Repaso de Física 4: potenciales centrales y átomo de hidrógeno.

Átomo de hidrógeno → potencial de Coulomb responsable de la interacción.

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$ potencial central.

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

Notación: $e = \frac{q}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}} \Rightarrow H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$.

Ec. de Schrödinger $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi$

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(r)$$ H en 3D.

$$p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

$$p_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$$

$$p_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

En 3D, la ec. de Schrödinger es:

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

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) T(t)$$ proponemos separación de variables.

$$T(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

$\psi(\bar{r})$: función de onda espacial y satisface

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\bar{r}) + V \psi(\bar{r}) = E \psi(\bar{r})$$

↳ potencial central

$$V(\vec{r}) = V(r)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$ lo tenemos que escribir en coordenadas esféricas.

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

↳ operador laplaciano en coordenadas esféricas.

⇒ la ec. de Schrödinger queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\psi(\vec{r})}{\partial\theta}\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi(\vec{r})}{\partial\phi^2}\right]+V(r)\,\psi(\vec{r})=E\,\psi(\vec{r}).$$

- Propongo $\psi(\vec{r})=R(r)\,Y(\theta,\phi)$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}Y(\theta,\phi)\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}R(r)\frac{\partial}{\partial\theta}\left(s\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{R(r)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]+V(r).\,RY=E.\,RY$$

- Divido por RY, y multiplico por $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}$

$$\underbrace{\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)}_{\text{sólo depende de } r \;=\; cte}+$$

$$+\underbrace{\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]}_{\text{sólo depende de }\theta,\phi\;=\;-cte.}=0$$

- $$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_n(r)}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E_n\right)=l(l+1)$$
- $$\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=-l(l+1).$$

Miramos la parte radial:

Cambio $u(r)=r\cdot R(r)\ \rightarrow\ R(r)=\frac{u(r)}{r}$

$$\frac{dR(r)}{dr}=\frac{d}{dr}\left(\frac{u(r)}{r}\right)=-\frac{1}{r^2}u(r)+\frac{1}{r}\frac{du}{dr}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)=\frac{d}{dr}\left(-u(r)+r\frac{du}{dr}\right)$$

$$=\cancel{-\frac{du(r)}{dr}}+r\frac{d^2u}{dr^2}+\cancel{\frac{du(r)}{dr}}$$

$$\Rightarrow \frac{r}{u(r)}r\frac{d^2u}{dr^2}-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)=l(l+1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]u(r)=E\,u(r)}$$

Para el átomo de hidrógeno,

$$V(r)=\frac{-e^2}{r}$$

Esta ecuación se puede resolver analíticamente.

Los valores de energía que se obtienen son

$$\boxed{E_n = \frac{-me^4}{2\hbar^2 n^2}.}$$

Veamos la parte angular:

$$\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=-\ell(\ell+1)$$

Multiplico por $Y\sin^2\theta$:

$$\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} = -\ell(\ell+1)\,Y\sin^2\theta.$$

$$Y = Y(\theta,\phi)$$

Propongo separación de variables:

$$Y = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi).$$

$$\Rightarrow \sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\,\Phi(\phi)\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\Theta(\theta)\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -\ell(\ell+1)\,\Theta\cdot\Phi\cdot\sin^2\theta.$$

Divido por $\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{\Theta(\theta)}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\ell(\ell+1)\sin^2\theta}_{\substack{\text{sólo depende de }\theta \\ =\,\text{cte}\,=\,m^2}} + \underbrace{\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}}_{\substack{\text{sólo depende} \\ \text{de }\phi \\ =\,-\,\text{cte} \\ =\,-\,m^2.}}=0$$

La ecuación para Φ es sencilla.

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2 \Rightarrow \boxed{\Phi(\phi) = e^{im\phi}}$$

$$\Phi(\phi+2\pi) = \Phi(\phi) \longrightarrow$$ m entero. $0; \pm 1, \pm 2, \ldots$

La ecuación para $\Theta(\theta)$ es un poco más complicada.

$$\Theta(\theta) = A\, P_\ell^m(\cos\theta)$$

$$P_\ell^m(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_\ell(x).$$

Fórmula de Rodrigues: $P_\ell(x) = \dfrac{1}{2^\ell \ell!}\left(\dfrac{d}{dx}\right)^\ell (x^2-1)^\ell.$

- ℓ tiene que ser positivo.
- Si $|m| > \ell$, $P_\ell^m = 0 \Rightarrow \boxed{|m| \leq \ell.}$

Esto nos restringe la cantidad de valores de m que podemos tener para un dado l.

$\Rightarrow$ Tenemos $2l+1$ valores posibles de m para cada l.

Cuando normalizamos la función de onda es que aparecen los armónicos esféricos.

$$\boxed{Y_l^m(\theta,\phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi\,(l+|m|)!}}\; e^{im\phi}\, P_l^m(\cos\theta)}$$

para m positivo.

sale de resolver la ec. de $u(r)$.

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

- Volviendo a la energía: (átomo de H)

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

¿Cuál es el grado de degeneración?

Grado de degeneración $\displaystyle\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$.

- Constantes fundamentales.

$\hbar = 1.05 \times 10^{-34}\ J \cdot s$

$q_e = 1.6 \times 10^{-19} C$.

$m_e = 9.1 \times 10^{-31}\ kg$

$\varepsilon_0 = 8.8 \times 10^{-12}\ \frac{C^2}{J \cdot m}$

$$\underline{E_n = -\frac{m e^4}{\hbar^2 n^2}} \qquad e = \frac{q}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}$$

$J = 6{,}24 \times 10^{18}\ eV$.

$\Rightarrow$ la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno $\boxed{E_1 = -13.6\ eV}$

Notación espectroscópica.

$n \rightarrow$ capa

$l = 0 \rightarrow s$

$l = 1 \rightarrow p$

$l = 2 \rightarrow d$

$\vdots$

Estado fundamental : $n=1,\ l=0,\ m=0$

1s

• $\underline{n=2} \rightarrow l=0 \rightarrow m=0 \rightarrow$ 2s. Un sólo estado.

$\hookrightarrow \underline{l=1} \rightarrow m=-1,0,1 \rightarrow$ 2p tiene 3 estados.

¿Existe la subcapa 3f?

$f \rightarrow l=3$ no es posible! Pues $l=0,\dots,n-1$.

$$\begin{cases} l=0,\dots,n-1 \\ m=-l,\dots,l \end{cases}$$

- $n=1 \rightarrow l=0 \rightarrow m=0$

1 estado.

- $n=2 \rightarrow l=0 \rightarrow m=0$

  $\hookrightarrow l=1 \rightarrow m=1$

  $m=0$

  $m=1$

4 estados.

$l \rightarrow 2l+1$ m's.

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2=d(n)$$