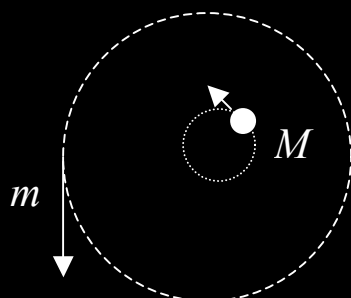


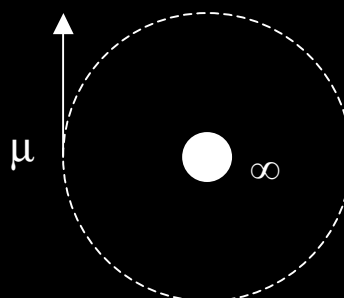
# EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO: UNA SOLUCIÓN EXACTA DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER



**sistema real**

$M$  = masa nuclear

$m$  = masa del electrón



**sistema modelo**

$$\mu = \left( \frac{M}{m + M} \right) m$$

El átomo de hidrógeno está compuesto por un núcleo y un electrón. La evidencia experimental es que el núcleo y el electrón tienen cada uno su propia masa  $M$  y  $m$ , respectivamente, y un movimiento independiente aunque se perturban mutuamente. Una representación esquemática es la del **sistema real** en la figura anterior.

La mayor complejidad del átomo de hidrógeno para la aplicación de la ecuación de Schrödinger es la presencia de las dos partículas (el núcleo y el electrón). Por ello es preciso crear un **sistema modelo** (ver figura) donde se considera un núcleo de masa infinita y el electrón con una masa  $\mu$  que se conoce como **masa reducida**.

Otra complejidad es que se trata de un sistema tridimensional, pero esta es preciso tenerla en cuenta en todo el desarrollo.

Consideraremos un potencial de una partícula cargada de masa  $\mu$  con respecto a un núcleo de carga opuesta y masa  $\infty$ :

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

lo que daría una *expresión clásica* para la energía total del sistema:

$$\frac{1}{\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) = E$$

Para trabajar en *mecánica cuántica* reemplazamos las magnitudes dinámicas  $p_x, p_y, p_z$  y  $E$  por sus operadores diferenciales y queda la **ecuación de operadores**:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

Obsérvese que la componente potencial no varía de la forma clásica a la cuántica.

Usaremos la **ecuación de Schrödinger** para encontrar la función de onda  $\Psi(x, y, z, t)$  de este sistema:

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

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

al aplicar el **operador laplaciano**  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .

## Desarrollo de la solución para el átomo de hidrógeno:

Haciendo una separación de variables inicial, dado que el potencial no depende del tiempo:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi'(x, y, z) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

entonces, la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de hidrógeno** queda como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi'(x, y, z) + V(x, y, z) \psi'(x, y, z) = E \psi'(x, y, z)$$

Para la solución de esta ecuación diferencial el preciso separar las variables de las tres dimensiones, en tres ecuaciones de una sola variable. Ello se logra con *coordenadas esféricas* mediante una transformación lineal tal que

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

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

y por tanto

$$\hat{O} \psi'(x, y, z) = \psi(r, \theta, \phi)$$

donde el valor propio del operador de transformación es evidentemente unitario.

Así se simplifica sobre todo al potencial, pues solo depende de la distancia al núcleo (coordenada  $r$ ):

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

El laplaciano en coordenadas esféricas queda:

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)_{\phi\theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)_{r\theta} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)_{r\phi}$$

Finalmente, la ecuación de Schrödinger en términos de coordenadas esféricas queda, en forma general:

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

con una función de onda que debe ser separable o factorable según:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

para lograr una solución viable.

La ecuación expandida queda como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)_{\phi\theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)_{r\theta} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)_{r\phi} \right] R \Theta \Phi + V(r) R \Theta \Phi = E R \Theta \Phi$$

Ejecutando las derivaciones parciales y reordenando adecuadamente:

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

Como puede observarse, en esta ecuación cada término contiene solo una de las variables, *por lo que ya están separadas*, y eso facilita la solución de la misma.

Las componentes dependientes de las funciones angulares  $\Phi$  y  $\Theta$  se pueden tratar de forma idéntica al comportamiento de una *partícula sobre un anillo y una esfera* respectivamente.

Igualamos ambos términos de esa ecuación a un número ya conocido de la solución de la partícula en el anillo y en la esfera  $m_l^2$ . De esta forma, para el caso de  $\Phi$  tenemos, por una parte, una ecuación diferencial sencilla del operador de movimiento angular de un electrón en torno al núcleo de hidrógeno dependiente de la variable  $\phi$  con un valor propio  $m_l^2$  al igual que la partícula en un anillo:

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

cuya solución es:

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}$$

Esta función sería físicamente la de una partícula orbitando en torno a un centro y cuyas condiciones de contorno de que

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

solo se satisfacen con valores propios:

$$L_{z,m_l} = m_l\hbar \text{ donde } |m_l| = 0,1,2,3,\dots$$

$$\text{o sea: } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

por lo que los *estados* de esta función de onda angular  $\Phi$  están determinados por este llamado **número cuántico orbital**  $m_l$ .

Reordenando la otra parte de la ecuación:

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

De nuevo, los dos términos de la ecuación dependen de variables diferentes, por lo que los podemos igualar a una constante que por conveniencia será  $l(l+1)$  y quedarán dos nuevas ecuaciones diferenciales de valores y vectores propios.

La que depende de la otra componente angular es:

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

que multiplicada en ambos miembros por  $\sin^2 \theta$ , y reordenando queda:

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

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \left( m_l^2 - \frac{2IE \sin^2 \theta}{\hbar^2} \right) \Theta$$

pues coincide exactamente con la solución de los armónicos esféricos en la partícula sobre una esfera.

Así, al igual que en la mencionada solución, para la parte angular da el **número cuántico azimutal**  $l$ :

$$\frac{2IE}{\hbar^2} = l(l+1) \text{ donde } l = 0, 1, 2, \dots \text{ y además } 0 \leq |m| \leq l$$

La función angular del átomo de hidrógeno está dada también, entonces, por una serie de potencias denominadas **polinomios de Legendre**:

$$\Theta_{l,m_l}(\theta) = \left[ \frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta)$$

donde

$$P_l^0(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d \cos^l \theta} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

$$P_l^{|m_l|}(\cos\theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{|m_l|/2} \frac{d^{|m_l|}}{dx^{|m_l|}} P_l^0(\cos\theta)$$

Consecuentemente, los armónicos esféricos constituyen la función angular total:

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \left[ \frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} e^{im_l\phi} P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$$

La ecuación radial después de igualada a  $l(l+1)$ , multiplicada en ambos términos por  $R/r^2$ , haciendo el potencial  $V(r)$  igual al electrostático entre un núcleo con  $Z$  cargas positivas  $e$  y el electrón de carga negativa  $e$ , y desarrollando la derivada quedó como:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

En el caso en el que  $E$  será negativa, la ecuación puede simplificarse con la introducción de un nuevo parámetro  $n$ , definido en la relación:

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

y una nueva variable  $x$  definida por:

$$r = \frac{n\hbar^2}{2\mu e^2 Z} x$$

Efectuando la sustitución la ecuación queda

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] R = 0$$

que tiene una solución de la forma  $R = u(x)x^l e^{-\frac{x}{2}}$  si se cumple que  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  con la restricción de que  $n \geq l + 1$ . A  $n$  se le conoce como **número cuántico principal**.



Si en la expresión de la energía se efectúan las constantes y se expresa la energía en electrón voltios, queda como:

$$E_n = -13.6n^{-2}$$

que coincide con la energía de ionización del átomo de hidrógeno para  $n = 1$ .

Restituida la variable  $r$  y evaluadas las constantes de integración, la solución final de la ecuación diferencial, o sea, la función radial del átomo hidrogenoide es:

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

donde  $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$  son **polinomios de Lagerre** que son diferentes para cada  $n$  y  $l$ , así como  $a_0$  es el radio de Bohr dado por

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

Obsérvese que para definir el estado del sistema, dado por la función radial y los armónicos esféricos, hacen falta tres números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ . No obstante, la energía solo depende del valor de  $n$ .