$$

Euler: $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ y $e^{-i\theta} = \cos \theta - i \sin \theta$

$$\begin{aligned}\langle r \rangle &= \alpha^2 \langle r_n \rangle + \beta^2 \langle r_m \rangle + C_1 \left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} \right) t \int_{-\infty}^{\infty} \bar{r} \left[\beta^* \alpha \psi_n^* \psi_m + \alpha^* \beta \psi_n \psi_m^* \right] dV \\ &\quad + i \sin \left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} \right) t \int_{-\infty}^{\infty} r \left[\beta^* \alpha \psi_n^* \psi_m - \alpha^* \beta \psi_n^* \psi_m \right] dV.\end{aligned}$$



El electrón oscila con frecuencia f

- La parte real oscila en el tiempo con frecuencia f:

$$\cos\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t = \cos 2\pi\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t = \cos 2\pi f t$$

- Y esto corresponde a la emisión de radiación EM
- Sin embargo, no tenemos las probabilidades de que ocurra a^2 y b^2 , pero debe ocurrir que:

$$S_{mn} \equiv \int \psi_n^* r \psi_m dV \neq 0$$



Reglas de selección

- Las transiciones donde
 - $S_{mn} = 0 \rightarrow$ **transiciones prohibidas.**
 - $0 < S_{mn} < \text{infinito} \rightarrow$ **transiciones permitidas.**
- En el átomo de hidrógeno, m y n representan a los tres números cuánticos:

$$\int \psi_{n,l,m_l}^* r \psi_{n',l',m_l'} dV \neq 0$$

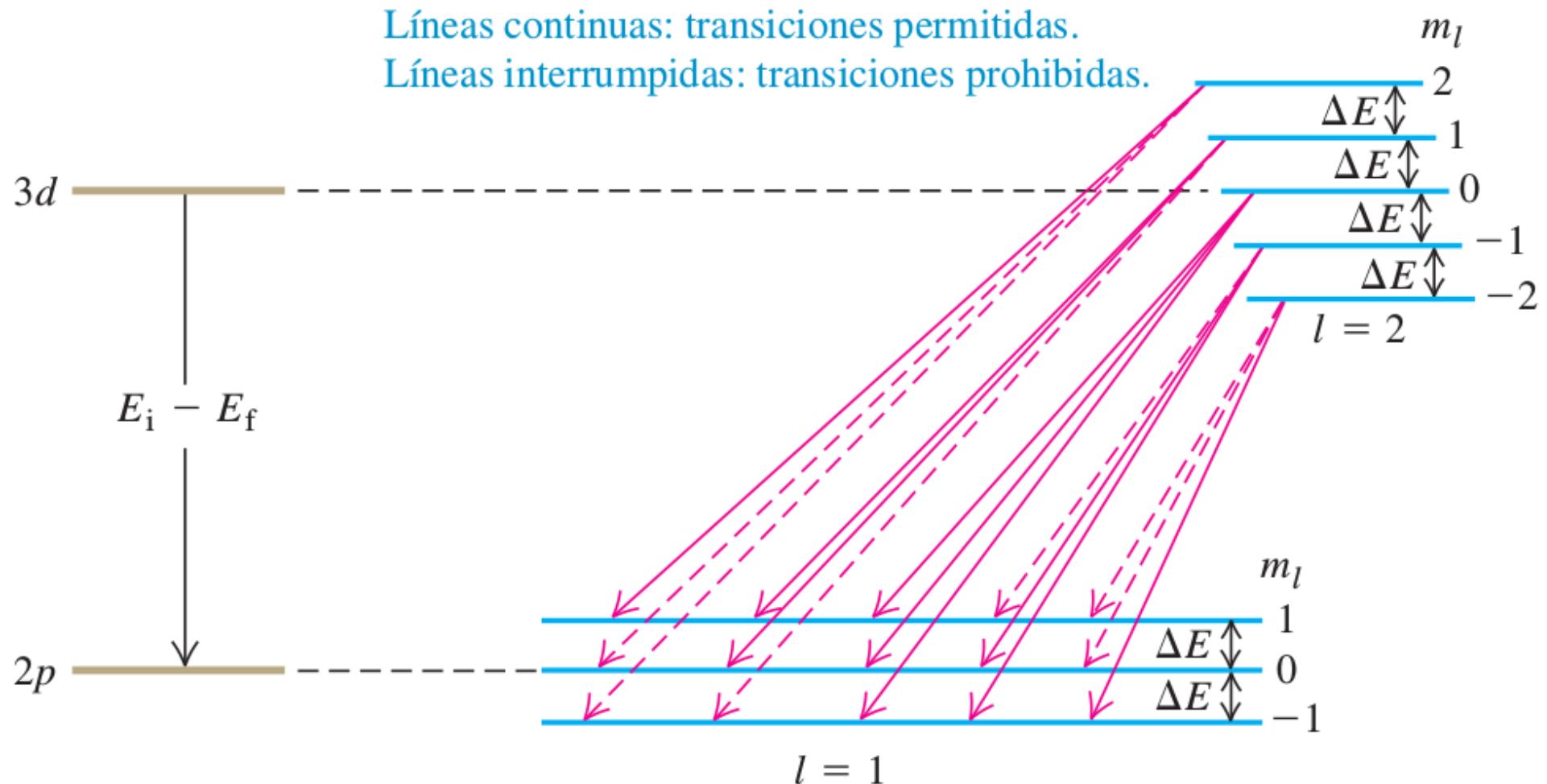
- Como el momento angular debe conservarse:

$$L_\gamma = \pm \hbar \text{ entonces}$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Transiciones permitidas y prohibidas





$n=1$