

VI. Mecánica cuántica de los átomos

Ver Cap7 de Tipler

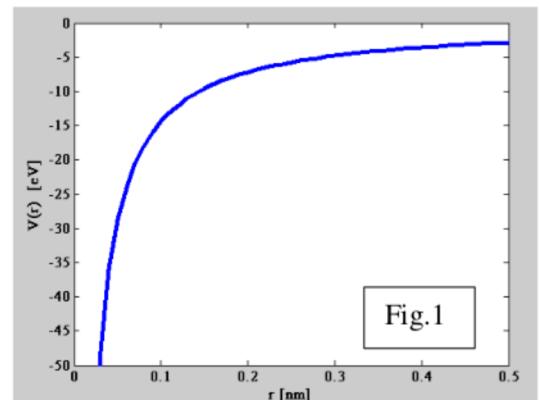
Introducción

El éxito en la ecuación de Schrödinger es que predice por ejemplo para la energía potencial elástica, niveles discretos de energía, muestra que la mínima energía no puede ser cero, o sea que aún en el estado más bajo tiene energía vibracional. Hemos hasta ahora aplicado esta teoría a casos ideales unidimensionales.

Estamos en condiciones de analizar un sistema tal como el átomo de hidrógeno. Resolveremos la ecuación para un electrón en el potencial electrostático de un protón. Es esperable hallar estados discretos. Estos valores son los postulados por Bohr para explicar espectros atómicos. El modelo de Bohr no tenía forma de explicar por qué algunas líneas son más intensas que otras.

La resolución de la ecuación de Schrödinger provee más información ya que explica porque algunas líneas son más intensas. Puede usarse el resultado para predecir transiciones. La resolución de la ecuación requiere dar el potencial colombiano del átomo de hidrógeno. (Fig.1)

Describiremos método matemático, interpretación de resultados, discusión del principio de exclusión de Pauli. Damos una pista de que transiciones atómicas son posibles. Nos permite entender el estado fundamental para átomos con muchos electrones. Nos da pistas para aplicar la teoría cuántica a sólidos.

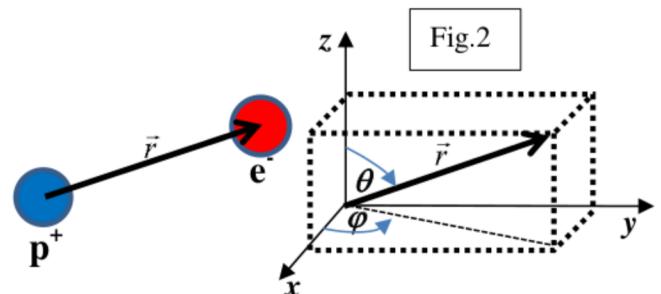


Solución a la ecuación de Schrödinger

Para el átomo de hidrógeno planteamos una interacción coulombiana entre electrón y protón.

\vec{r} es el vector que une p^+ con e^- . La energía potencial de un electrón en el campo eléctrico del núcleo, con r la distancia protón-electrón es:

$$V(r) = -\frac{Ke^2}{r} \quad (ec.1)$$



Esta es una energía potencial atractiva en 3D, por lo que es necesario extender la ecuación de Schrödinger al espacio:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\Phi(t) \quad (ec.2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z)\Psi = E\Psi \quad \text{para } \Psi(\vec{r}) \quad (ec.3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (\Psi) + V(x, y, z)\Psi = E\Psi \quad (ec.3) \text{ donde } \nabla^2 \text{ es el laplaciano}$$

$$\Phi(t) = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad (ec.4)$$

Dada la simetría del problema es mejor resolver en coordenadas esféricas.

En Tipler: Ver ec. (7_9)

Como V solo depende de r , la solución admite separación de variables y se propone como solución:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (ec.5)$$

Lo que nos lleva a resolver un sistema de 3 ecuaciones diferenciales para cada componente de ψ .

Equation for Φ

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \quad (\text{ec.6})$$

Equation for Θ

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (\text{ec.7})$$

Equation for R

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{ec.8})$$

Para (ec.6), es de solución sencilla y es del tipo $\Phi(\phi) \equiv e^{im_l\phi}$ (ec.9)

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ # cuántico magnético

Para (ec.8). Exige que para que haya solución, la energía debe estar cuantificada. Los valores negativos indican que el electrón está ligado al átomo y vale:

$$E_n = -\frac{K^2 me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} (\text{eV}) \quad (\text{ec.9})$$

E_n (autovalores) que coinciden con el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno

Se debe cumplir que $n \geq l+1$, con $n =$ # cuántico principal.

Esta condición se traduce en que: $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ $l =$ # cuántico orbital

En la tabla se listan algunas soluciones.

Cuantización de la energía

Clásicamente la energía puede tener cualquier valor. Cuánticamente el electrón solo puede tener los valores dados por la (ec.9). La energía del electrón se caracteriza por el número cuántico principal n .

Si se aplicara esta teoría al movimiento planetario alrededor del sol (donde $V_{\text{gravitatoria}} \propto -1/r$ como lo es la electrostática para el electrón) la separación entre niveles permitidos es inmensamente pequeña, que no es observable. Por ello la física clásica describe adecuadamente el movimiento planetario pero falla con los átomos.

Número cuántico orbital l

Mirando la (ec.8) vemos que esta describe el movimiento radial del electrón. Pero observamos que incluye E la energía, la que contiene la energía cinética y una parte de ella no se relaciona con el comportamiento radial ya

que $E = V(r) + T_{\text{radial}} + T_{\text{orbital}}$. Al asignar $T_{\text{orbital}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{1}{2}mv^2$ (ec.10)

nos queda la (ec.8) solo con dependencia radial. Por otro lado tendremos que el momento angular del electrón es:

$$|L| = \sqrt{l(l+1)\hbar} \quad (\text{ec.11})$$

Cuantización del momento angular

A partir del número cuántico orbital l podemos determinar L . L es un vector que ya se vio clásicamente que determina el plano de movimiento. ¿Qué significado le damos a la dirección en el espacio para el átomo de hidrógeno? Al electrón en el núcleo, lo pienso como una corriente, la que puede interactuar con campo B externo. Eligiendo z como la dirección del campo externo, el número cuántico m_l determina la componente de L en la dirección de B . Si se elige z como esa dirección, resulta

$L_z = m_l \hbar$. Para cada valor de l habrá $2l+1$ orientaciones posibles de L en B . Más detalles pg.277 en Tipler.

Claramente L nunca va a estar alineado con B ya que $L_z < L$. En ausencia de B , z es arbitrario pero siempre la proyección será $L_z = m_l \hbar$. El campo B permite realizar una experiencia donde se manifieste la proyección. Medir es interactuar y proyectar.

El principio de incertezza impide que L tenga un valor fijo en el espacio, porque si ocurriera quedaría definido un plano de movimiento.



En la tabla se listan algunas funciones de onda espaciales Ψ_{nlm} (Beiser. pag.206)

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	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	1s
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	2s
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$	2p
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
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$	3p
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	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	3d
3	2	± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	

En el siguiente cuadro se resumen algunas propiedades de las funciones de onda (Mc.Kelvey (pg117))

The complete wave functions for the hydrogen atom, from (4.15-4), must be

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nlm} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi), \quad (4.15-30)$$

where $R_{nl}(r)$, $\Theta_{lm}(\theta)$, and $\Phi_m(\phi)$ are given by (4.15-7), (4.15-16), and (4.15-19), respectively, and where N_{nlm} is a normalization constant chosen so that

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{nlm} \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1. \quad (4.15-31)$$

The wave functions (4.15-30) will be found to be orthogonal, so that

$$\int \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 0, \quad (4.15-32)$$

unless $n = n'$, $l = l'$ and $m = m'$ simultaneously. The time-dependent wave functions are, as usual, obtained from the time-independent functions by multiplying by $e^{-iE_n t/\hbar}$.

$$\Psi(r, t) = \Psi_{nlm}(r)^* e^{-iE_n t} \quad (ec.12)$$

Donde $E_n = -\frac{K^2 me^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} (eV)$ $(ec.9)$

Notar que todas estas soluciones tienen energía menor que cero. Existen soluciones con energía mayor que cero que corresponden a electrones libres del átomo ionizado, y que no aparecen en este conjunto hallado. La familia completa de soluciones incluyen también esos estados no ligados, pero cuando estudiamos los átomos y las ligaduras entre ellos los que interesan son los estados ligados.

1) Mostrar que por ejemplo ψ_{210} es solución de la ecuación de Schrödinger y que está normalizada

Densidad de probabilidad para el hidrógeno

En el modelo de Bohr se describe el movimiento del electrón a una distancia del núcleo $r_n = n^2 a_0$ con un ángulo φ que cambia en el tiempo.

El modelo cuántico modifica:

- 1) No hay valores definidos de r, θ, φ . Se habla de la probabilidad de encontrar al electrón en determinadas coordenadas.
- 2) El electrón no se mueve alrededor del núcleo, sino que se habla de la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ en función de las coordenadas con:

$$|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 = |R(r)|^2 |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2 \quad (\text{ec.13})$$

La probabilidad de encontrarlo en un ángulo φ es constante (ver (ec.9)). La densidad de probabilidad es simétrica respecto del eje z (definido en Fig.2)

La parte radial $R(r)$ no solo varía con r , sino que depende de los números cuánticos n y l .

R es máximo para $r=0$ (núcleo) para todos los estados s ($l=0 \Rightarrow L=0$)

$R=0$ para $r=0$ (núcleo) para los estados con $L \neq 0$

Probabilidad de encontrar un electrón

- La densidad de probabilidad de encontrar un electrón en r, θ, φ es $\propto |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$
- La probabilidad de encontrarlo en un elemento de volumen infinitesimal

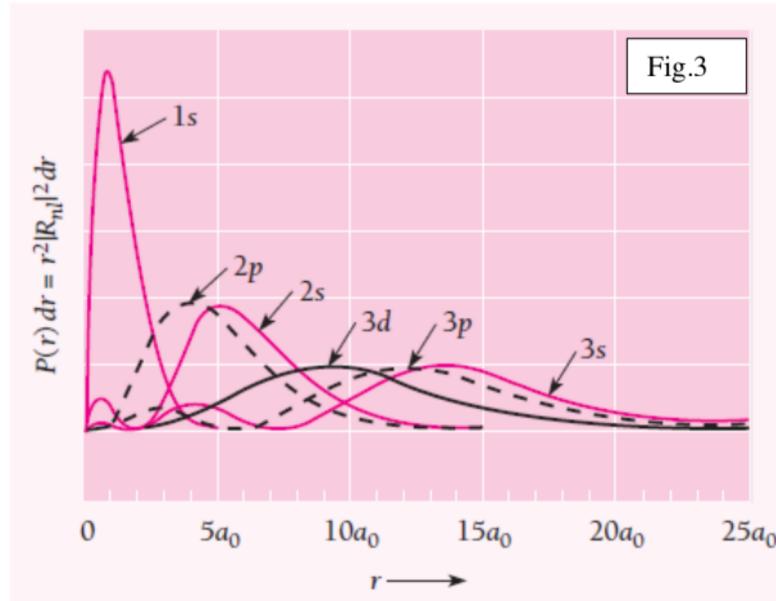
$$dV = (dr)(rd\theta)(rsen(\theta))d\varphi = r^2 \text{sen}(\theta)d\varphi$$

Como Θ y Φ están normalizadas, la probabilidad de encontrar un electrón en el átomo de hidrógeno, en la cáscara esférica entre r y $r+dr$ desde el núcleo es:

$$P(r)dr = r^2 |R|^2 dr \int_0^{\pi/2} |\Theta|^2 \text{sen}(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi$$

$$P(r)dr = r^2 |R|^2 dr \quad (\text{ec.14})$$

En la Fig.3 se grafica la probabilidad de encontrar un electrón en el átomo de hidrógeno, a una distancia entre r y $r+dr$ desde el núcleo, para distintos estados cuánticos listados en la tabla



Para estados s, $P(r)dr$ no es máxima en $r=0$ (núcleo) como lo era $R(r)$. Su máximo está a una cierta distancia. El valor más probable está en un entorno de a_0 (radio orbital más bajo del átomo de Bohr).

2) Hallar el valor medio de r ($\langle r \rangle$) para un electrón (1s) en el átomo de hidrógeno.

3) La probabilidad de encontrar un electrón atómico, cuya función de onda radial es $R(r)$ fuera de una esfera de radio r_0 centrada en el núcleo es: $P(r)dr = \int_{r_0}^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr$

- (a) Calcular la probabilidad de encontrar un electrón 1s a una distancia mayor que a_0 del núcleo.
- (b) Mostrar que para un electrón clásico con la energía del estado 1s, en $r=2a_0$ toda su energía es potencial. Según la mecánica clásica, el electrón no puede acceder a una distancia al núcleo mayor que $2a_0$. Evaluar la probabilidad de encontrarlo a una distancia mayor que $2a_0$.

Representación gráfica, su interpretación.

En las Fig.4 a 6 representamos algunas funciones que nos permiten analizar el comportamiento para estados puros (autofunciones)

Para todos los casos, se muestra el gráfico $R(\rho)$ que es la parte radial de la función de onda.

Se grafica la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ para un corte xz en $y=0$. Recordemos que tenemos 3 magnitudes espaciales (x,y,z) y una función a representar, por ello para poder visualizar debemos observar cortes.

En algunos casos la intensidad se representa en escala logarítmica, con el objeto de visualizar zonas de baja intensidad.

Nomenclatura: defino $\rho=r/a_0$ $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 5.292 * 10^{-11} m = r_{\min} (\text{Bohr})$

Representamos alguna de las funciones listadas en la tabla. Para graficar no tomo en cuenta la constante de normalización:

$$\begin{array}{ll} \Psi_{100} = e^{-\frac{1}{\rho}} & |\Psi_{100}|^2 = e^{-\frac{2}{\rho}} \\ \Psi_{200} = (2-\rho)e^{-\frac{1}{2\rho}} & |\Psi_{200}|^2 = (2-\rho)^2 e^{-\frac{1}{\rho}} \\ \Psi_{210} = \rho e^{-\frac{1}{2\rho}} \cos(\theta) & |\Psi_{210}|^2 = \rho^2 e^{-\frac{1}{\rho}} \cos^2(\theta) \end{array}$$

A modo de ejemplo adjunto unas líneas en Matlab que calcula el caso $n=0, l=1, m_l=0$.

hidrogenoSurfR21.m

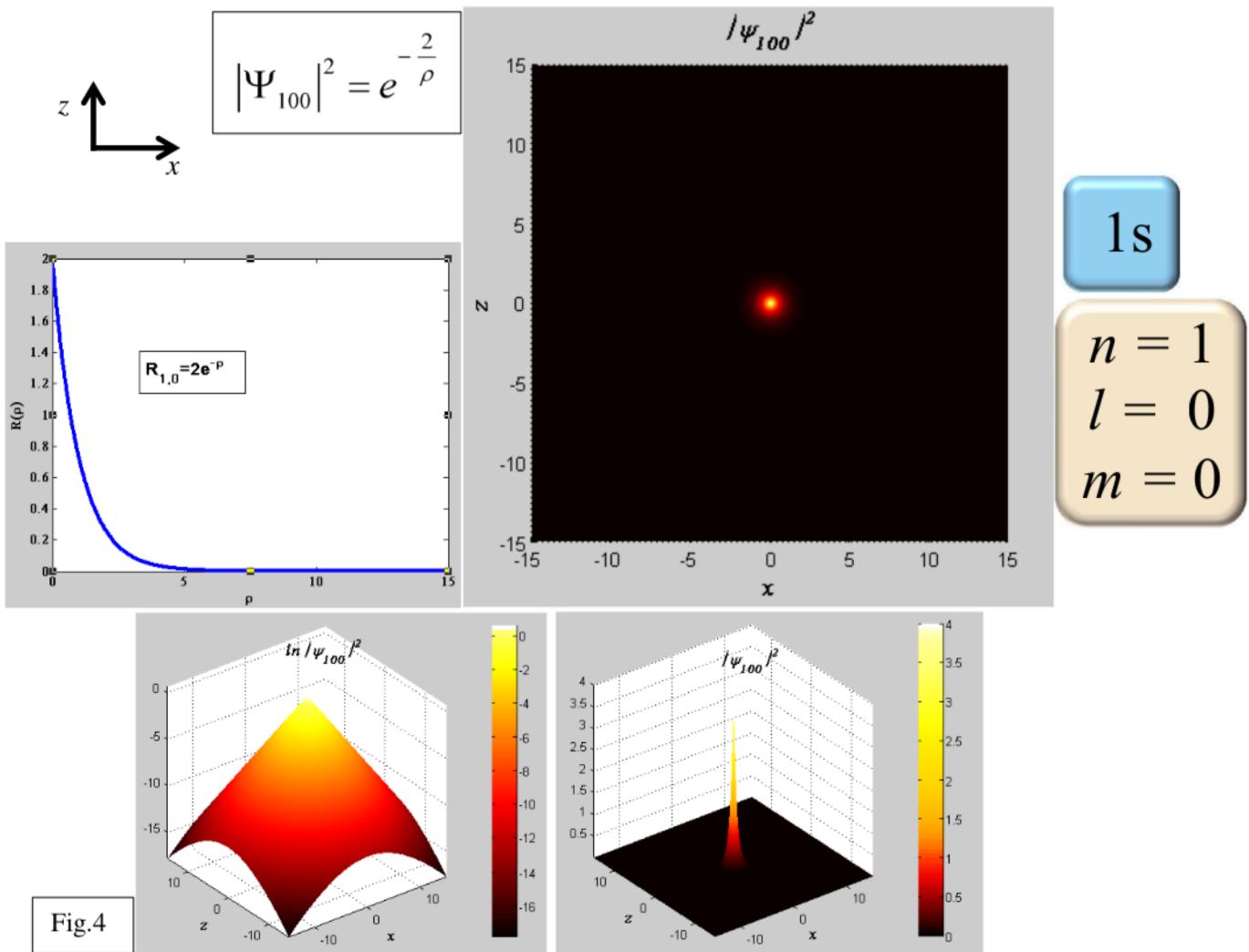
En la Fig.4 estudiamos el caso $n=1, l=0, m_l=0$

A la izquierda se grafica la parte radial de la función de onda ($R(r)$)

En la parte de abajo la densidad de probabilidad $|\Psi_{100}|^2$ en función de x,z para un corte y=0. Se reproduce en dos escalas una lineal y otra logarítmica, la que permite visualizar las colas de la función.

A la derecha, arriba, $|\Psi_{100}|^2$ (escala lineal) en el plano xz.

Lo que representamos aquí es el estado 1s y observamos que es esféricamente simétrico.



En la Fig.5 estudiamos el caso $n=2, l=0, m_l=0$

A la izquierda se grafica la parte radial de la función de onda ($R(r)$) junto con $|R(r)|^2$

En la parte de abajo la densidad de probabilidad $|\Psi_{100}|^2$ en función de x, z para un corte $y=0$, en escala

logarítmica. A la derecha, arriba, $|\Psi_{200}|^2$ en el plano xz .

Lo que representamos aquí es el estado $2s$ y observamos que es esféricamente simétrico.

En la Fig.6 estudiamos el caso $n=2, l=1, m_l=0$

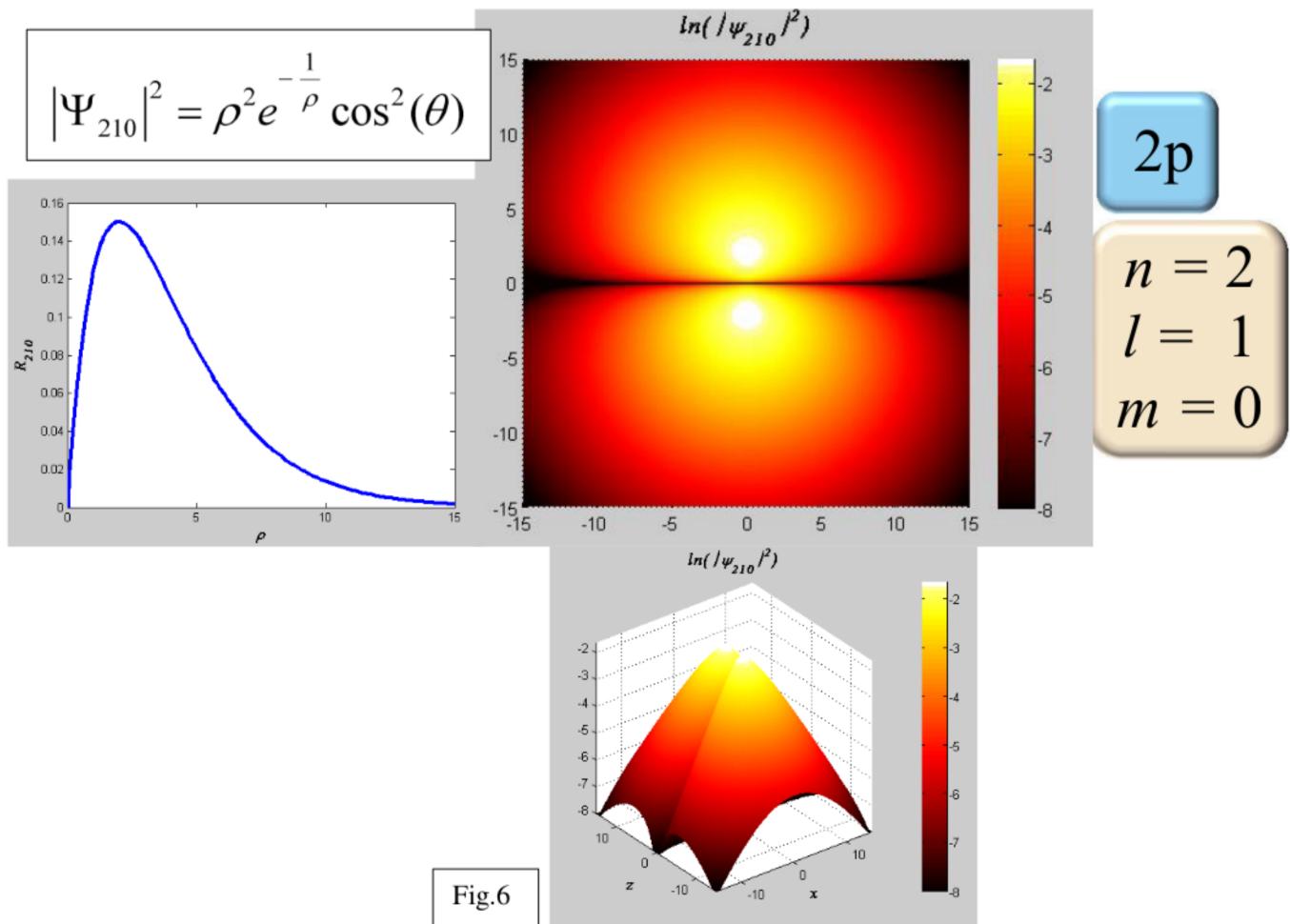
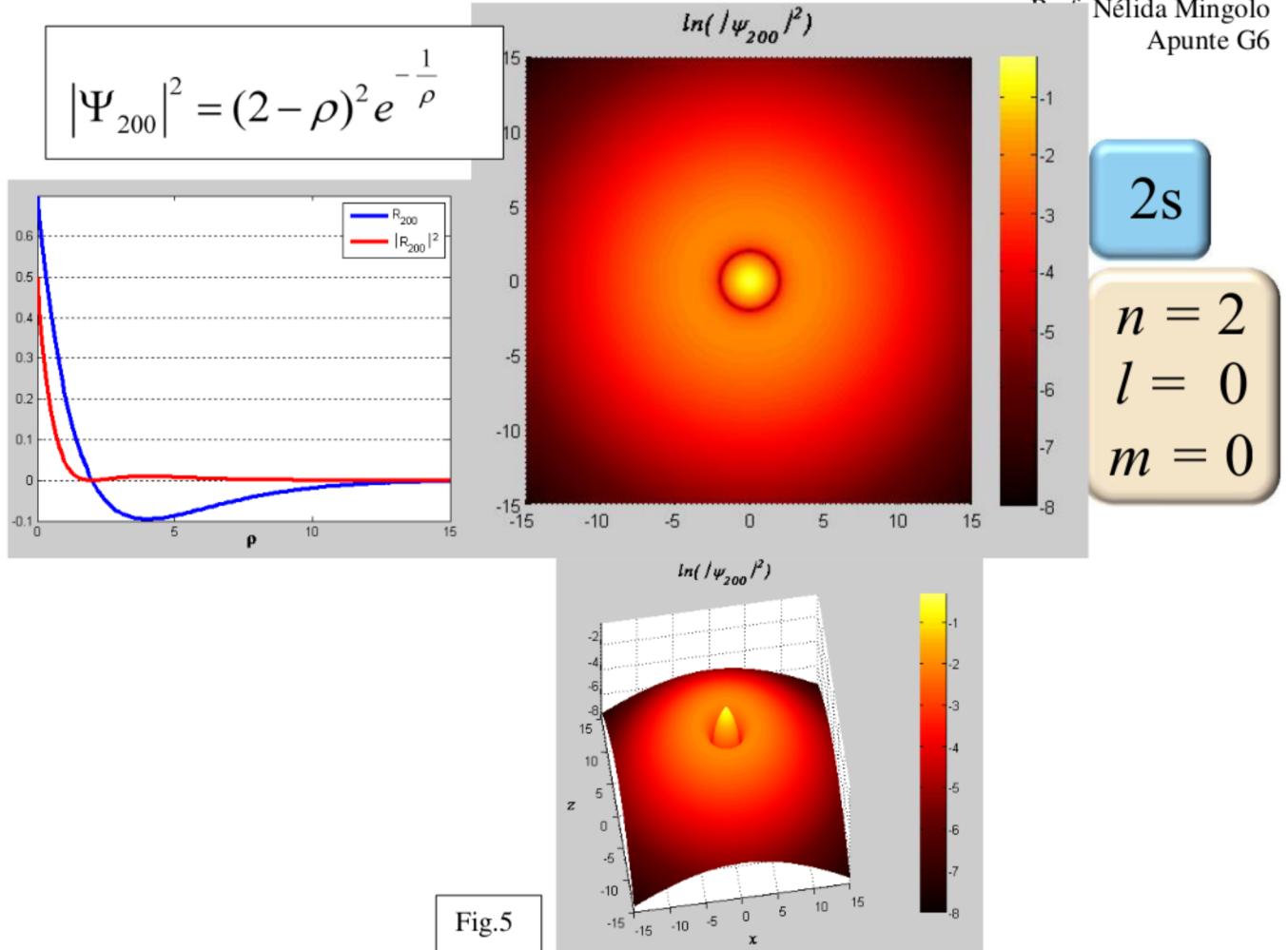
A la izquierda se grafica la parte radial de la función de onda ($R(r)$)

En la parte de abajo la densidad de probabilidad $|\Psi_{210}|^2$ en función de x, z para un corte $y=0$, en escala

logarítmica. A la derecha, arriba, $|\Psi_{210}|^2$ en el plano xz .

Lo que representamos aquí es el estado $2p$.

Lo que se graficó es $|\Psi|^2$, no se graficó $|\Psi|^2 dVolumen$. Dado que $|\Psi|^2$ es independiente de ϕ , podemos obtener una pintura tridimensional de $|\Psi|^2$ rotando una dada representación alrededor de un eje vertical. Al hacer esto notamos que las densidades de probabilidad para todos los estados s son esféricamente simétricas, mientras que cuando $l \neq 0$ aparecen asimetrías. La simetría en los estados s proviene del hecho que $l=0, L_z$ está bien definido.



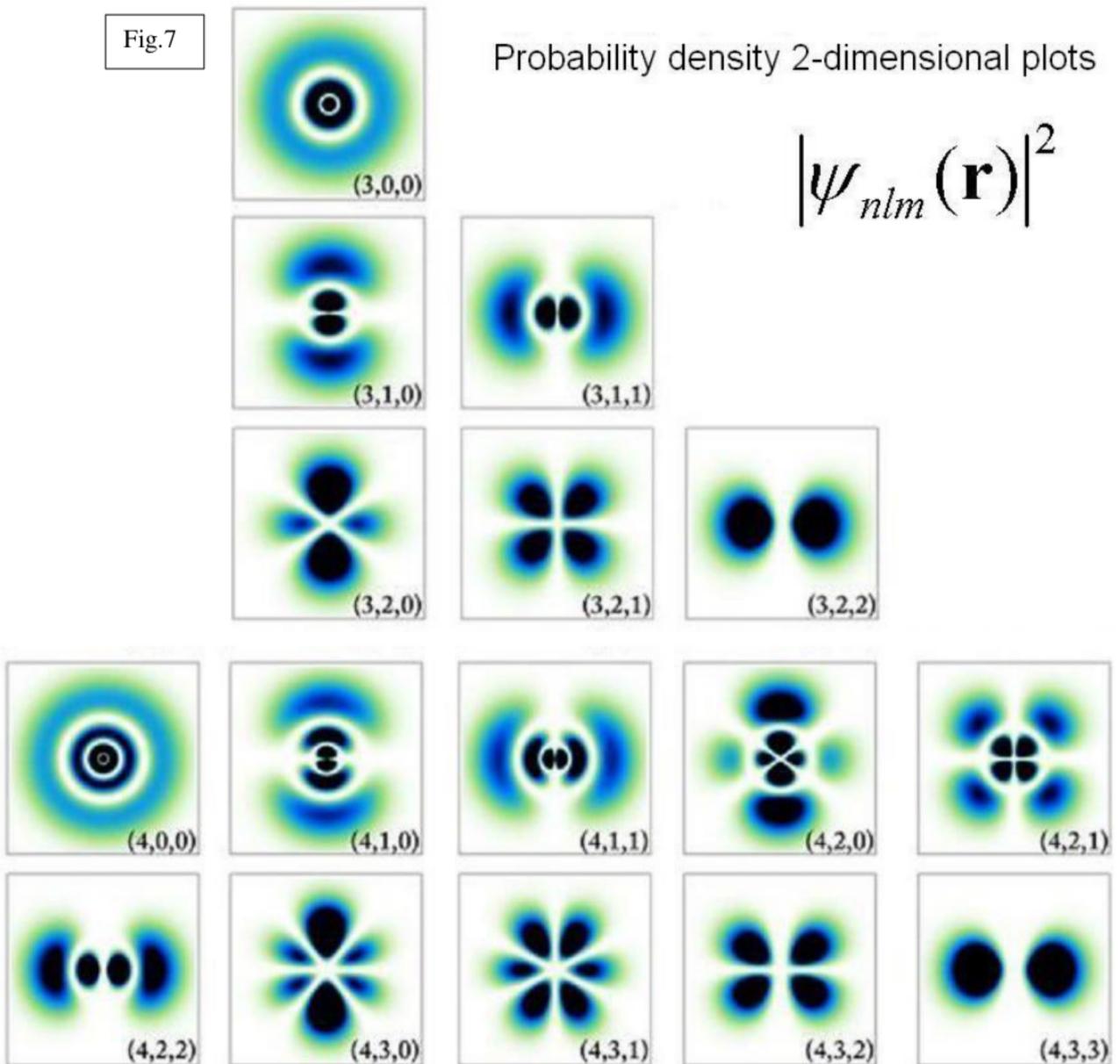
En la Fig.7 se representa la densidad de probabilidad proyectada a 2D para $n=3$ ($l=0$ a 2) y $n=4$ ($l=0$ a 3)

Recordar que las estados con el mismo n tienen la misma energía E_n . Cuando para una determinada energía existe más de un estado cuántico posible, cada uno de los estados posibles se llama estado degenerado.

Fig.7

Probability density 2-dimensional plots

$$|\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2$$



Transiciones radiativas

Al formular la teoría para el átomo de hidrógeno, Bohr estuvo obligado a postular que la frecuencia de la radiación emitida por un átomo con energía E_m cae a un nivel de menor energía E_n es: $\nu = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$.

Esta relación puede salir de la mecánica cuántica sin necesidad de postularlo. Para simplificar las cuentas, supongo que el electrón solo se mueve en la dirección x.

$\psi_n(x,t)$ es la función de onda de un electrón en el estado E_n y vale $\Psi_n(x,t) = \Psi_n(x)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$

Calcular $\langle x \rangle$ (x medio) para ese electrón es:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi_n(x,t) \Psi_n^*(x,t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi_n(x)|^2 dx$$

Vemos que $\langle x \rangle$ es constante, no depende de t, pues $|\Psi_n(x)|^2$ es solo función de x.

⇒ el electrón no oscila ⇒ no radia

⇒ se predice que un electrón en un estado cuántico bien definido no radia, hecho observado experimentalmente.

Consideremos ahora un electrón que cambia de estado. Supongamos que el sistema se encuentra en el estado fundamental n y ocurre alguna excitación externa (por ejemplo, un haz electromagnético, o una colisión entre partículas).

Como consecuencia el sistema emite radiación debido a la transición del estado excitado E_m al estado fundamental E_n . Concluimos que durante algún tiempo en el período el sistema existió en el estado m ¿cuál es la frecuencia radiada?

La función de onda Σ de un electrón que puede existir en ambos estados n y m se expresa por:

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

con: aa* = densidad de probabilidad que se encuentre en el estado n

con: bb* = densidad de probabilidad que se encuentre en el estado m

Debe cumplirse que $a^*a+b^*b=1$ pues:

Inicial	$a=1, b=0$
Electrón en el estado excitado	$a=0, b=1$
Final	$a=1, b=0$

Cuando el electrón se encuentra en un estado puro no radia. Cuando está en el medio de la transición $m \rightarrow n$ son ($a, b \neq 0$) se producen ondas electromagnéticas.

$\langle x \rangle$ correspondiente al estado mezcla es:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x (a^* \Psi_n^* + b^* \Psi_m^*) (a \Psi_n + b \Psi_m) dx$$

Distribuyendo el producto nos quedan dos términos que no dependen del tiempo llamémoslos K y dos términos dependientes de t:

$$\langle x \rangle = K + b^* a \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi_m^* \Psi_n e^{-i\frac{t(E_m - E_n)}{\hbar}} dx + a^* b \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi_n^* \Psi_m e^{-i\frac{t(E_n - E_m)}{\hbar}} dx \quad (ec.15)$$

Los términos en t salen de la integral y las integrales no dependen de t

Vemos ahora que $\langle x \rangle$ es función de t y a partir de la expresión analítica vemos que oscila a una frecuencia dada por:

$$\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = 2\pi\nu \quad \Rightarrow \nu = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (ec.16)$$

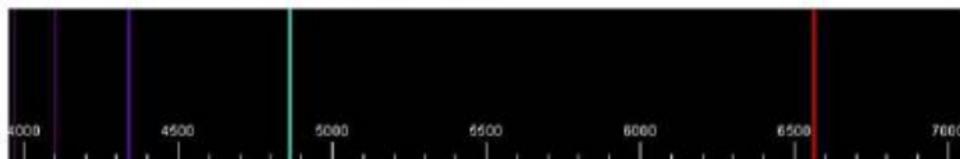
El valor medio de la posición oscila a esta frecuencia.

Cuando está en los estados puros n ó m el $\langle x \rangle$ del electrón es constante. Cuando el electrón efectúa una transición entre esos dos estados $\langle x \rangle$ oscila a la frecuencia ν . Este electrón se comporta como un dipolo eléctrico y radia ondas electromagnéticas de la misma frecuencia ν .

Este resultado es el mismo que postuló Bohr y verificado experimentalmente. Como vimos la mecánica cuántica predice la (ec.16) sin necesidad de postularla.

Por otro lado el espectro de línea observado experimentalmente es explicado exitosamente sin necesidad de postulados, predice adecuadamente la posición y la intensidad, información disponible en la función de onda hallada. Notar que el espectro de emisión de la Fig.8 corresponde a un electrón que salta hacia un estado de menor energía y emite un fotón (línea brillante) y el espectro de absorción corresponde a un salto hacia mayor energía cuando es iluminado absorbiendo (sacando) un fotón de la luz incidente (línea oscura sobre un fondo iluminado de distintos colores, o sea pasa todo menos lo que se absorbió).

Hydrogen emission spectrum



Hydrogen absorption spectrum



Fig.8

Cuando la energía del fotón es mayor que la energía de ligadura el electrón pasa a ser libre y hay un continuo de valores permitidos. En este caso el átomo queda ionizado por efecto de la luz (fotoionización).

Reglas de selección

Hay muchos casos en los cuales la integral (ec.15) es igual a cero, y uno de tales casos es cuando ambas funciones $\psi_n(x)$ y $\psi_m(x)$ son funciones pares o funciones impares. Esta observación nos conduce a que si: $\psi_n(x)$ y $\psi_m(x)$ tienen la misma paridad, la radiación de dipolo eléctrico no puede ocurrir, en cuyo caso la transición es una transición prohibida. Esto nos lleva a establecer una regla de selección:

Para que haya radiación de dipolo eléctrico, la paridad del estado debe cambiar.

Solo son posibles las transiciones en que:

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

$$\Delta l = \pm 1$$

$\Delta m_s = 0$ para sistemas con un solo electrón

En la Fig.9 se muestran las transiciones radiativas permitidas para el caso del Li (litio).

En la Fig.7-6 del Tipler se muestran las transiciones permitidas para el hidrógeno.

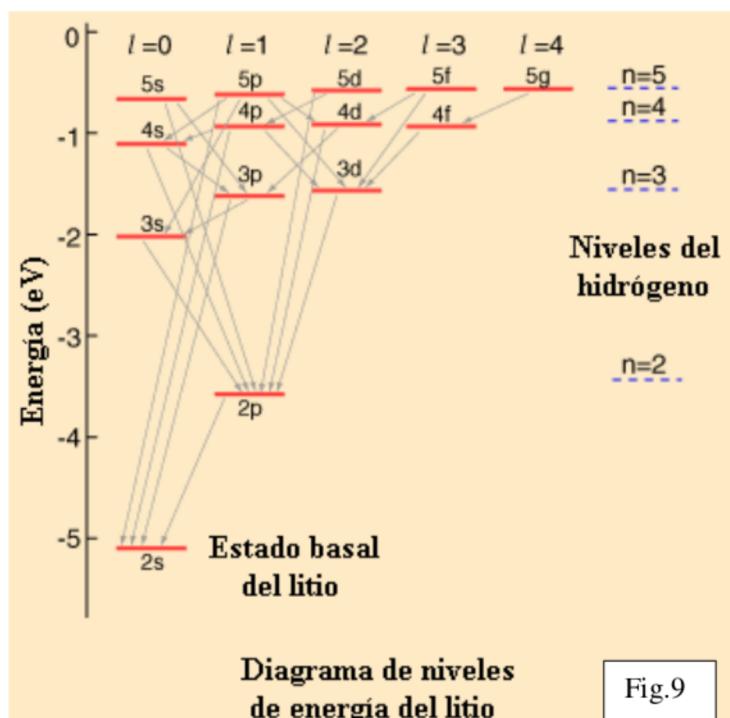


Diagrama de niveles de energía del litio

Fig.9

Spin del electrón

Ver sección 7-4 (Tipler)

La teoría en la que se basa la ecuación de Schrödinger no predice la existencia del spin porque es una teoría no relativista. Sin la inclusión del spin no se pueden explicar algunas propiedades de los espectros atómicos. La evidencia experimental de la existencia del spin se muestra en el experimento de Stern – Gerlach (1922) entre otros. La mecánica cuántica relativista se introduce en 1929 por Dirac. El concepto ha sido extendido a otras partículas subatómicas tales como protones, los neutrones y antipartículas.

El spin es una medida del momento angular intrínseco de la partícula. A diferencia de la mecánica clásica, donde el momento angular se asocia a la rotación de un objeto, el spin es un fenómeno cuántico, que no se puede relacionar de forma directa con una rotación en el espacio. Como se deduce de la teoría cuántica relativista, el spin no tiene una representación en términos de coordenadas espaciales, de modo que no se lo puede asociar a un movimiento.

Un observador al hacer una medida del momento angular detectará que la partícula posee un momento angular intrínseco total, otros observadores diferirán sobre la dirección de dicho momento, y no sobre su valor (este hecho no tiene análogo en mecánica clásica).

Analogando lo hallado para el movimiento orbital en que se define:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad \text{momento angular orbital}$$

$$L_z = m_l \hbar$$

$$l=0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad \# \text{ cuántico orbital}$$

$$m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad \# \text{ cuántico magnético}$$

Para el momento angular intrínseco del electrón es:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad \text{momento angular intrínseco}$$

$$S_z = m_s \hbar \quad \text{con } m_s = \pm l/2$$

m_s solo toma dos valores posibles +1/2 y -1/2 confirmado por el desdoblamiento de líneas observado experimentalmente.

Al igual que para L no hay cuantización en las otras componentes.

Tabla periódica

ver sección 7-7 en Tipler

Ya vimos el caso (átomo de H): 1e y 1p

Si queremos la solución para el He 2e y 2p

La ecuación de Schrödinger es más complicada (revisar cómo se escribió la (ec.3)):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2(\Psi) + \nabla_2^2(\Psi)] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = E\Psi$$

(2e) \Rightarrow necesito dos operadores ∇^2

(2p) \Rightarrow suponemos pesados y ubicados en el origen

Los términos son:

1) Energía potencial del electrón 1 a una distancia r_1

2) Energía potencial del electrón 2 a una distancia r_2

3) Energía potencial de los dos electrones a una distancia r_{12} , la que es >0 porque los electrones se repelen.

Esta ecuación diferencial no tiene solución analítica.

Si este sistema tiene dificultades matemáticas pensemos en el Sn (estaño) con $Z=50$. 50 protones y 50 electrones.

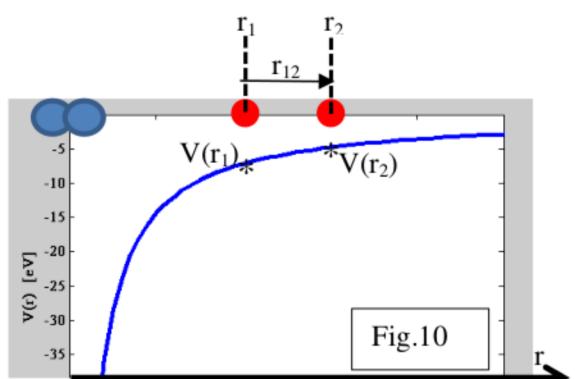


Fig.10

La ecuación diferencial tiene 150 variables independientes y 1275 términos en la expresión de la energía potencial.

Tenemos la ecuación correcta pero el aparato matemático es inadecuado para resolverlo.

Podemos entonces tratar de hallar soluciones aproximadas. Existen distintas técnicas matemáticas para resolver problemas de muchas partículas.

Modelo simple que explica bien las uniones químicas.

- Z protones (carga +) en el núcleo
- Ze electrones alrededor del núcleo, independientes entre sí

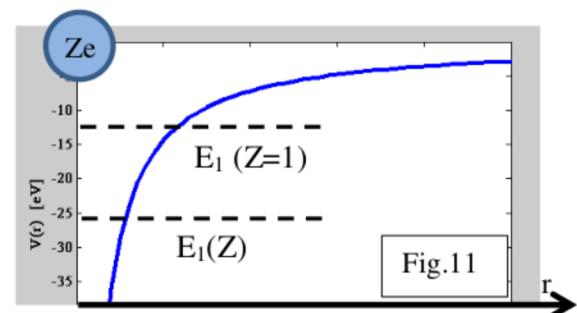
Así la solución para cada uno es la misma que la del átomo de hidrógeno asumiendo un núcleo Ze .

Reordenamos las soluciones poniendo

$$Ze^2 \rightarrow e^2 \quad Z^2 e^4 \rightarrow e^4 \quad \text{queda:}$$

$$E_n = -13.6 eV \frac{Z^2}{n^2}$$

La energía del electrón decrece con Z , se necesita más energía para liberar un electrón, dado que una carga positiva en el núcleo liga más fuertemente al electrón.



Asumir electrones independientes es una aproximación cruda, pero explica cualitativamente las propiedades químicas de los elementos.

Tabla periódica de Mendeleiev (1869)

A partir de la solución cuántica para el átomo de hidrógeno + Principio de exclusión de Pauli (Solo hay un electrón en cada estado con dos posibilidades para el spin, $s=\pm 1/2$) podemos construir la tabla.

Z	elemento	$n=1$ $l=0$ $1s$	$n=2$ $l=0$ $2s$	$n=2$ $l=1$ $2p$	$n=3$ $l=0$ $3s$	$n=3$ $l=1$ $3p$	$n=3$ $l=2$ $3d$	actividad	Notación
1	H	1							$1s^1$
2	He	2						INERTE	$1s^2$
3	Li	2	1					activo	$1s^2 2s^1$
4	Be	2	2						$1s^2 2s^2$
5	B	2	2	1					$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	2	2	2					$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	2	2	3					$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	2	2	4					$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	2	2	5				activo	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	2	2	6				INERTE	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	2	2	6	1			activo	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Mg	2	2	6	2				$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
---									----
17	Cl	2	2	6	2	5		activo	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18	Ar								$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
---									-----
		# DE ELECTRONES POR NIVEL							

- El más bajo $n=1$, $l=0$, $m_l=0$ solo dos estados son posibles por $s=\pm 1/2$
- El He es estable químicamente pues la capa $n=1$ está cerrada y solo puede ofrecer niveles más altos para otros electrones, pero los electrones buscan estados que minimicen la energía. Tampoco quiere eliminar electrones. El He es químicamente inerte.

- $n=2, l=0, m_l=0, s=\pm 1/2$ Lítio y Berilio

El Li $1s^2 2s^1$ le sobra un electrón para ser estable, le resulta bueno que se arranque un electrón.

$n=2, l=1, m_l=\pm 1, s=\pm 1/2$

El F (flúor) $1s^2 2s^2 2p^5$ le falta un electrón para llenar la capa.

⇒ FLi (fluoruro de litio) Es una unión química tal que el electrón sobrante del Li ocupa el estado libre del F.

El Ne (neón) $1s^2 2s^2 2p^6$. Por la misma razón que el He es químicamente estable.

El Na (sodio) $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ como el Li tiene un solo electrón en una capa (3s) por ende es activo.

El Cl (cloro) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ a la capa 3p⁵ le falta un electrón, le resulta benéfica la unión química ClNa.

El Ar (argón) llenó la capa 3p⁶ por lo que resulta ser químicamente inerte.

Periodic Table																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.00260	3 Li Lithium 6.940	4 Be Beryllium 9.01218	5 B Boron 10.810	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.99940	10 Ne Neon 20.197	11 K Potassium 36.0683	12 Ca Calcium 40.078	13 Al Aluminum 26.98154	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.97376	16 S Sulfur 32.060	17 Cl Chlorine 35.450	18 Ar Argon 39.948
11 Na Sodium 22.98977	12 Mg Magnesium 24.305	13 Ti Titanium 47.867	14 V Vanadium 50.9415	15 Cr Chromium 51.9861	16 Mn Manganese 54.93804	17 Fe Iron 55.845	18 Co Cobalt 58.93319	19 Ni Nickel 58.934	20 Cu Copper 63.546	21 Zn Zinc 65.39	22 Ga Gallium 69.723	23 Ge Germanium 72.630	24 As Arsenic 74.92159	25 Se Selenium 78.971	26 Br Bromine 79.904	27 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.4679	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90594	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90837	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 97.90721	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.99550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8982	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.769	52 Te Tellurium 127.80	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.289
55 Cs Cesium 132.90548	56 Ba Barium 137.327	57 Lu Lutetium 174.9898	58 Hf Hafnium 178.49	59 Ta Tantalum 180.94798	60 W Tungsten 183.84	61 Re Rhenium 186.207	62 Os Osmium 190.23	63 Ir Iridium 192.217	64 Pt Platinum 195.984	65 Au Gold 196.96957	66 Hg Mercury 200.592	67 Tl Thallium 204.390	68 Pb Lead 207.2	69 Bi Bismuth 208.98840	70 Po Polonium [209]	71 At Astatine [210]	72 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89 Lr Lawrencium [232]	90 Rf Rutherfordium [267]	91 Db Dubnium [268]	92 Sg Seaborgium [271]	93 Bh Bohrium [274]	94 Hs Hassium [276]	95 Mt Meitnerium [278]	96 Ds Darmstadtium [281]	97 Rg Roentgenium [281]	98 Cn Copernicium [285]	99 Nh Nihonium [288]	100 Fl Flerovium [289]	101 Mc Moscovium [288]	102 Lv Livermorium [293]	103 Ts Tennessine [294]	104 Og Oganesson [294]
57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.110	59 Pr Praseodymium 144.242	60 Nd Neodymium 144.91270	61 Pm Promethium [144.91270]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 159.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 169.93422	70 Yb Ytterbium 173.04				
89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03598	92 U Uranium 238.02991	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [240]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [259]	102 No Nobelium [269]				