

Universidad Nacional de Río Negro

Física Moderna A - 2017

- **Unidad** 05 – el átomo de hidrógeno
- **Clase** UO5C01
- **Fecha** 30 Mayo 2017
- **Cont** Átomo de Hidrógeno, 1
- **Cátedra** Asorey
- **Web**

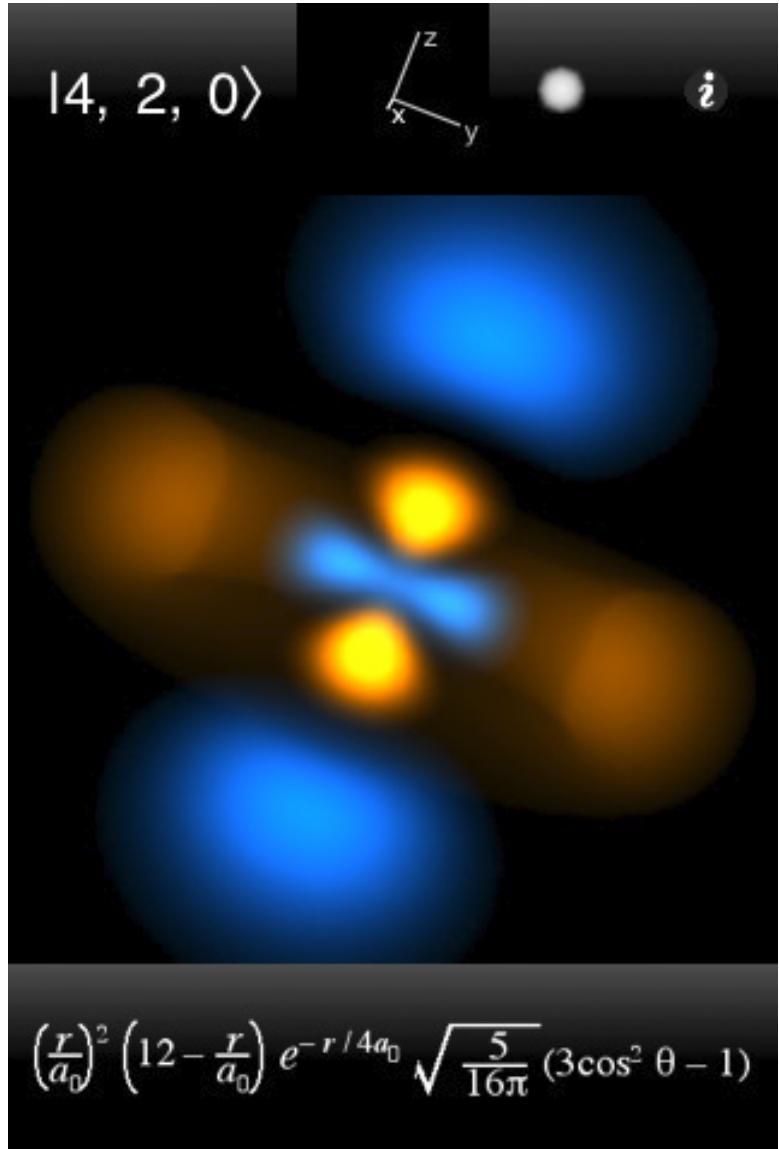
<https://github.com/asoreyh/unrn-moderna-a>



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

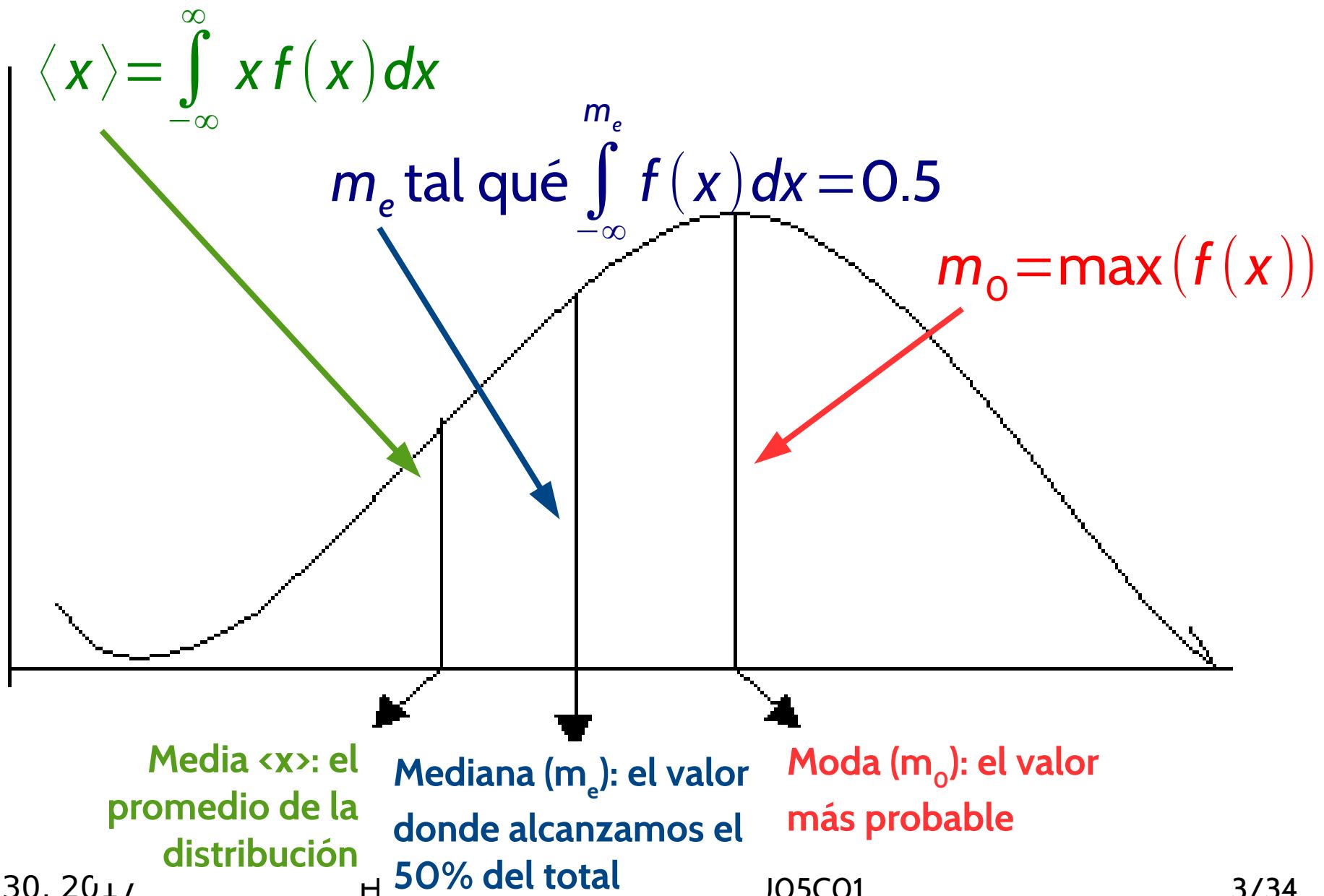
Unidad 5: El átomo de hidrógeno

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.*

moda, media, mediana





Valores de expectación

- En general, para un operador cualquiera, asociado a un observable g :

$$\langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi^* \hat{g} \Psi) dx$$

- Por ejemplo, el valor de expectación de p :

$$\langle \hat{p}(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{p} \Psi dx$$

$$\langle \hat{p}(x) \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

(¡notar como aplica el operador diferencial!)

Importancia del oscilador armónico

- Existe:
 - Una posición de equilibrio, $x_0=0$; y
 - Una fuerza restaurativa dependiente de la posición $F(x)$
- Para “pequeños” desplazamientos respecto a la posición de equilibrio → Oscilador Armónico (McLaurin, $x_0=0$):

$$F(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{d^j F}{dx^j} \right)_{x=0} x^j = F_{x=0} + \left(\frac{dF}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 F}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots$$

$$\text{si } x \approx 0, x^2 \ll x \rightarrow F(x) \approx F_{x=0} + \left(\frac{dF}{dx} \right)_{x=0} x$$

Oscilador Armónico (cuántico)

- Como siempre, la solución cuántica será aquella que verifique la ecuación de Schrödinger para este potencial

$E = K + U \rightarrow \hat{H} = \hat{K} + \hat{U}$, las reglas de cuantización

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \text{ el operador Hamiltoniano}$$

$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$, la ecuación de Schrödinger

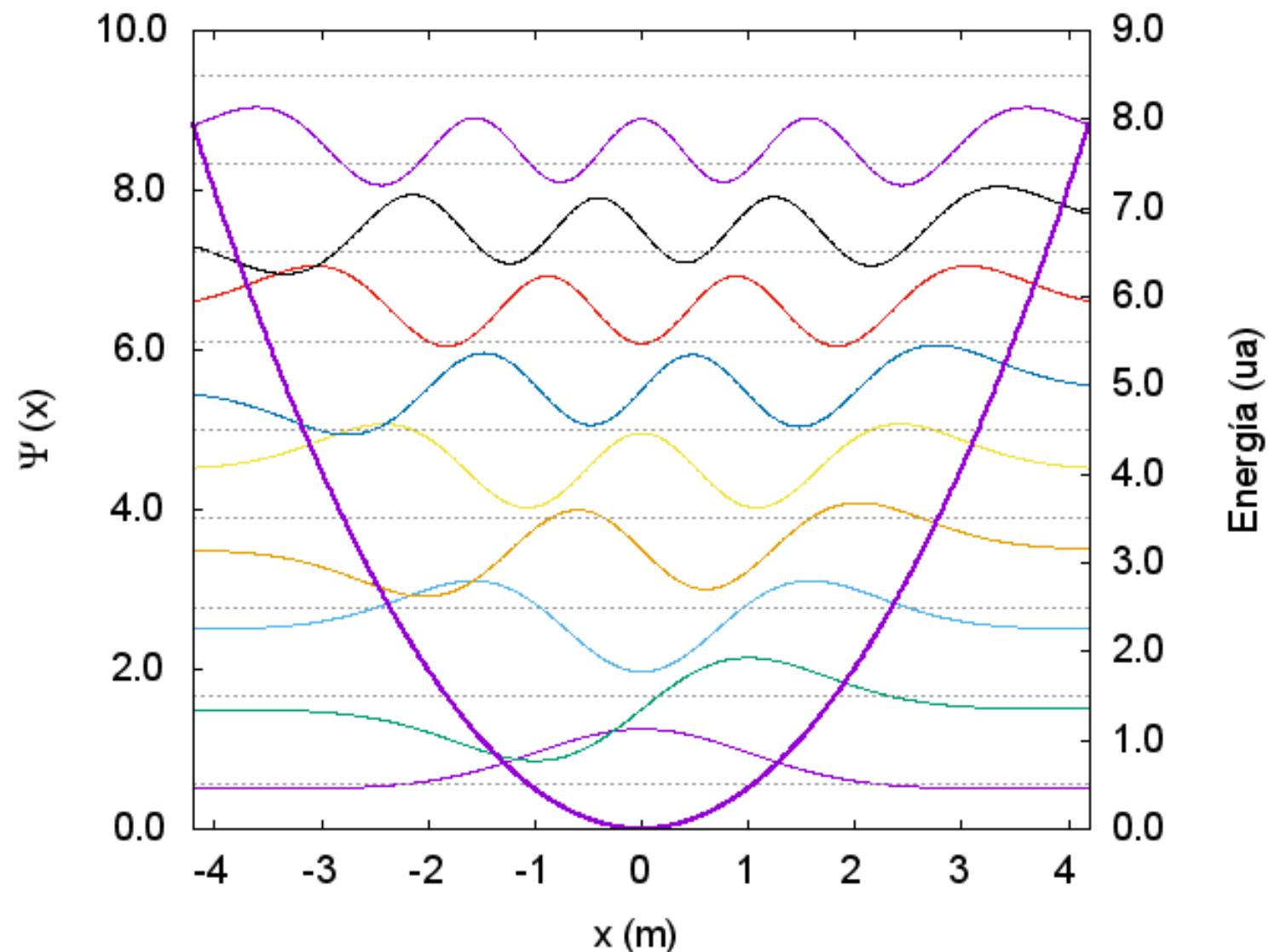
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x), \text{ el monstruo}$$

- Las funciones de onda más generales son:

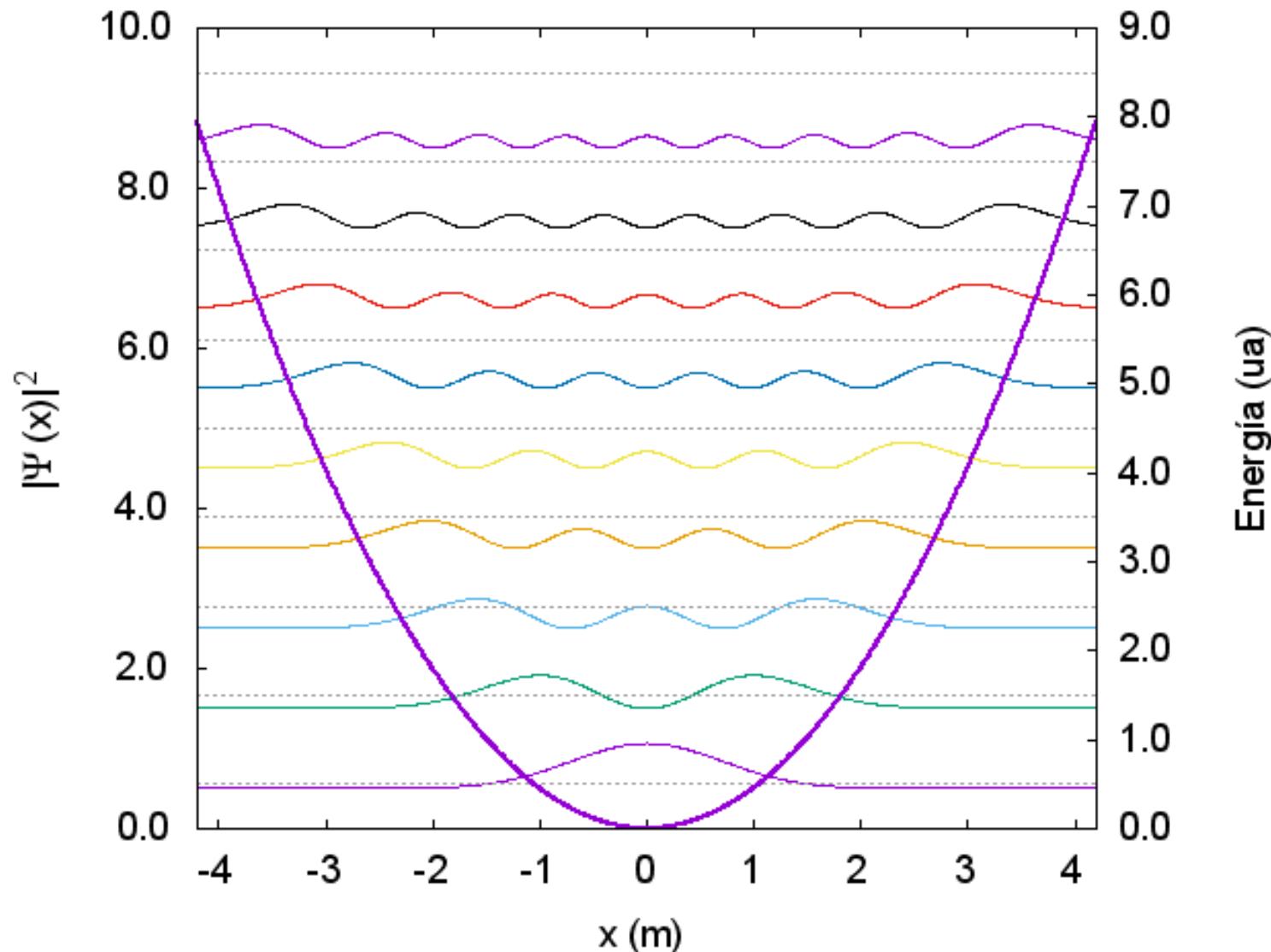
$$\psi_0(y) = \underbrace{\left(\frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \right)}_{\text{normalización}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x H_n(\underbrace{y}_{\text{Hermite}}) e^{\underbrace{-\frac{1}{2}y^2}_{\text{Gaussiana}}}$$

- $H_n(y)$ es el polinomio de Hermite de grado n .
- La energía E_n es:

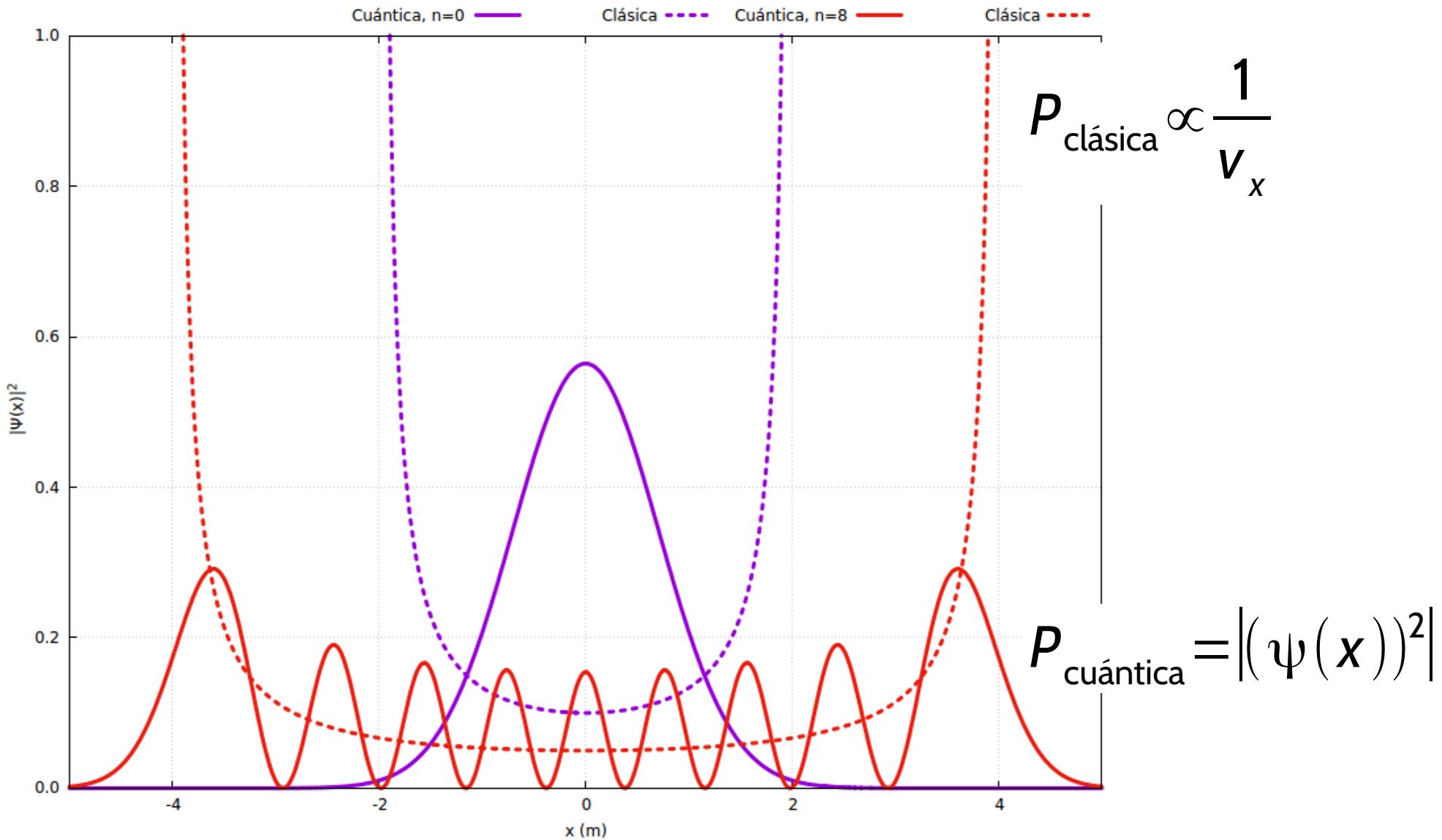
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$



¿En que posición es más probable encontrar a un péndulo?



Oscilador clásico vs cuántico y el principio de correspondencia



Para resolver un problema:

1. Encontrar los observables clásicos
2. Asignar los operadores cuánticos correspondientes
3. Escribir el Hamiltoniano del sistema, $H=K+U$
4. Plantear la ecuación de Schrödinger según corresponda
 1. Dependiente del tiempo; ó
 2. Independiente del tiempo
5. Hallar las soluciones para encontrar $\Psi(x,t)$
 - Si es es 4.2., $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t}$

Para el átomo de hidrógeno ${}^1\text{H}_1$, tenemos

- 1 protón ($q=1 \text{ e}^+ = +1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m_p = 938.3 \text{ MeV/c}^2$)
- 1 electrón ($q=1 \text{ e}^- = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m_e = 0.511 \text{ MeV/c}^2$)
- La masa del átomo se encuentra (prácticamente) en el núcleo, $r_0 = 1.2 \text{ fm} \ll |\vec{r}|$
donde \vec{r} es el vector posición del electrón con el origen de coordenadas en el núcleo
- La interacción es electromagnética:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}^2|} \hat{r} \rightarrow U(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|}$$

Volviendo al pasado → solución de Bohr Cuantización del momento angular

- **Bohr propone: el momento angular está cuantizado,** sólo se da en múltiplos enteros de $h/2\pi$

$$L = mvr \rightarrow L = n \left(\frac{h}{2\pi} \right), \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \rightarrow L = n \hbar$$

Cuantización de
Bohr-Sommerfeld

- Sólo las órbitas que verifican esta relación son estables:

$$L_n = m_e v_n r_n = n \hbar$$

n es el número
cuántico principal

- Con lo cual obtenemos (ver filmina 9):

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} n^2 \rightarrow r_n = a_0 n^2$$

$$v_n = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right) \frac{1}{n}$$

Volviendo al pasado → solución de Bohr

Algunas cuentas para obtener r_n y v_n

$$\Rightarrow L_n = m v_n r_n = \hbar n \Rightarrow m^2 v_n^2 r_n^2 = \hbar^2 n^2$$

pero $v_n^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r_n}$

Reemplazando:

$$m^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r_n} = \hbar^2 n^2$$

$$\Rightarrow r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2$$

radio de Bohr

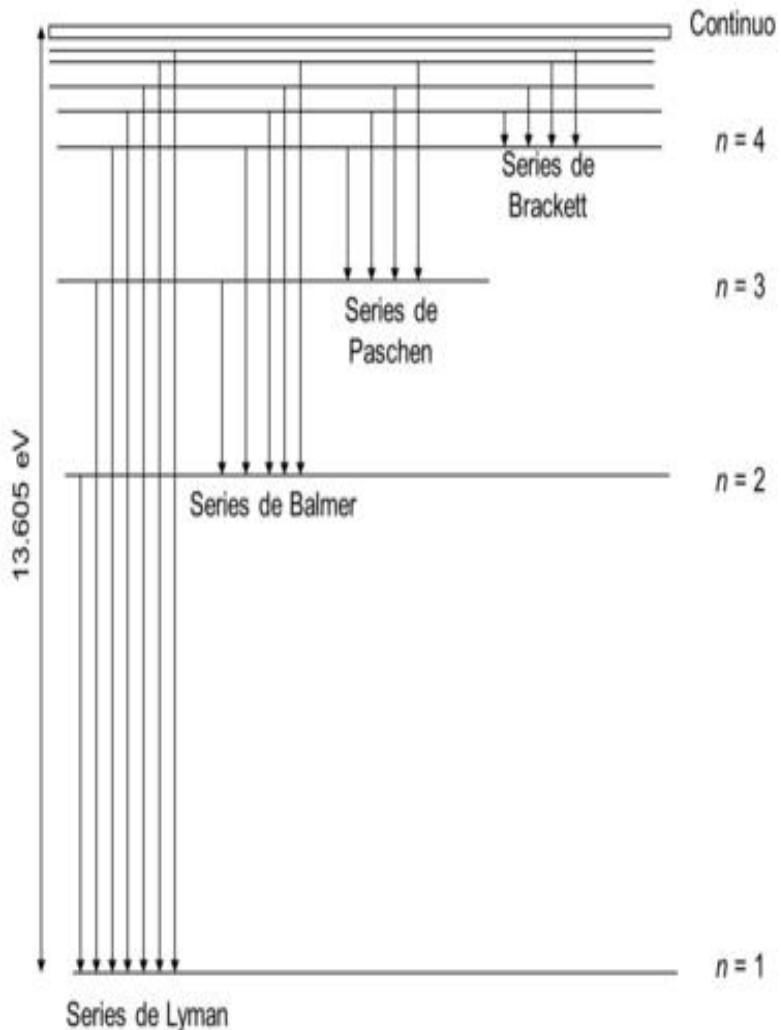
$$Si n=1 \Rightarrow r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 5,1 \times 10^{-11} \text{ m} = a_0$$

y luego

$$r_n^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{me^2} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

$$\Rightarrow r_n = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) \hbar} \frac{1}{n}$$

Volviendo al pasado → solución de Bohr Entonces la Energía



Energías.

$$\text{Cinética} \quad K_n = \frac{1}{2} m v_n^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} \right)^2$$

$$\Rightarrow K_n = \frac{1}{2} m \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

$$\text{Potencial: } E_{eñ} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 m^2}}{m e^2}$$

$$\Rightarrow E_{en} = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

¿Cuál vale $\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$? = 13.6 eV

$$\Rightarrow E_n = -\frac{E_1}{n^2} \quad \text{y} \quad E_1 = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

Volviendo al pasado → solución de Bohr Entonces los niveles de Energía

- El modelo de Bohr explica los espectros:

$$E_n = - \left(\underbrace{\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}}_{E_1 = 13.6 \text{ eV}} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow E_n = \frac{E_1}{n^2} = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

- El momento angular está cuantizado, en múltiplos enteros de $\hbar/2\pi$.
- Ionizar al átomo $\rightarrow n_i=1$ ($E_1=-13.6 \text{ eV}$) $\rightarrow n_f=\text{infinito}$ ($E_f=0$)

$$E_{\text{ionización}} = 0 - (-13.6) \text{ eV} = 13.6 \text{ eV}$$

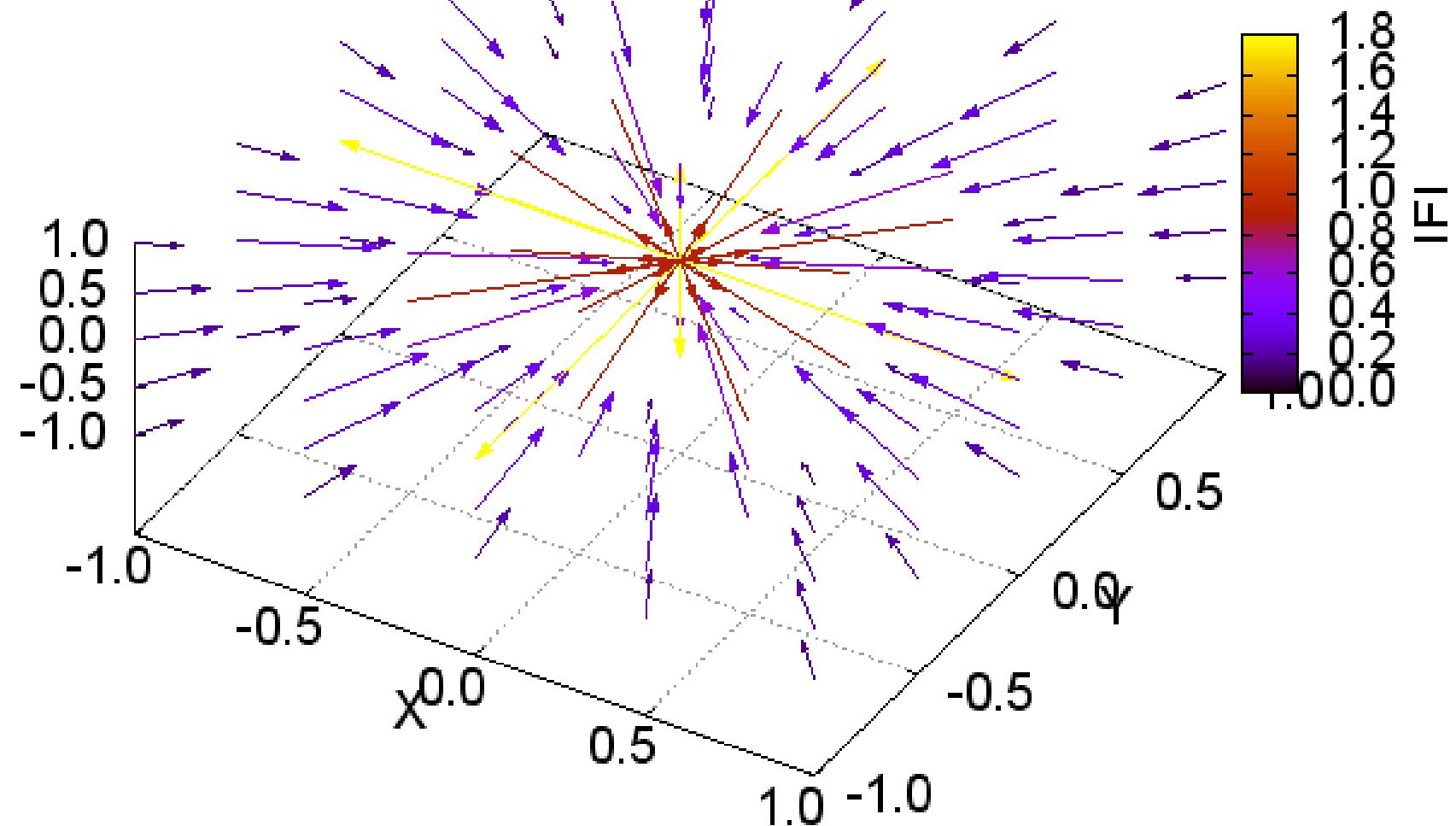


La solución cuántica...

- Ya que, a menos de la interpretación, el modelo de Bohr es compatible con las observaciones, la solución completa debe contener las soluciones de Bohr
- Pero antes, veamos la simetría del sistema
- ¿Cómo es el campo eléctrico para una carga positiva e^+ en el origen y una carga de prueba negativa e^- ?

El campo eléctrico es radial y hacia el centro

Potencial central: $U(r, \theta, \varphi) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} \right)$

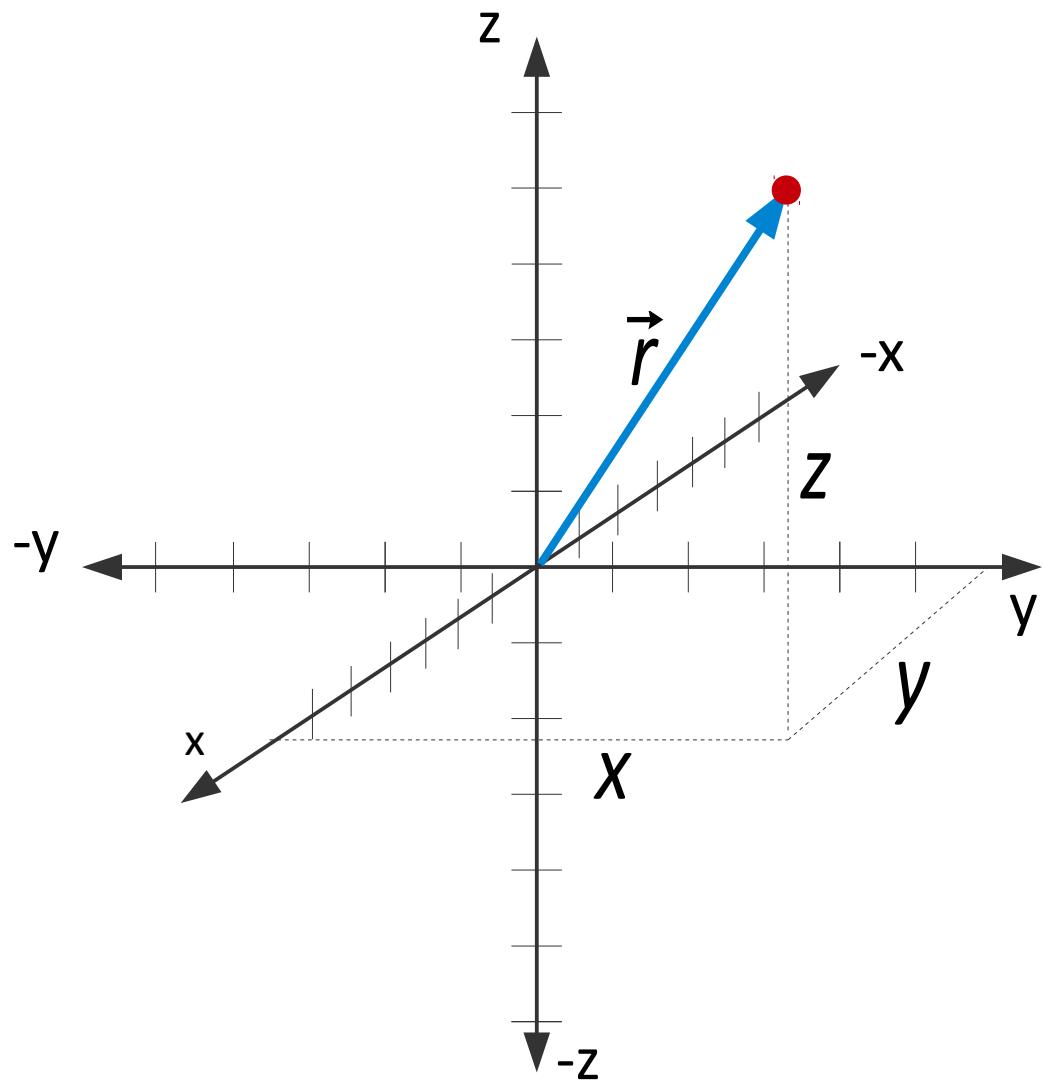




La solución cuántica...

- Ya que, a menos de la interpretación, el modelo de Bohr es compatible con las observaciones, la solución completa debe contener las soluciones de Bohr
- Pero antes, veamos la simetría del sistema
- ¿Cómo es el campo eléctrico para una carga positiva e^+ en el origen y una carga de prueba negativa e^- ?
- **El campo eléctrico es radial**
- → ¿cuál es el sistema de coordenadas más apropiado para esta geometría? → **coordenadas esféricas**

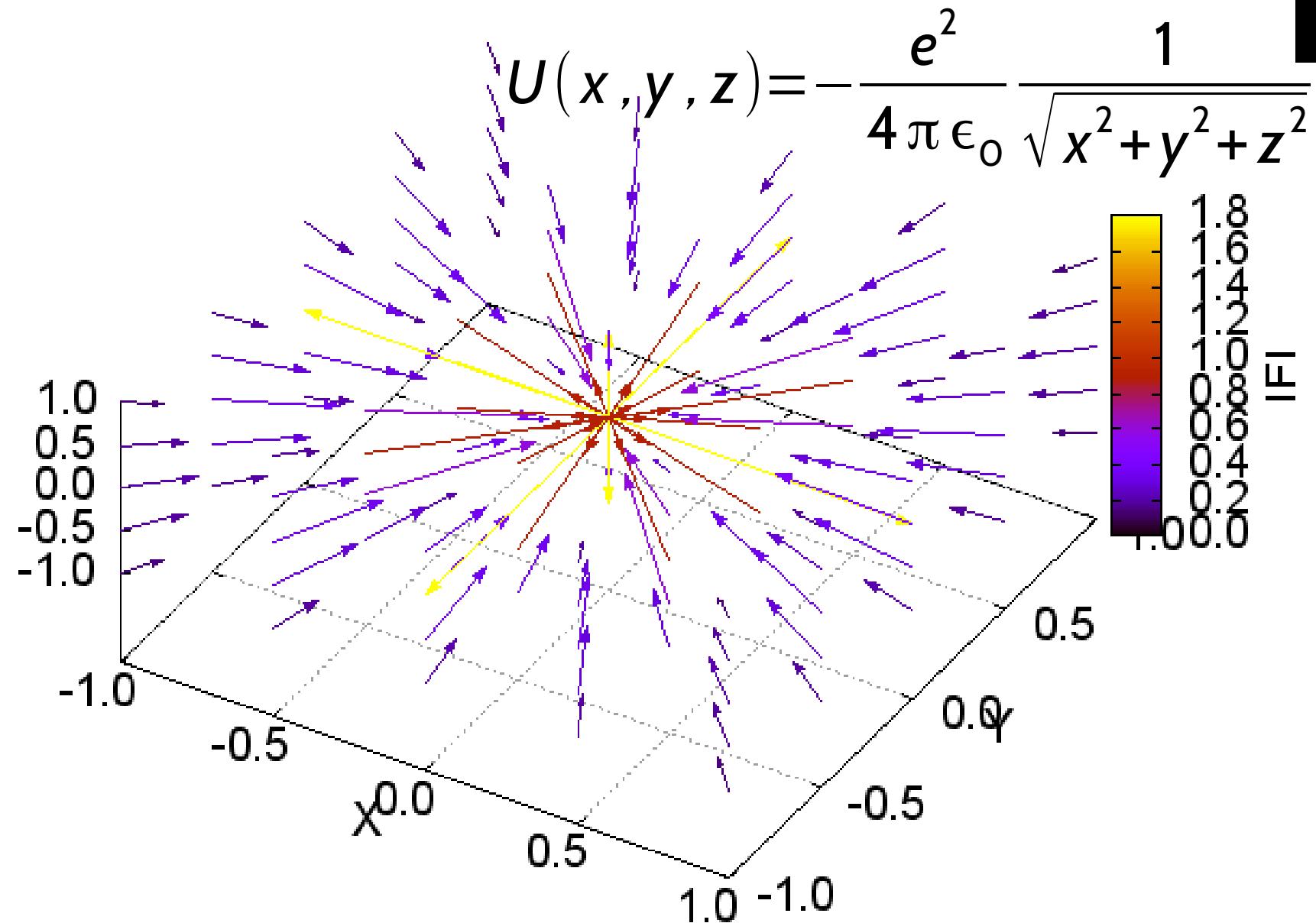
Sistemas de coordenadas (SC)



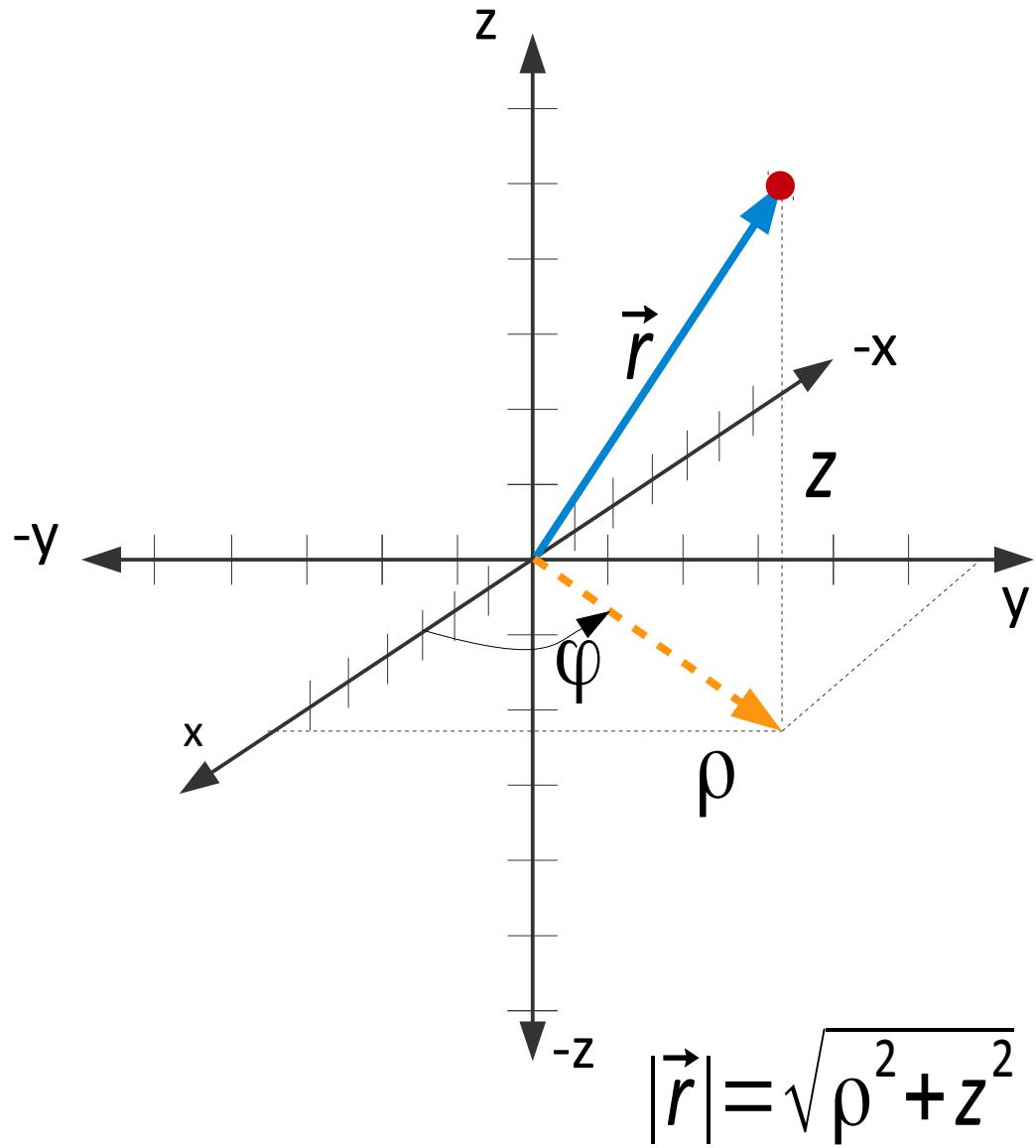
- ¿Cómo referenciar la posición de un punto cualquiera en el espacio?
- El sistema cartesiano asigna 3 coordenadas con la distancia al origen respecto a tres direcciones prefijadas, ortogonales entre si.
- La posición del punto queda definida por una 3-upla ordenada $\vec{r} = (x, y, z)$

$$|\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

El campo eléctrico es radial y hacia el centro

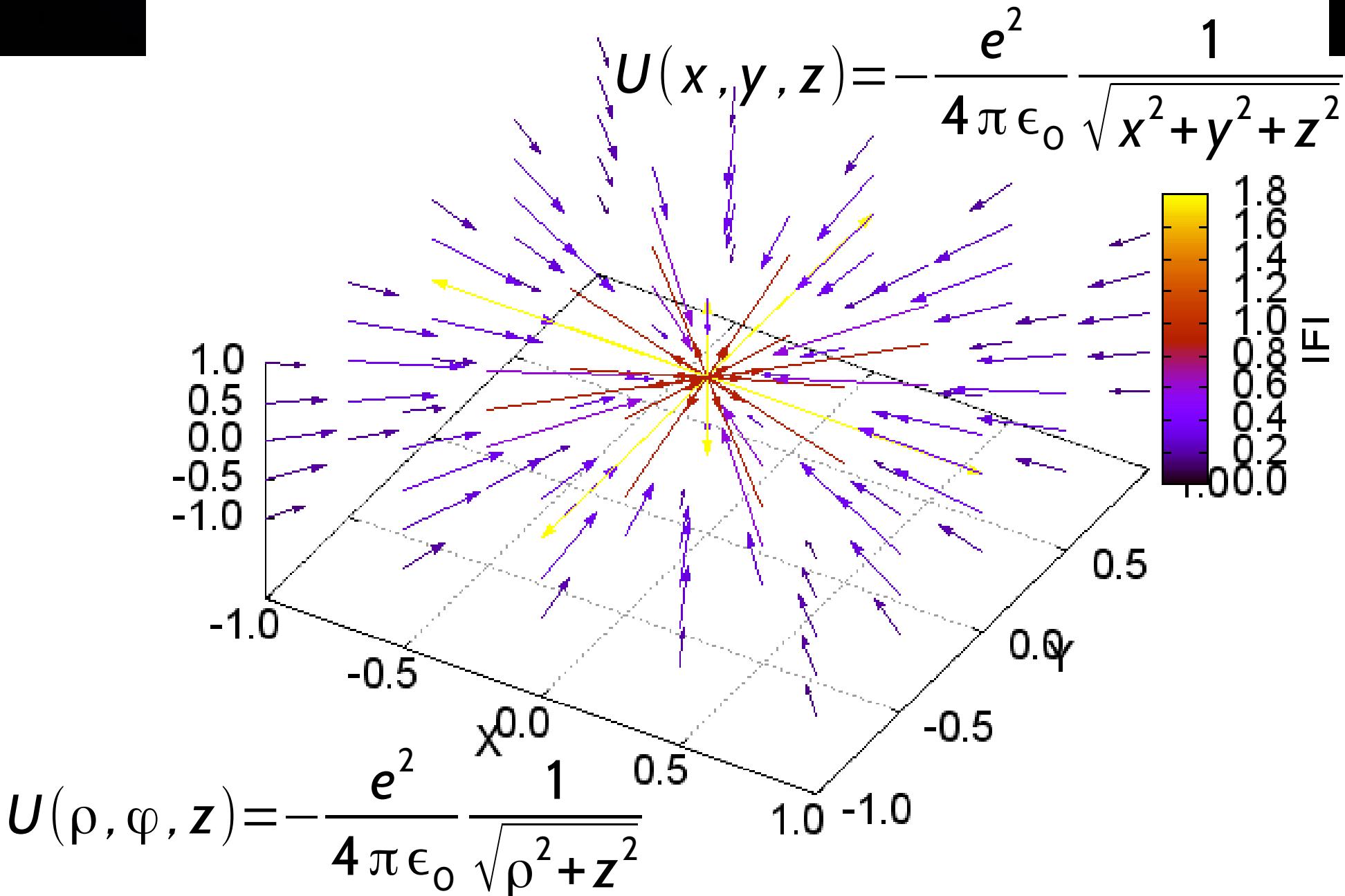


Sistemas de coordenadas (SC)

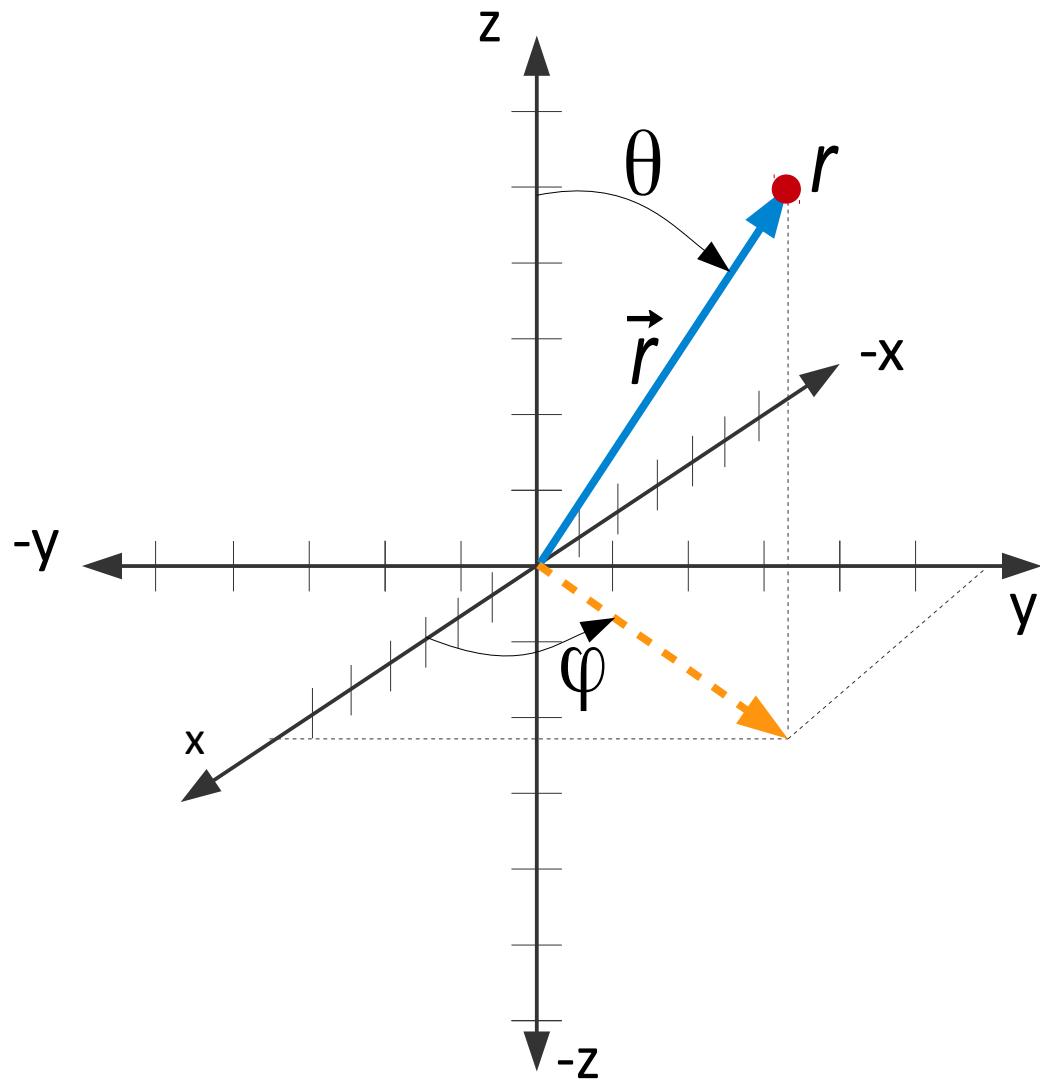


- Dependiendo de la geometría, podría ser útil considerar otros sistemas
- sistema cilíndrico, extensión 3D de las coordenadas polares: distancia y ángulo en el plano XY, y altura con Z
- La posición del punto queda definida por una 3-upla ordenada $\vec{r} = (\rho, \varphi, z)$

El campo eléctrico es radial y hacia el centro



Sistemas de coordenadas (SC)

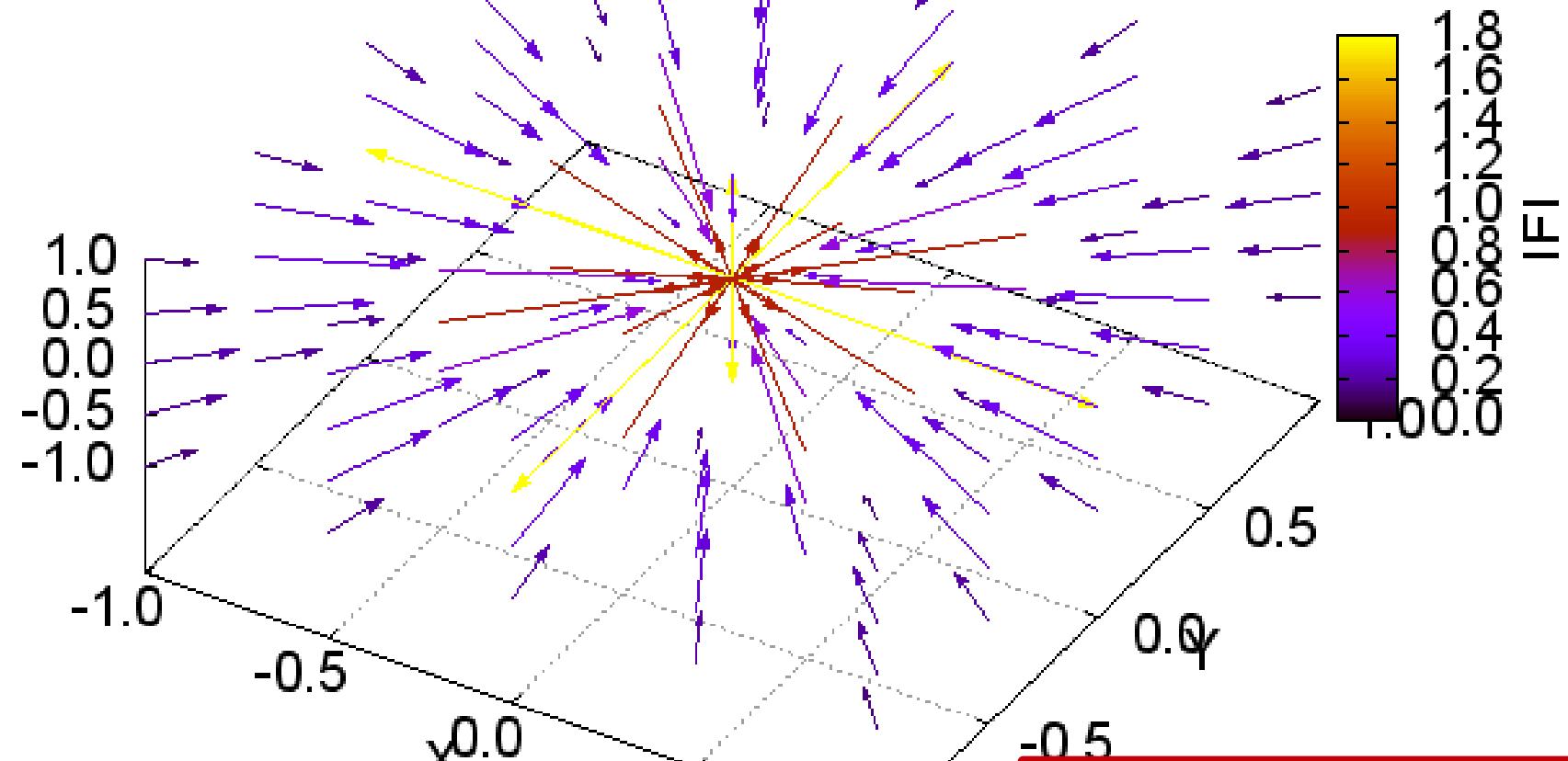


- Dependiendo de la geometría, podría ser útil considerar otros sistemas
- Sistema esférico, dos ángulos y una distancia.
- La posición del punto queda definida por una 3-upla ordenada $\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$

$$|\vec{r}| = r$$

El campo eléctrico es radial y hacia el centro

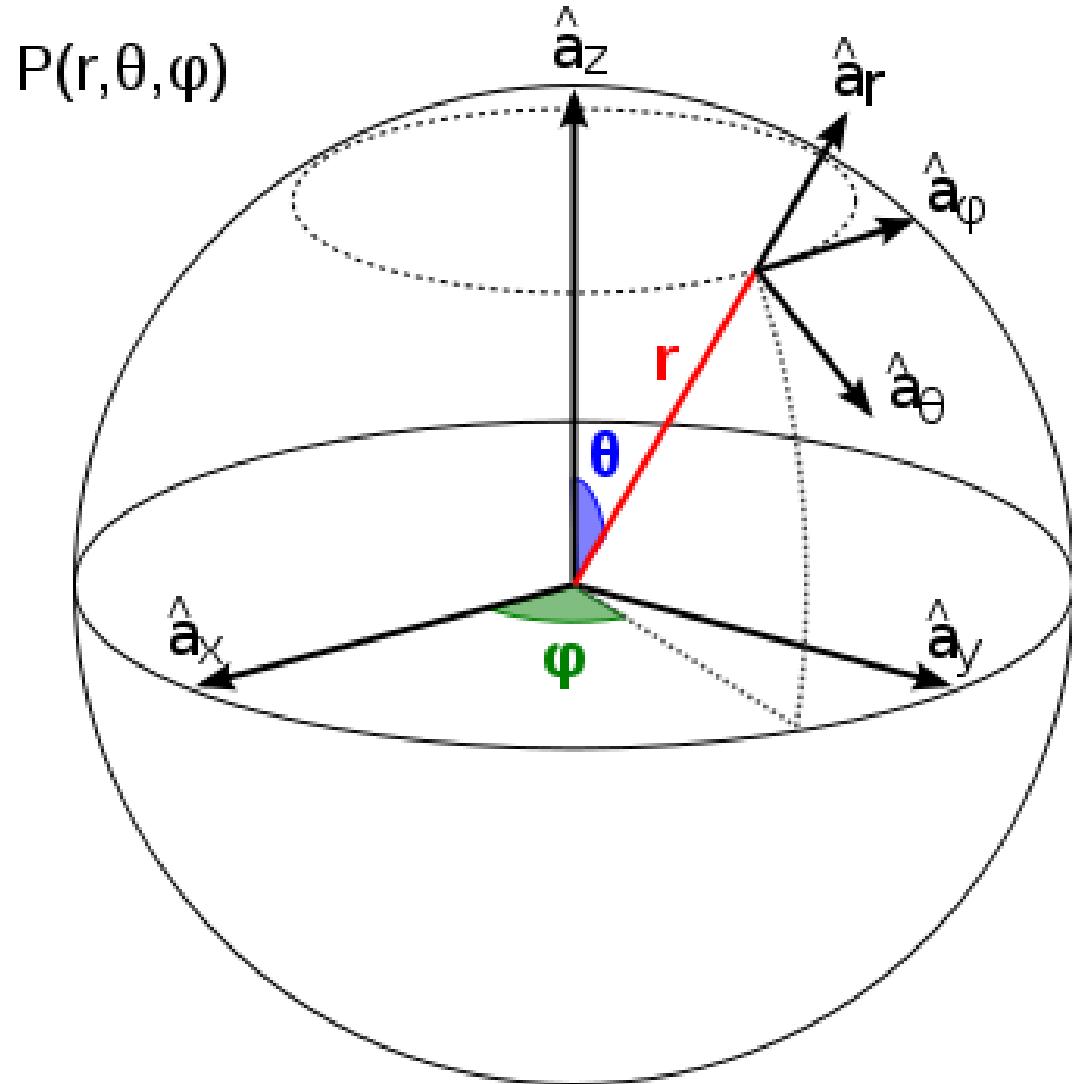
$$U(x, y, z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



$$U(\rho, \varphi, z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}$$

$$U(r, \theta, \varphi) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Coordenadas esféricas



- Líneas coordenadas
 - r : semirrectas radiales
 - θ : meridianos
 - φ : paralelos
- Sup. coordenadas
 - r : Esfera en O
 - θ : Cono, vértice en O
 - φ : Semiplano vertical

- La elección del SC puede simplificar mucho la resolución del problema. **Para muchos casos, la solución puede ser trivial de obtener en un SC e imposible en otro**
- En nuestro caso, para un “**potencial central**”, la elección apropiada es el sistema de **coordenadas esféricas**

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right)$$

$$x = r \cos \varphi \sin \theta$$

$$y = r \sin \varphi \sin \theta$$

$$z = r \cos \theta$$



El problema....

- ... es escribir la ecuación de Schrödinger en esféricas.
- En 3D, la ec. de Schrödinger independiente de t es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U} \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

∇^2 es el operador Laplaciano

- Al cambiar de coordenadas, los operadores cambian (¿se acuerdan del “jacobiano”?):

Cartesianas: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$



El problema....

- En cambio, el Laplaciano en esféricas queda:

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

una invitación a la diversión y emoción interminables...

$$\nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{\kappa}{r} - \varepsilon \right) \psi(r, \theta, \varphi)$$

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

No es demencia, es separación de variables

- Al parecer hemos complicado mucho la cosa, pero en esféricas, la solución es separable, es decir:

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

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial R}{\partial r} TF \quad \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = R \frac{\partial T}{\partial \theta} F \quad \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = RT \frac{\partial F}{\partial \varphi}$$

- Ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (EDDP) por Separación de Variables:
 - Bajo ciertas condiciones, la solución puede escribirse como un producto de 3 funciones, cada una dependiente de una única variable
 - 1 EDDP → 3 EDO (ecuaciones diferenciales ordinarias)

Separación de variables

La ec. de Schrödinger puede simplificarse multiplicando ambos lados por $r^2 \sin^2\theta$:

$$\left[\sin^2\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] \Psi = \sin^2\theta r^2 \left(\frac{\kappa}{r} - e \right) \Psi$$

y dado que $\Psi = RTF \Rightarrow$

$$TF \sin^2\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + RF \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + RT \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = \sin^2\theta r^2 \left(\frac{\kappa}{r} - e \right) RTF$$

Dividiendo entre $RTF \Rightarrow$

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = \sin^2\theta r^2 \left(\frac{\kappa}{r} - e \right)$$

La parte radial:

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \sin^2\theta r^2 \left(\frac{\kappa}{r} - e \right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = R \left(\kappa r - e r^2 \right)}$$

Ecuación
Radial.

Desde el punto de vista angular, esta ecuación no admite una constante ya que no depende de ~~θ~~ ni ϕ . Usamos $l(l+1)$ a esta constante

Separación de variables

$$\Rightarrow \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \left(\frac{k}{r} - \epsilon r^2 \right) = l(l+1)$$

la parte angular queda entonces:

$$\frac{\sin \theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\varphi^2} = \underbrace{\sin^2 \theta \left[-\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (kr - \epsilon r^2) \right]}_{-l(l+1)}$$

$$\Rightarrow \frac{\sin \theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\varphi^2} = -l(l+1) \sin^2 \theta$$

Para la parte en φ , necesitamos que sea una constante ya que el 2º miembro depende de $\varphi \Rightarrow$ m_φ^2 es una constante

$$\frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\varphi^2} = -m_\varphi^2 \Rightarrow \boxed{\frac{d^2 F}{d\varphi^2} = -m_\varphi^2 F}$$

Ecuación angular
Acimutal

y luego restando a θ y dividido por $\sin^2 \theta \Rightarrow$

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

Multiplicando todo por T y reordenando un poco

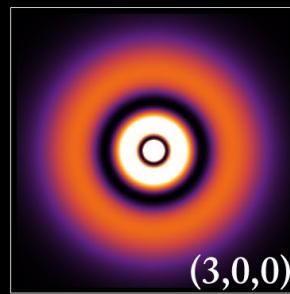
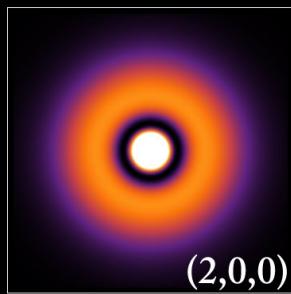
Tres EDOs separadas: radial, cenital y acimutal

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

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

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

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



Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

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

