

Capítulo 2

El átomo de hidrógeno

El átomo más simple es el hidrógeno, con un núcleo y un solo electrón. Por tanto ha sido un campo de prueba básico para el desarrollo de la mecánica cuántica. Iniciaremos este capítulo con un repaso de la solución de la ecuación de Schroedinger para el átomo de hidrógeno. La presentación está dividida en dos partes. En la primera se resuelve la parte angular de la ecuación de Schroedinger para campo central, esto es, para un potencial que depende únicamente de la distancia al centro de fuerzas. Se demuestra que la parte angular del Hamiltoniano es proporcional al cuadrado del momento angular orbital. A continuación se obtiene una solución algebraica para los eigenvalores y las eigenfunciones de este operador. En la segunda parte se resuelve la ecuación radial resultante por series de potencias. Como resultado se obtienen expresiones analíticas para las funciones de onda del átomo de hidrógeno y para los correspondientes eigenvalores. Esta solución se puede encontrar en varios textos de mecánica cuántica o física moderna (por ejemplo McGervey [24] o Haken y Wolf [17]).

Más adelante en el capítulo se discuten efectos relativistas en la estructura del átomo de hidrógeno. En particular se estudia el espín del electrón y su efecto en la estructura fina en los niveles de energía de hidrógeno. Se agrega luego un análisis del efecto del espín nuclear y la estructura hiperfina y se concluye el capítulo con una descripción breve de efectos de electrodinámica cuántica en la estructura del átomo de hidrógeno.

2.1. Potencial central. Separación de variables.

En esta sección suponemos que tenemos una partícula de masa μ que se mueve¹ en el potencial central $v(r)$. La ecuación de Schroedinger para la función de onda u de este sistema es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 u + v(r)u = Eu \quad (2.1)$$

Este es un problema con simetría esférica. Por tanto escribimos el Laplaciano en coordenadas esféricas (Haken y Wolf [17] p. 154):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (2.2)$$

y suponemos que la función de onda se puede escribir como el producto:

$$u(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2.3)$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación de Schroedinger resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} \right] + v(r)RY = ERY \quad (2.4)$$

Dividiendo entre RY , multiplicando por r^2 y agrupando términos se obtiene:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2[v(r) - E] = \\ & = \frac{\hbar^2}{2\mu Y} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} \\ & = -\frac{\hbar^2 \lambda^2}{2\mu} \end{aligned}$$

donde ya se introdujo la constante de separación λ^2 (favor de no espantarse por la forma de esta constante de separación, todo quedará claro en breve).

Entonces se deben resolver dos ecuaciones. Una ecuación radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[v(r) + \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2\mu r^2} \right] R = ER \quad (2.5)$$

y una ecuación angular independiente del potencial

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} = \hbar^2 \lambda^2 Y \quad (2.6)$$

¹Suponemos que el lector está familiarizado con la reducción del problema del movimiento de dos masas al movimiento relativo de una masa reducida μ respecto al centro de masa del sistema. La deducción se muestra en el Suplemento 1 de este capítulo.

2.1.1. Momento angular.

El objetivo de esta sección es resolver esta ecuación angular. Obtendremos las eigenfunciones $Y(\theta, \varphi)$ y los eigenvalores λ^2 . Para ello nos desviaremos ligeramente de la solución de una ecuación diferencial y seguiremos un enfoque algebraico. En el primer ejercicio del capítulo se demuestra que en coordenadas polares las componentes del momento angular son:

$$\begin{aligned} \ell_x &= i\hbar \left(\operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \ell_y &= -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \ell_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Con estas expresiones se puede demostrar (no lo haremos aquí porque ocuparía mucho espacio) que el cuadrado del operador de momento angular es:

$$\vec{\ell}^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\} \quad (2.8)$$

También se puede demostrar que $\vec{\ell}^2$ conmuta con cualquiera de sus componentes, por lo que es posible obtener eigenfunciones comunes de $\vec{\ell}^2$ y una de sus componentes, por ejemplo ℓ_z . Es claro entonces que la ecuación angular 2.6 es la ecuación de eigenvalores para el cuadrado del momento angular $\vec{\ell}^2$.

$$\vec{\ell}^2 Y = \hbar^2 \lambda^2 Y \quad (2.9)$$

Se puede resolver esta ecuación diferencial (nuevamente por separación de variables) o se puede utilizar la siguiente construcción algebraica. Las componentes del operador de momento angular satisfacen las relaciones de conmutación (es trivial demostrarlo usando coordenadas rectangulares):

$$\begin{aligned} [\ell_x, \ell_y] &= i\hbar \ell_z \\ [\ell_y, \ell_z] &= i\hbar \ell_x \\ [\ell_z, \ell_x] &= i\hbar \ell_y \\ [\vec{\ell}^2, \ell_x] &= [\vec{\ell}^2, \ell_y] = [\vec{\ell}^2, \ell_z] = 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Definimos los operadores escalera:

$$\begin{aligned} l_+ &= l_x + il_y \\ l_- &= l_x - il_y \end{aligned} \quad (2.11)$$

Empleando las relaciones de conmutación de las componentes del momento angular se pueden obtener los siguientes conmutadores:

$$[\vec{l}^2, l_{\pm}] = 0 \quad (2.12)$$

$$[l_z, l_{\pm}] = \pm \hbar l_{\pm} \quad (2.13)$$

Veamos ahora el efecto de aplicar uno de estos operadores escalera a una eigenfunción (suponemos que existe, aunque todavía no la conocemos) $Y_{\lambda m}$ de \vec{l}^2 y l_z . Las etiquetas λ y m indican los eigenvalores correspondientes, esto es la función $Y_{\lambda m}$ satisface:

$$\vec{l}^2 Y_{\lambda m} = \hbar^2 \lambda^2 Y_{\lambda m} \quad (2.14)$$

$$l_z Y_{\lambda m} = \hbar m Y_{\lambda m} \quad (2.15)$$

El conmutador 2.12 nos dice que $l_+ Y_{\lambda m}$ es también eigenfunción de \vec{l}^2 , con el mismo eigenvalor $\lambda^2 \hbar^2$, esto es:

$$\vec{l}^2 (l_+ Y_{\lambda m}) = l_+ (\vec{l}^2 Y_{\lambda m}) = l_+ \hbar^2 \lambda^2 Y_{\lambda m} = \hbar^2 \lambda^2 (l_+ Y_{\lambda m}) \quad (2.16)$$

Con el conmutador 2.13 podemos obtener el efecto de aplicar l_z a esta función:

$$l_z (l_+ Y_{\lambda m}) = (\hbar l_+ + l_+ l_z) Y_{\lambda m} = \hbar(m+1) l_+ Y_{\lambda m} \quad (2.17)$$

lo que nos dice que $l_+ Y_{\lambda m}$ es también eigenfunción de l_z con eigenvalor $(m+1)\hbar$. De manera semejante se puede demostrar que $l_- Y_{\lambda m}$ es eigenfunción de \vec{l}^2 y l_z con eigenvalores respectivos $\lambda^2 \hbar^2$ y $(m-1)\hbar$. Si conocemos una eigenfunción de \vec{l}^2 y l_z podemos obtener más eigenfunciones de l_z con estos operadores escalera².

Consideremos ahora la norma de $l_+ Y_{\lambda m}$. Debe ser positiva, por lo que:

$$0 \leq \int |l_+ Y_{\lambda m}|^2 d\Omega = \int (l_+ Y_{\lambda m})^* (l_+ Y_{\lambda m}) d\Omega$$

²Los operadores escalera generan eigenfunciones de l_z , pero no necesariamente normalizadas.

$$\begin{aligned}
&= \int Y_{\lambda m}^* (\ell_- \ell_+) Y_{\lambda m} d\Omega = \int Y_{\lambda m}^* (\ell_x^2 + \ell_y^2 - \hbar \ell_z) Y_{\lambda m} d\Omega \\
&= \int Y_{\lambda m}^* (\vec{\ell}^2 - \ell_z^2 - \hbar \ell_z) Y_{\lambda m} d\Omega \\
&= \hbar^2 (\lambda^2 - m^2 - m) \int |Y_{\lambda m}|^2 d\Omega
\end{aligned} \tag{2.18}$$

resultando la desigualdad:

$$0 \leq \lambda^2 - m^2 - m \tag{2.19}$$

De manera similar, de la norma de $\ell_- Y_{\lambda m}$ obtenemos

$$0 \leq \lambda^2 - m^2 + m \tag{2.20}$$

Sumando estas dos desigualdades resulta

$$\lambda^2 \geq m^2 \tag{2.21}$$

Esto nos dice que el proceso de generar eigenfunciones con los operadores escalera debe terminar después de un número finito de pasos. Esto es, para un valor dado de λ debe haber valores máximo y mínimo de m que denotamos como m_{max} y m_{min} . Entonces al aplicar ℓ_+ a $Y_{\lambda m_{max}}$ debemos de cancelar la función (obtener cero)

$$\ell_+ Y_{\lambda m_{max}} = 0 \tag{2.22}$$

Aplicando el operador ℓ_- a esta expresión resulta:

$$\ell_- \ell_+ Y_{\lambda m_{max}} = \hbar^2 (\lambda^2 - m_{max}^2 - m_{max}) Y_{\lambda m_{max}} = 0 \tag{2.23}$$

por lo que

$$\lambda^2 = m_{max}(m_{max} + 1) \tag{2.24}$$

De manera similar se obtiene para el eigenvalor m_{min} :

$$\lambda^2 = m_{min}(m_{min} - 1) \tag{2.25}$$

Restando estas dos igualdades se tiene:

$$\begin{aligned}
&m_{max}(m_{max} + 1) - m_{min}(m_{min} - 1) \\
&= (m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min} + 1) = 0
\end{aligned} \tag{2.26}$$

El segundo término en paréntesis no puede ser cero y por lo tanto

$$m_{min} = -m_{max} \quad (2.27)$$

También sabemos que podemos aplicar un número entero de veces ℓ_+ para llegar de m_{min} a m_{max} . Por tanto la diferencia debe ser un número entero, lo que resulta en $m_{max} = \text{entero}/2 = \ell$. El eigenvalor del cuadrado de momento angular se escribe en términos de esta ℓ como (ec. 2.24):

$$\hbar^2 \lambda^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad (2.28)$$

En este punto modificamos la notación y escribimos las eigenfunciones de momento angular como $Y_{\ell m}$.

Generalización del momento angular.

Estos resultados se obtuvieron a partir de las de las relaciones de conmutación que se obtienen directamente de la definición del momento angular orbital $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$. Podemos utilizar estas relaciones de conmutación para definir de manera general un momento angular en mecánica cuántica. Decimos que un operador *vectorial* $\vec{j} = j_x \hat{e}_x + j_y \hat{e}_y + j_z \hat{e}_z$ es un momento angular si sus componentes satisfacen

$$[j_x, j_y] = i\hbar j_z \quad (2.29)$$

y también para cualquier permutación cíclica de los índices (x, y, z) . Demostremos que se pueden construir estados con valor definido del cuadrado de momento angular ($j(j+1)\hbar^2$) y de su proyección respecto al eje z (m_j). Además sabemos que $2j$ debe ser un entero no-negativo y que además m_j toma valores entre $-j$ y j en pasos enteros. Esta definición nos servirá más adelante para construir los estados de espín del electrón.

Momento angular orbital. Armónicos esféricos.

Ahora regresamos a aplicar estos resultados al caso del momento angular orbital $\vec{\ell}$ dado por los operadores 2.8. Las eigenfunciones de ℓ_z satisfacen

$$\ell_z Y_{\ell m} = -i\hbar \frac{\partial Y_{\ell m}}{\partial \varphi} = \hbar m Y_{\ell m} \quad (2.30)$$

Si escribimos $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ como el producto $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ encontramos que la función $\Phi(\varphi)$ debe estar dada por:

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (2.31)$$

Como esta función debe tener un valor único para cada punto en el espacio se debe tener que $\exp(im(\varphi + 2\pi)) = \exp(im\varphi)$ por lo que m debe ser un entero. Por tanto para el momento angular orbital el valor de ℓ también debe ser un entero.

Por último obtendremos expresiones analíticas para las eigenfunciones del momento angular orbital. Sabemos que para el máximo valor de $m_{max} = \ell$ se debe tener que $\ell_+ Y_{\ell\ell} = 0$. El operador ℓ_+ se escribe como la suma $\ell_x + i\ell_y$ de los operadores en la ecuación 2.7 resultando:

$$\ell_+ e^{i\ell\varphi} \Theta_{\ell\ell}(\theta) = \hbar e^{i\varphi} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} e^{i\ell\varphi} \Theta_{\ell\ell}(\theta) \quad (2.32)$$

$$= \hbar e^{i(\ell+1)\varphi} \left\{ \frac{d}{d\theta} - \ell \cot \theta \right\} \Theta_{\ell\ell}(\theta) = 0 \quad (2.33)$$

Tenemos entonces que resolver la ecuación diferencial para $\Theta_{\ell\ell}(\theta)$:

$$\frac{d\Theta_{\ell\ell}}{\Theta_{\ell\ell}} = \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta \quad (2.34)$$

que puede ser fácilmente integrada, resultando:

$$\Theta_{\ell\ell}(\theta) = \sin^\ell \theta \quad (2.35)$$

La función angular completa es $Y_{\ell,\ell}(\theta, \phi) = N \exp(i\ell\phi) \sin^\ell \theta$ donde N es la constante de normalización, que resulta ser (Haken y Wolf [17]):

$$N = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{(2\ell+1)!}}{2^\ell \ell!} \quad (2.36)$$

Entonces, obtuvimos la eigenfunción para el valor máximo de $m = \ell$:

$$Y_{\ell\ell}(\theta, \varphi) = (-1)^\ell \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{(2\ell+1)!} 2^\ell \ell!^{i\ell\varphi}}{e} \sin^\ell \theta \quad (2.37)$$

y con el operador ℓ_- podemos generar las demás eigenfunciones. Recordemos que la función que resulta de aplicar ℓ_\pm a una función de momento angular no

Tabla 2.1: Armónicos esféricos para $\ell = 0, 1$ y 2 .

ℓ	m_ℓ	Y_{ℓ, m_ℓ}
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen}\theta e^{-i\phi}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
1	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen}\theta e^{i\phi}$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{sen}^2\theta e^{-2i\phi}$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1)$
2	1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{sen}\theta \cos\theta e^{i\phi}$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{sen}^2\theta e^{2i\phi}$

está normalizada. Sin embargo, de la ecuación 2.18 y su equivalente para ℓ_- obtenemos los siguientes factores numéricos que multiplican a las funciones resultantes:

$$\begin{aligned} \ell_+ Y_{\ell, m} &= \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} \hbar Y_{\ell, m+1} \\ \ell_- Y_{\ell, m} &= \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \hbar Y_{\ell, m-1} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Para concluir hay que hacer notar que todas estas funciones están definidas salvo el valor de una fase. De hecho en la ecuación 2.37 incluimos una fase $(-1)^\ell$. Esto es la maldición de la física atómica ya que diferentes autores usan diferentes fases. La más común es la propuesta por Condon y Shortley [10], que es la que empleamos en las tablas y es la que utiliza el programa de manipulación simbólica *Mathematica*.

A estas eigenfunciones de los operadores de momento angular orbital se les llama armónicos esféricos. En la Tabla 2.1 se presentan los armónicos esféricos para $\ell = 0, 1$ y 2 . Hay tablas para armónicos esféricos de orden superior y en principio programas como *Mathematica* pueden generar armónicos esféricos para valores arbitrarios de ℓ y m .

La parte angular de la densidad electrónica está dada por el módulo al cuadrado de los armónicos esféricos. En la figura 2.1 se muestran gráficas de la parte angular de las densidades electrónicas para $\ell = 0, 1$ y 2 y para cada una de las proyecciones posibles m_ℓ .

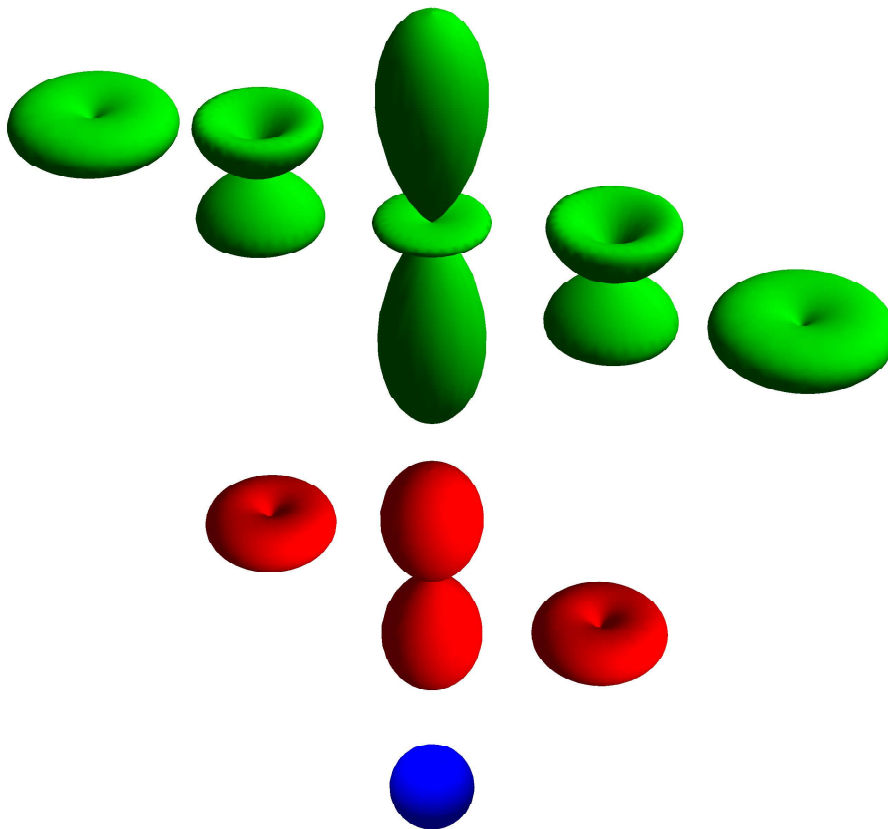


Figura 2.1: Densidad electrónica para los armónicos esféricos con $\ell = 0, 1$ y 2 .

En conclusión de esta sección, demostramos que la solución de la ecuación de Schroedinger para un potencial central $v(r)$ está dada por $R(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ donde $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ es un armónico esférico y donde ℓ, m satisfacen

$$\begin{aligned}\ell &= 0, 1, 2, \dots \\ -\ell &\leq m \leq \ell\end{aligned}$$

2.2. Ecuación radial.

La ecuación radial para el átomo de hidrógeno que tenemos que resolver es la ec. 2.5 con $\lambda^2 = \ell(\ell + 1)$. La reescribimos aquí:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} + v(r) \right) R = ER \quad (2.39)$$

Esta es la ecuación de movimiento de una partícula de masa μ en un potencial efectivo $V_{ef}(r) = v(r) + \hbar^2 \ell(\ell + 1)/2\mu r^2$. En el caso de un potencial de Coulomb $v(r) = -(Ze^2)/(4\pi\epsilon_0 r)$. En mecánica clásica se estudia la dinámica en este potencial³. Conviene hacer la gráfica por separado de los dos términos del potencial efectivo y de la suma. El resultado se muestra en la figura 2.2. El potencial de Coulomb es atractivo, mientras que el potencial centrífugo $\hbar^2 \ell(\ell + 1)/2\mu r^2$ es repulsivo. Para $r \rightarrow 0$ el potencial centrífugo es dominante, y se tiene una barrera que impide que la partícula se acerque al núcleo. En el otro límite, cuando $r \rightarrow \infty$, el potencial de Coulomb es dominante y tiende a cero como $1/r$. El potencial efectivo tiene entonces un mínimo como se muestra en la figura⁴. En el caso clásico se tiene una dinámica diferente dependiendo del valor de la energía total del sistema. Para una energía mayor que cero, indicada por la recta horizontal $E > 0$, se tiene un punto de retorno cuando la recta corta el potencial efectivo. El sistema no es ligado ya que la partícula puede tomar valores arbitrariamente grandes de r . Por otra parte, si $E < 0$ se tienen los puntos de retorno clásicos en los que esta recta corta al potencial efectivo, y se tiene un movimiento confinado entre estos dos puntos de retorno. Clásicamente esto corresponde a un estado ligado del sistema.

Para la solución del sistema cuántico iniciamos multiplicando la ecuación

³Ver cualquier texto de mecánica clásica.

⁴Esto es válido para $\ell \neq 0$. Cuando $\ell = 0$ se tiene sólo el potencial de Coulomb.

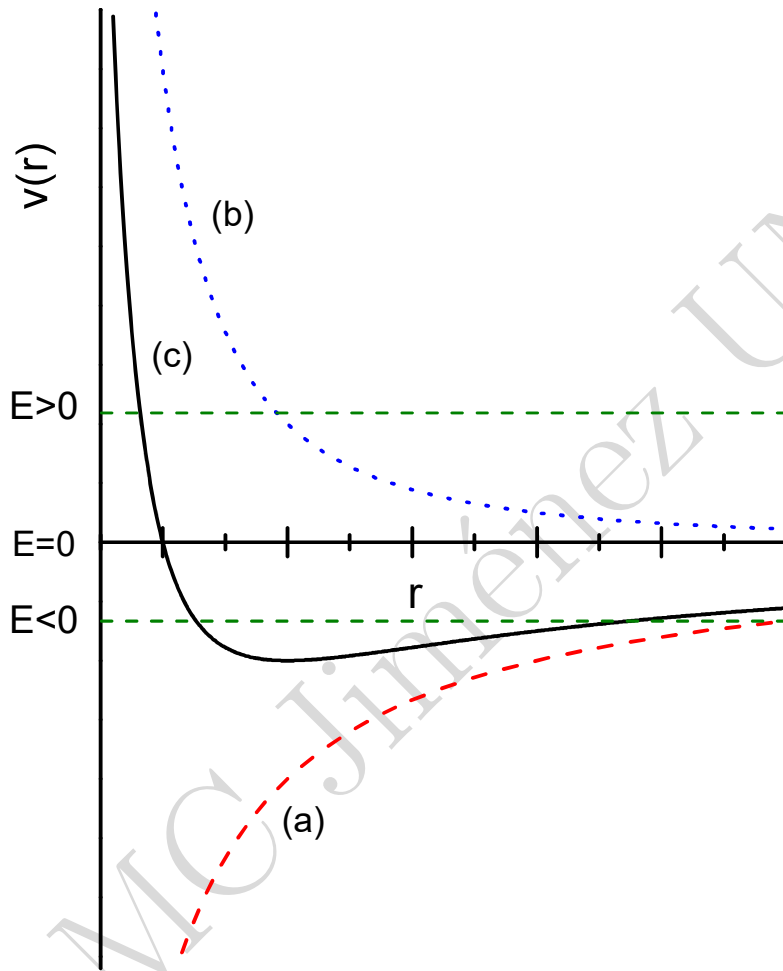


Figura 2.2: Potencial efectivo para el átomo de hidrógeno. (a) Potencial de Coulomb; (b) potencial centrífugo; (c) suma.

2.39 por $-2\mu/\hbar^2$ y desarrollamos el operador diferencial, resultando:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[A - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (2.40)$$

donde

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\mu}{\hbar^2} E \\ V(r) &= \frac{2\mu}{\hbar^2} v(r) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Hacemos la sustitución $R(r) = P(r)/r$ resultando la ecuación para $P(r)$:

$$\frac{d^2P}{dr^2} + \left[A - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P = 0 \quad (2.42)$$

Estamos en posición de estudiar el comportamiento asintótico de la función P para r grande. Si $V(r)$ tiende a cero cuando r tiende a infinito podemos despreciar los dos términos en el corchete, resultando la ecuación

$$\frac{d^2P}{dr^2} + AP = 0 \quad (2.43)$$

El comportamiento para r grande va a depender del signo de A (y por tanto del signo de la energía E). Si $A = k^2 > 0$ esta ecuación tiene como solución exponenciales complejas de la forma

$$P(r) = c_1 e^{ikr} + c_2 e^{-ikr} \quad (2.44)$$

En este caso estamos tratando el problema de movimiento no-ligado y estas funciones de onda no son normalizables. Por otra parte, si $A = -\kappa^2 < 0$ la solución asintótica está dada por combinaciones lineales de exponenciales reales

$$P(r) = c_1 e^{\kappa r} + c_2 e^{-\kappa r} \quad (2.45)$$

La primera exponencial diverge cuando r tiende a infinito, y por tanto no es aceptable. Por tanto la solución asintótica aceptable es:

$$P(r) = e^{-\kappa r} \quad (2.46)$$

Nos interesa el resolver el caso general (para toda r) de átomos hidrogenoides, que son sistemas ligados, por lo que consideraremos el caso $A = -\kappa^2 < 0$. El potencial $V(r)$ está dado por:

$$V(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} v(r) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.47)$$

Hacemos el cambio de variable

$$\rho = 2\kappa r = 2r\sqrt{-A} = 2r\sqrt{-\frac{2\mu}{\hbar^2}E} \quad (2.48)$$

Necesitamos

$$\begin{aligned} r &= \frac{\rho}{2\kappa} \\ \frac{d}{dr} &= \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = 2\kappa \frac{d}{d\rho} \\ \frac{d^2}{dr^2} &= 4\kappa^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \end{aligned} \quad (2.49)$$

y escribimos la función $R(r) = f(\rho)$. Sustituyendo estas expresiones resulta la ecuación:

$$4\kappa^2 \frac{d^2 f}{d\rho^2} + 4\kappa^2 \frac{2}{\rho} \frac{df}{d\rho} + \left[-\kappa^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\kappa}{\rho} - \frac{4\kappa^2 \ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] f = 0 \quad (2.50)$$

dividiendo entre $4\kappa^2$ resulta

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{df}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{B}{\kappa\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] f = 0 \quad (2.51)$$

con

$$B = \frac{\mu Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad (2.52)$$

Proponemos una solución que tiene el comportamiento asintótico esperado para ρ grande:

$$\begin{aligned} f(\rho) &= e^{-\rho/2} g(\rho) \\ \frac{df}{d\rho} &= \left(-\frac{1}{2}g + \frac{dg}{d\rho} \right) e^{-\rho/2} \\ \frac{d^2 f}{d\rho^2} &= \left(\frac{1}{4}g - \frac{dg}{d\rho} + \frac{d^2 g}{d\rho^2} \right) e^{-\rho/2} \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde la función $g(\rho)$ no puede crecer de manera exponencial cuando $\rho \rightarrow \infty$. Al sustituir estas expresiones en la ecuación 2.51 se obtiene

$$e^{-\rho/2} \left(\frac{g}{4} - \frac{dg}{d\rho} + \frac{d^2g}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \left\{ -\frac{g}{2} + \frac{dg}{d\rho} \right\} - \frac{g}{4} + \frac{Bg}{\kappa\rho} - \frac{\ell(\ell+1)g}{\rho^2} \right) = 0 \quad (2.54)$$

que da lugar a la ecuación para $g(\rho)$:

$$\frac{d^2g}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dg}{d\rho} + \left(\frac{B}{\kappa} - 1 \right) \frac{g}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)g}{\rho^2} = 0 \quad (2.55)$$

Proponemos una solución en serie de potencias:

$$g(\rho) = \rho^\beta \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma \rho^\gamma \quad (2.56)$$

con $c_0 \neq 0$. Calculamos sus derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{d\rho} &= \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma (\beta + \gamma) \rho^{\beta+\gamma-1} \\ \frac{d^2g}{d\rho^2} &= \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma (\beta + \gamma)(\beta + \gamma - 1) \rho^{\beta+\gamma-2} \end{aligned}$$

y sustituimos en la ecuación diferencial 2.55

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma (\beta + \gamma)(\beta + \gamma - 1) \rho^{\beta+\gamma-2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma (\beta + \gamma) \rho^{\beta+\gamma-1} + \\ + \left(\frac{B}{\kappa} - 1 \right) \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma \rho^{\beta+\gamma-1} - \ell(\ell+1) \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma \rho^{\beta+\gamma-2} = 0 \end{aligned}$$

Factorizamos la misma potencia de ρ

$$\begin{aligned} c_0 [\beta(\beta+1) - \ell(\ell+1)] \rho^{\beta-2} + \\ + \sum_{\gamma=1}^{\infty} \left\{ c_\gamma [(\beta+\gamma)(\beta+\gamma+1) - \ell(\ell+1)] - c_{\gamma-1} \left[\beta + \gamma - \frac{B}{\kappa} \right] \right\} \rho^{\beta+\gamma-2} = 0 \end{aligned}$$

Como $c_0 \neq 0$ obtenemos una ecuación para el eponente inicial de la serie β :

$$\beta(\beta+1) = \ell(\ell+1) \quad (2.57)$$

Esta ecuación tiene dos soluciones: $\beta = \ell$ o $\beta = -(\ell + 1)$. La segunda no es aceptable porque da lugar a una función g que diverge en el origen. Tomamos entonces $\beta = \ell$ y analizamos la relación de recurrencia para los coeficientes c_γ :

$$c_\gamma [(\ell + \gamma)(\ell + \gamma + 1) - \ell(\ell + 1)] - c_{\gamma-1} \left[\ell + \gamma - \frac{B}{\kappa} \right] = 0 \quad (2.58)$$

Resolviendo para c_γ se obtiene:

$$c_\gamma = \frac{\gamma + \ell - \frac{B}{\kappa}}{\gamma(\gamma + 2\ell + 1)} c_{\gamma-1} \quad (2.59)$$

Recordemos que la función que estamos construyendo, solución de la ecuación radial, debe ser normalizable. Necesitamos entonces analizar el comportamiento de la solución en serie para valores grandes de ρ . Sabemos (ver Haken y Wolf [17]) que si se toma la serie infinita el comportamiento asintótico de la función g está determinado por el valor que toma la relación de recurrencia para valores grandes del índice γ :

$$\frac{c_\gamma}{c_{\gamma-1}} = \frac{\gamma + \ell - \frac{B}{\kappa}}{\gamma(\gamma + 2\ell + 1)} \rightarrow \frac{1}{\gamma} \quad (2.60)$$

Esta es la misma relación de recurrencia para la función exponencial $\exp(\rho)$. Nuestra solución radial tiene a la función g multiplicada por $\exp(-\rho/2)$, y por lo que acabamos de ver se comporta como $\exp(\rho/2)$ para valores grandes de ρ . Por tanto se trata de una solución inaceptable. La única manera de tener una función radial que puede ser normalizada se obtiene si se termina la serie para algún valor entero finito γ_0 . Esto se logra si

$$\frac{B}{\kappa_n} = n = \gamma_0 + \ell \quad (2.61)$$

con n un entero. Para que esto tenga sentido se requiere que $\gamma_0 = n - \ell \geq 1$.

De esta manera hemos obtenido soluciones para la parte radial que son el producto de $\exp(-\rho/2)$ por un polinomio de la variable ρ . El exponente $\rho/2$ ahora depende del entero n de acuerdo a la expresión

$$\frac{\rho}{2} = \kappa_n r = \frac{Zr}{na} \quad (2.62)$$

Tabla 2.2: Algunas funciones radiales para átomos hidrogenoides.

n	ℓ	orbital	$R_{n\ell}$
1	0	1s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a}}$
2	0	2s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-\frac{Zr}{2a}}$
2	1	2p	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a} e^{-\frac{Zr}{2a}}$
3	0	3s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2\right] e^{-\frac{Zr}{3a}}$
3	1	3p	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr}{a} \left(1 - \frac{Zr}{6a}\right) e^{-\frac{Zr}{3a}}$
3	2	3d	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a}}$

Donde la constante $a = (m_e/\mu)a_0$ se escribe en términos del *radio de Bohr* a_0 dado por⁵

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.29177210903(80) \times 10^{-11} \text{ m} \quad (2.63)$$

También obtuvimos una expresión para los valores de la energía:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \kappa_n^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{B^2}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{n^2} = \frac{\mu}{m_e} hc R_\infty Z^2 \frac{1}{n^2} \quad (2.64)$$

La constante de proporcionalidad⁶

$$R_\infty hc = hc \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 13.605693122994(26) \text{ eV} \quad (2.65)$$

es conocida como la constante de Rydberg.

Los polinomios en ρ que son solución de esta ecuación radial se conocen como polinomios de Laguerre. Dependen de dos índices, n y ℓ . Los eigenvalores de la energía, sin embargo, dependen sólo del índice n que es un entero positivo. En la tabla 2.2 se muestran las funciones de onda radiales para algunos valores de n y ℓ . En la figura 2.3 se muestran las gráficas respectivas. Conviene notar

⁵Valor consultado en NIST [27] el 29 de enero de 2020.

⁶Valor consultado en NIST [27] el 29 de enero de 2020.

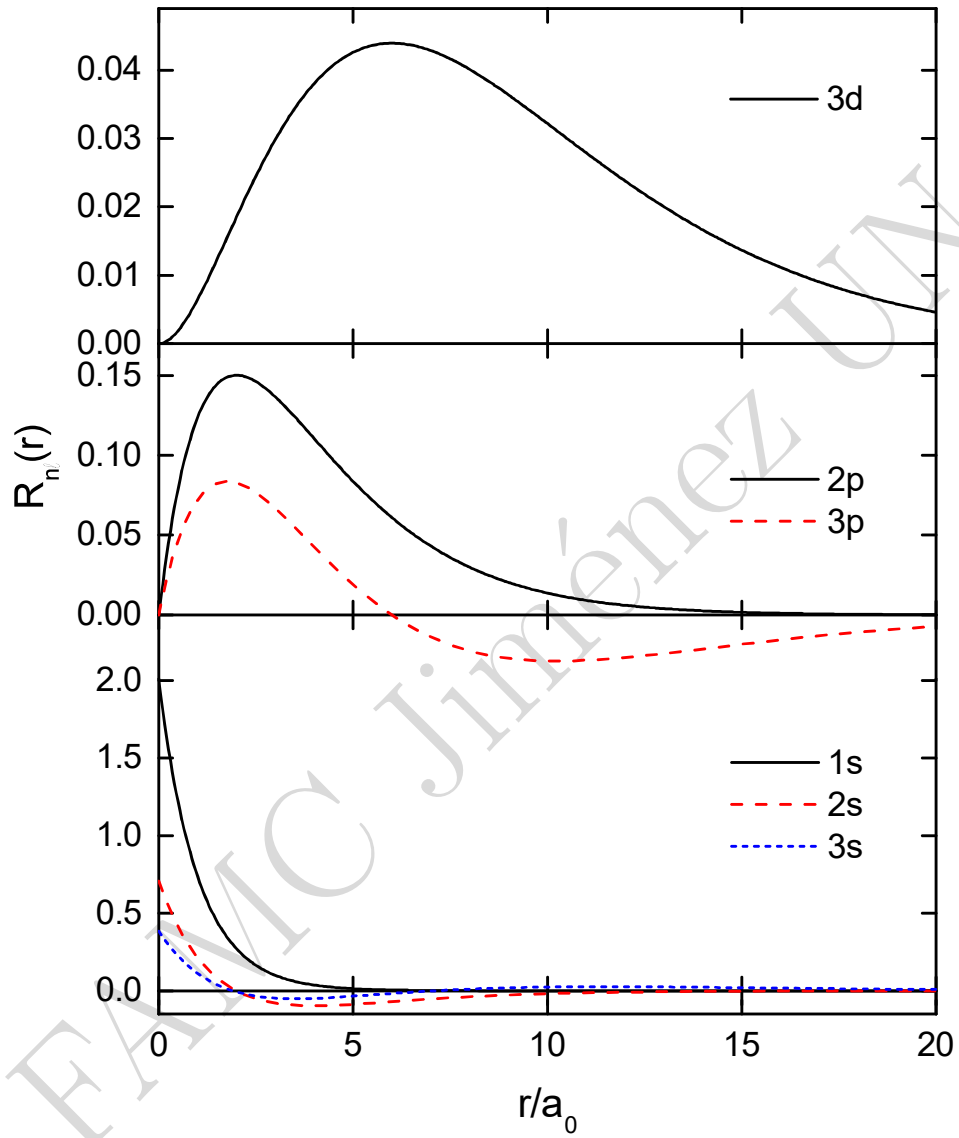
Figura 2.3: Gráficas de las primeras funciones de onda radiales para $Z = 1$.

Tabla 2.3: Notación alfabética para orbitales angulares atómicos.

ℓ	0	1	2	3	4	5	6	7	8
orbital	s	p	d	f	g	h	i	k	l

2.3. Funciones de onda. Niveles de energía

La solución general de la ecuación de Schroedinger para átomos hidrogenoides se puede escribir como:

$$u_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = N_{n,\ell} e^{-\kappa_n r} r^\ell L_{n-1}^{2\ell+1}(2\kappa_n r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.66)$$

Donde $N_{n,\ell}$ es una constante de normalización, $L_{n-1}^{2\ell+1}(2\kappa_n r)$ es el polinomio asociado de Laguerre y $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ es el armónico esférico. Las primeras funciones de onda hidrogenoides se pueden obtener de multiplicar directamente las funciones respectivas de las tablas 2.1 y 2.2.

Los estados del átomo no-relativista de un electrón están totalmente determinados por el conjunto de números cuánticos (enteros) n , ℓ y m , que además satisfacen las relaciones

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ 0 &\leq \ell < n \\ -\ell &\leq m \leq \ell \end{aligned} \quad (2.67)$$

En física atómica se acostumbra a utilizar una notación diferente para los estados de momento angular ℓ . Se trata una herencia de la espectroscopia anterior a la mecánica cuántica y que llegó para quedarse. En lugar de utilizar el valor de ℓ se emplea una designación alfabética con la equivalencia que se muestra en la Tabla 2.3. Nótese que a partir de $\ell = 3$ se sigue en orden alfabético a partir de la f saltándose la j . En estas notas emplearemos esta notación de manera sistemática. Así por ejemplo, tendremos más de una oportunidad para hablar de orbitales $1s$, $2p$ o $3d$ de átomos. Aquí el número denota el número cuántico principal n y la letra en valor de ℓ .

Con los eigenvalores podemos construir un diagrama de niveles de energía del átomo de hidrógeno ($Z = 1$) o iones hidrogenoides. En uno de estos diagramas se indica por un segmento de recta horizontal la posición del nivel de energía en la escala vertical. En la figura 2.4 se muestra un diagrama con los primeros 4 niveles de hidrógeno atómico. Se indica también el límite de ionización en $E = 0$ que corresponde a un estado en el que el electrón ya no está ligado al núcleo.

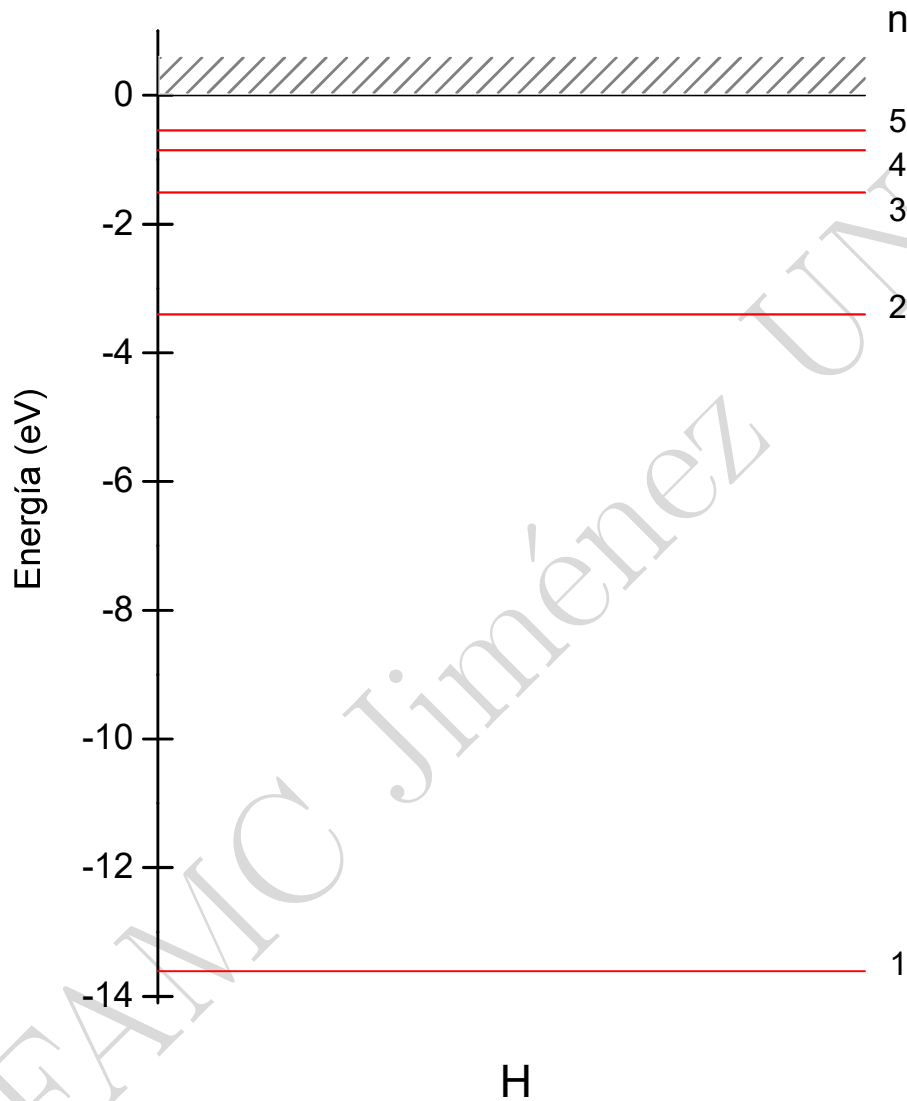


Figura 2.4: Niveles de energía del átomo de hidrógeno.

2.4. Estructura fina.

La historia del átomo de hidrógeno (y de los iones hidrogenoides) no termina con la solución a la ecuación de Schroedinger. Por ejemplo, utilizando el principio de Bohr podemos predecir las frecuencias presentes en el espectro del átomo de hidrógeno. Están dadas por

$$h\nu_{fi} = E_{n_f} - E_{n_i} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (2.68)$$

Para $n_i = 1$ y los distintos valores de $n_f (> n_i)$ tenemos las frecuencias de la serie de Lyman en el ultravioleta, para $n_i = 2$ obtenemos la serie de Balmer en el visible, para $n_i = 3$ la serie de Paschen en el infrarrojo, etc.

Experimentos cuidadosos revelan que cada línea de cualquiera de estas series está formada por varias líneas, debidas a transiciones entre estados que tienen que ver con la *estructura fina* del átomo de hidrógeno. Esta estructura fina tiene un origen relativista. Una alternativa sería utilizar la ecuación relativista de Dirac para el átomo de hidrógeno, pero ello está más allá de nuestro alcance.⁷ Como alternativa, podemos justificar la inclusión de nuevos términos en el Hamiltoniano, que dan lugar a correcciones relativistas a los niveles de energía del átomo de hidrógeno.

Cambio de la masa con la velocidad.

Un primer término relativista que se agrega al Hamiltoniano de Schroedinger es debido al cambio de masa con la velocidad. Iniciamos con la expresión relativista para la energía cinética:

$$T = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - mc^2 \quad (2.69)$$

que es la diferencia entre la energía total y la energía en reposo. Hacemos la expansión de la raíz:

$$\begin{aligned} T &= mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{mc} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc} \right)^4 + \dots - 1 \right] \\ &\approx \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} \\ &\approx T_0 - \frac{T_0^2}{2mc^2} \end{aligned} \quad (2.70)$$

⁷Por ejemplo, en la referencia [7] se encuentra la teoría de la ecuación de Dirac y cómo se obtienen los términos de corrección que se discutirán más adelante en estas notas.

donde $T_0 = p^2/2m$ es la energía cinética no relativista.

Esta expansión nos dice que al Hamiltoniano no relativista hay que agregar el término

$$H' = T_0^2/2mc^2. \quad (2.71)$$

El nuevo término es pequeño, por lo que podemos utilizar teoría de perturbaciones para evaluar su efecto sobre los niveles de energía. A primer orden, tenemos que calcular su valor esperado para cada estado⁸

$$\langle H' \rangle_{n,\ell} = \int u_{n,\ell,m}^* H' u_{n,\ell,m} d^3\vec{r} \quad (2.72)$$

Esta integral puede ser evaluada de la siguiente manera. Escribimos la energía cinética no relativista como

$$T_0 = H_0 - V \quad (2.73)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano de Schroedinger y

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.74)$$

es la energía potencial de Coulomb. Sustituimos 2.73 en el valor esperado para obtener

$$\langle H' \rangle_{n,\ell} = -\frac{1}{2mc^2} \int u_{n,\ell,m}^* (H_0 - V) (H_0 - V) u_{n,\ell,m} d^3\vec{r}. \quad (2.75)$$

Por último, sabemos que el efecto de H_0 actuando sobre la función $u_{n,\ell,m}$ es multiplicarla por la energía E_n , con lo que resulta

$$\begin{aligned} \langle H' \rangle_{n,\ell} &= -\frac{1}{2mc^2} \int u_{n,\ell,m}^* (E_n - V) (E_n - V) u_{n,\ell,m} d^3\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^2 - 2E_n \langle V \rangle_{n,\ell} + \langle V^2 \rangle_{n,\ell} \right\} \end{aligned} \quad (2.76)$$

y para la energía potencial de Coulomb se obtiene

$$\langle H' \rangle_{n,\ell} = -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^2 + 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n,\ell} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n,\ell} \right\}. \quad (2.77)$$

Para cada estado n, ℓ se pueden calcular los valores esperados de las potencias de r , o se pueden consultar en, por ejemplo, la referencia [7].

⁸Hay que notar que este término no depende de la proyección del momento angular, por lo que el corrimiento de los niveles no depende de m .

Interacción espín-órbita.

Cuando se incluyen efectos relativistas es necesario incluir una nueva variable dinámica que no tiene analogía clásica para describir al electrón: el espín. La primera evidencia del espín electrónico se obtuvo en los experimentos en los que Stern y Gerlach⁹ hacían pasar un haz de átomos de plata por una región espacial con un campo magnético inhomogéneo. Justificaremos más adelante en este curso el hecho de que los átomos de plata se comportan, en presencia de un campo magnético externo, como átomos hidrogenoides de un electrón. Además ese electrón ocupa un orbital s (esto es, $\ell = 0$). Por otra parte, un electrón en un orbital atómico ℓ tiene un momento magnético dado por

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{\ell} = -\mu_B\vec{\ell} \quad (2.78)$$

donde a $\mu_B = e/2m_e$ se le llama el magnetón de Bohr. En un campo magnético externo \vec{B} se tiene una energía de interacción

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_B\vec{\ell} \cdot \vec{B} = \mu_B\hbar m_\ell B \quad (2.79)$$

En la última igualdad hemos supuesto que la dirección del campo define el eje z y además hemos agregado el subíndice a la proyección de momento angular orbital m_ℓ . Uno esperaría entonces que en un campo magnético los niveles de energía se desdoblaran en $2\ell + 1$ componentes. El resultado obtenido por Stern y Gerlach para los átomos de plata, con el haz separado en dos niveles indica que el electrón s tiene un momento angular intrínseco y que el valor del número cuántico asociado no es entero sino semi-entero.

Se puede demostrar que toda la teoría del momento angular desarrollada previamente sigue siendo válida para valores semienteros. Entonces, de acuerdo a Uhlenbeck y Goudsmit¹⁰ el electrón tiene asociado un espín \vec{s} que satisface las siguientes ecuaciones de eigenvalores:

$$\begin{aligned} \vec{s}^2\alpha &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2\alpha \\ \vec{s}^2\beta &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2\beta \\ s_z\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\alpha \\ s_z\beta &= -\frac{1}{2}\hbar\beta \end{aligned} \quad (2.80)$$

⁹W. Gerlach y O. Stern, *Zeitschrift für Physik* **9**, 353 (1922).

¹⁰G.E. Uhlenbeck y S. Goudsmit, *Naturwissenschaften* **47** 953 (1925).

Esto es, α y β son eigenfunciones de momento angular con $s = 1/2$ y que corresponden a las proyecciones $m_s = \pm 1/2$. Estas eigenfunciones de espín no tienen una representación en los espacios de coordenadas o momentos. Más bien se deben considerar las ecuaciones 2.80 como la que definen a las funciones α y β , además de las condiciones de ortonormalidad

$$\begin{aligned}\alpha^\dagger\alpha &= \beta^\dagger\beta = 1 \\ \alpha^\dagger\beta &= \beta^\dagger\alpha = 0\end{aligned}\quad (2.81)$$

Clásicamente, al moverse alrededor del núcleo con velocidad \vec{v} el electrón con espín ve al núcleo se mueve a su alrededor con una velocidad $-\vec{v}$ y por tanto se genera en el sitio del electrón un campo magnético

$$\vec{B} = \frac{e(-\vec{v}) \times \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3 c^2} = \frac{e\vec{\ell}}{4\pi\epsilon_0 m_e r^3 c^2}\quad (2.82)$$

Este campo magnético interactúa con el momento magnético intrínseco del electrón $\vec{\mu}_e = g_e \mu_B \vec{s}$, donde $g_e \approx -2$ es el factor g del electrón.¹¹ Se tiene entonces una energía de interacción

$$W = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}\quad (2.83)$$

Si se sustituye el valor de \vec{B} en esta expresión, sin embargo, no se obtiene una relación correcta. Esto se debe a que estamos considerando transformaciones de campos en distintos marcos de referencia, y éstas deben ser realizadas empleando la teoría especial de relatividad. Thomas¹² hace la transformación correcta y obtiene una expresión que difiere en un factor de dos de la ecuación 2.83, resultando una energía de interacción

$$W = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 r^3 c^2} \vec{s} \cdot \vec{\ell}\quad (2.84)$$

A esta interacción se le llama la interacción espín-órbita. En principio este término debe agregarse al Hamiltoniano del átomo de hidrógeno. De hecho la ecuación de Dirac, que es una ecuación relativista para el átomo de hidrógeno, contiene esta interacción, con el factor $g_s = 2$.

¹¹Este factor se ha medido con gran precisión, $g_e = -2.00231930436256(35)$. Ver ref. [27]

¹²L. H. Thomas, Nature **117**, 514 (1926).

En lugar de resolver la ecuación de Dirac, aquí obtendremos el efecto de la interacción espín-órbita mediante el uso de teoría de perturbaciones a primer orden. En este caso la corrección a los niveles de energía está dada por

$$\Delta E = \langle W \rangle_{n,\ell,m_\ell,m_s} \quad (2.85)$$

Tenemos que calcular el valor esperado del término de perturbación empleando funciones de onda de la forma $R_{n\ell}Y_{\ell m_\ell}\chi$ donde χ es igual a α o β . Este conjunto de funciones de onda constituye una base en la que están bien definidas las proyecciones del momento angular orbital m_ℓ y de espín m_s . Resulta que esta base, degenerada para un valor dado de n y ℓ a orden cero, no es la más conveniente para calcular el valor esperado de W . La base que debe utilizarse para calcular el valor esperado de la interacción espín-órbita debe construirse a partir de esta base y debe ser de eigenfunciones del momento angular total del sistema $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$. Es fácil demostrar que si $\vec{\ell}$ y \vec{s} son operadores de momento angular que conmutan entre sí¹³ entonces la suma es también un operador de momento angular. Por tanto debe ser posible obtener una base de eigenfunciones simultáneas ψ_{n,ℓ,s,j,m_j} de los operadores $\vec{\ell}^2$, \vec{s}^2 , \vec{j}^2 y j_z que satisfacen

$$\begin{aligned} \vec{\ell}^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= \ell(\ell+1)\hbar^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \\ \vec{s}^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \\ \vec{j}^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= j(j+1)\hbar^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \\ j_z \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= m_j \hbar \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \end{aligned} \quad (2.86)$$

Nos interesa obtener los valores de j posibles.

Consideremos el ejemplo específico del estado $2p$ en hidrógeno. En este caso en la base desacoplada tenemos $n = 2$ (lo que nos va a servir más tarde cuando evaluemos integrales radiales), $\ell = 1$, m_ℓ toma los valores $-1, 0$ y 1 , y m_s toma los valores $\pm 1/2$. Queremos obtener los valores posibles del momento angular total j . Partimos de una base de 6 elementos y debemos terminar con 6 elementos en la base acoplada. Es fácil obtener el valor máximo de la proyección m_j . Para ello escribimos el operador $j_z = \ell_z + s_z$. La máxima proyección j_z se obtendrá cuando ambas proyecciones m_ℓ y m_s son máximas. Para el estado $2p$ las máximas proyecciones son $m_\ell = +1$ y $m_s = +1/2$. Por

¹³Estos dos momentos angulares operan sobre espacios completamente diferentes, $\vec{\ell}$ sobre el espacio orbital y \vec{s} sobre el espacio de espín, y por tanto conmutan.

tanto la máxima proyección $m_j = 1 + 1/2 = 3/2$. Hemos construido un estado con $m_j = 3/2$ y sabemos que no hay proyección mayor. Por consiguiente debe haber un estado con $j = 3/2$ y $m_j = 3/2$, y este es el valor máximo de j . Este estado tiene cuatro proyecciones posibles m_j que son $m_j = +3/2, +1/2, -1/2$ y $-3/2$ y debe haber las cuatro eigenfunciones respectivas. Partimos de una base con seis elementos y hemos contruido una nueva base con cuatro eigenfunciones acopladas. Restan entonces dos eigenfunciones que deben corresponder al eigenvalor $j = 1/2$ con proyecciones $m_j = +1/2$ y $-1/2$. Sin dar expresiones explícitas llegamos a la conclusión de que el estado $2p$ (o para el caso cualquier estado p) en hidrógeno da lugar a los estados de momento angular total $j = 3/2$ y $j = 1/2$. En el apéndice de este capítulo se hace una construcción explícita de estas eigenfunciones en términos de los armónicos esféricos Y_{1,m_ℓ} y las eigenfunciones de espín α y β .

Es fácil extender este resultado a cualquier valor¹⁴ de $\ell \neq 0$. En este caso los valores posibles del momento angular total son $j = \ell + 1/2$ y $j = \ell - 1/2$.

Ahora emplearemos esta base acoplada para calcular la parte de momento angular del operador de interacción de espín-órbita, que es $\vec{s} \cdot \vec{\ell}$. Del cuadrado de \vec{j}

$$\vec{j}^2 = (\vec{\ell} + \vec{s})^2 = \ell^2 + s^2 + 2\vec{s} \cdot \vec{\ell} \quad (2.87)$$

despejamos el operador deseado

$$\vec{s} \cdot \vec{\ell} = \frac{\vec{j}^2 - \ell^2 - s^2}{2} \quad (2.88)$$

En la base acoplada el valor esperado de este operador es simplemente

$$\langle \vec{s} \cdot \vec{\ell} \rangle_{n,\ell,s,j,m_j} = \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2} \hbar^2 \quad (2.89)$$

Así podemos evaluar la parte geométrica de la interacción espín-órbita. También necesitaremos el valor esperado radial $\langle 1/r^3 \rangle_{n,\ell}$. En el ejercicio 4 se pedirá que se calcule el valor $\langle 1/r^3 \rangle_{2p}$. Se puede calcular este valor esperado radial para los demás orbitales de hidrógeno, o se pueden consultar expresiones generales por ejemplo en [7].

Regresemos al ejemplo del cálculo de la estructura fina del nivel $2p$ en hidrógeno. Sustituyendo los valores $n = 2$, $\ell = 1$, $s = 1/2$ y $j = 3/2, 1/2$ se

¹⁴Para orbitales s el único valor posible es $j = 1/2$.

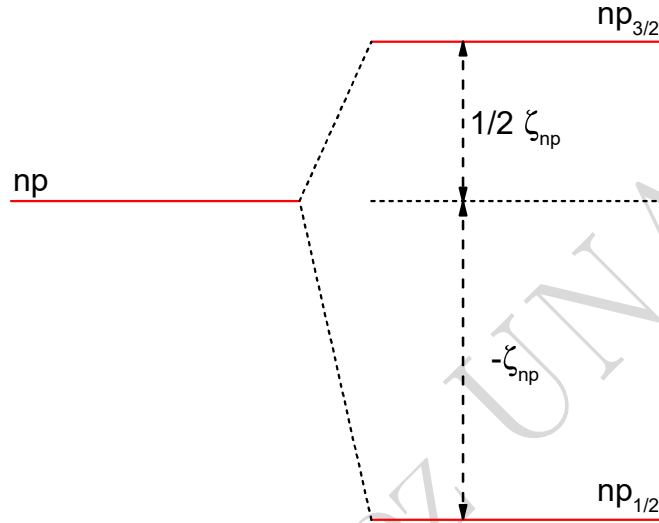


Figura 2.5: Estructura fina del nivel $2p$ en hidrógeno.

obtiene

$$\begin{aligned} \langle \vec{s} \cdot \vec{\ell} \rangle_{2p_{3/2}} &= \frac{1}{2} \hbar^2 \\ \langle \vec{s} \cdot \vec{\ell} \rangle_{2p_{1/2}} &= -1 \hbar^2 \end{aligned} \quad (2.90)$$

y llamando

$$\zeta_{2p} = \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi \epsilon_0 m_e^2 c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{2p} \quad (2.91)$$

se encuentra que debido a la interacción espín-órbita el nivel $2p$ en hidrógeno se desdobra en los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ separados una energía $\frac{3}{2} \zeta_{2p}$ como se muestra en la figura 2.5.

Término de Darwin.

Cuando se hace la expansión de la ecuación de Dirac en potencias de v/c , además del término de masa (2.71) y de la interacción espín-órbita (2.84), aparece un término sin analogía clásica que se llama término de Darwin¹⁵ que puede ser escrito como

$$H_D = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\vec{r}) \quad (2.92)$$

Aquí es importante notar que este término afecta sólo a los estados cuya función de onda es diferente de cero en el origen, esto es, sólo actúa sobre funciones s . Si se utiliza teoría de perturbaciones a primer orden, se necesita evaluar el valor esperado de este operador.

$$\langle H_D \rangle = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |u_{n,\ell,m_\ell}(0)|^2 \quad (2.93)$$

Corrección total a primer orden.

La corrección relativista a la energía es la suma de los términos 2.71, 2.84 y 2.92. El resultado de emplear teoría de perturbaciones a primer orden con estos tres términos resulta un corrimiento en energía que depende únicamente de n y j , y que está dado por [7, 24]:

$$\Delta E(n, j) = \frac{Z^2\alpha^2|E_n|}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right] \quad (2.94)$$

escrita en términos de la constante (adimensional) de estructura fina α , dada por¹⁶:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 7.2973525693(11) \times 10^{-3} \approx 1/137 \quad (2.95)$$

Corrimiento Lamb.

La ecuación de Dirac es la ecuación relativista para el átomo de hidrógeno. Como en el caso de la de Schroedinger, la ecuación de Dirac para hidrógeno

¹⁵C.G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **120**, 621 (1928).

¹⁶Valor consultado en NIST [27] el 20 de enero de 2020.

también tiene solución exacta.¹⁷ Se encuentra que los niveles de energía exactos del átomo de hidrógeno dependen sólo de n y de j . Así por ejemplo, la ecuación de Dirac predice que el nivel $n = 2$ de hidrógeno se desdobra en el estado $j = 1/2$ formado por los orbitales $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ y el estado $j = 3/2$ que proviene de los orbitales $2p_{3/2}$. En 1947 Willis Lamb¹⁸ encuentra usando espectroscopia de microondas que los niveles $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ no son degenerados, sino que están separados por una energía que corresponde a una frecuencia de 1.06 GHz. Para explicar este *corrimiento Lamb* es necesario incluir en la teoría el efecto de la interacción del electrón en hidrógeno con el campo cuantizado de la radiación electromagnética. Uno de los más grandes logros de la mecánica cuántica es el excelente acuerdo que se obtiene con los resultados experimentales, una vez que se incluye en la teoría esta interacción con el campo electromagnético cuantizado en lo que se conoce como la electrodinámica cuántica.

2.5. Espín nuclear. Estructura hiperfina.

En este punto resulta natural preguntarnos acerca de los efectos de la estructura nuclear en los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Es especialmente importante considerar la interacción con el espín nuclear \vec{I} que da lugar a la estructura hiperfina. En analogía con la interacción espín-órbita suponemos un término de interacción

$$H_{hf} = a\vec{I} \cdot \vec{j} \quad (2.96)$$

donde a es una constante relacionada con el valor de la función de onda electrónica evaluada en el núcleo¹⁹.

Definimos ahora el momento angular total atómico $\vec{F} = \vec{I} + \vec{j}$ y construimos la base acoplada $\psi_{n\ell s j I F m_F}$. La interacción hiperfina da lugar a los niveles de energía F

$$E_F = a \frac{F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)}{2} \hbar^2 \quad (2.97)$$

¹⁷Los términos de corrección que se acaban de calcular son los primeros términos en la expansión de la energía que resulta de la solución exacta de la ecuación de Dirac.

¹⁸Lamb Jr., WE y Retherford, RC, Phys. Rev. **72**, 241 (1947).

¹⁹Ver por ejemplo la discusión completa de este problema en el ejemplo 1.4 de Budker, Kimball y DeMille [8].

Así por ejemplo, si el núcleo es un protón ($I = 1/2$), el estado $1s_{1/2}$ de hidrógeno se separa en dos niveles hiperfinos con $F = 1/2 + 1/2 = 1$ y $F = 1/2 - 1/2 = 0$ separados por una energía $\Delta E_{hf} = a\hbar^2$. Por otra parte si el núcleo es deuterio, con $I = 1$, el estado $1s_{1/2}$ se desdobra en los dos niveles hiperfinos con $F = 3/2$ y $F = 1/2$ separados por una energía $\Delta E_{hf} = 3/2 a\hbar^2$. El estudio de la estructura hiperfina permite entonces determinar propiedades importantes del núcleo atómico.

2.6. Átomos hidrogenoides.

Los resultados que hemos obtenido para el átomo de hidrógeno, incluyendo la posibilidad de un núcleo que puede ser un protón, o un deuterón, también se pueden aplicar a otros sistemas. De hecho, obtuvimos la solución considerando un núcleo con carga Ze , y la expresión 2.64 nos sirve para calcular los niveles de energía de estados iónicos de cualquier átomo al que se le arrancaron $Z - 1$ de sus electrones. Para poder comparar con los resultados experimentales es necesario incluir el valor de la carga Z , considerar efectos de masa reducida, e incluir efectos relativistas, que se vuelven más significativos a medida que la carga nuclear crece.

También se pueden aplicar estos resultados a sistemas más *exóticos*. Por ejemplo, se puede pensar en un átomo formado por un núcleo (puede ser un protón) y un muón, que es un familiar cercano del electrón, pero con una masa significativamente mayor (aproximadamente 207 veces mayor). Para este átomo, llamado hidrógeno muónico, los efectos del centro de masa son mucho más importantes. El radio efectivo de Bohr es menor y por tanto el muón se encuentra más cerca del núcleo. Esto puede ser utilizado para medir con precisión propiedades del núcleo. Por ejemplo, mediciones recientes de la separación entre los niveles $2p_{1/2}$ y $2s_{1/2}$ en hidrógeno muónico²⁰ permitieron corregir el valor del radio del protón. Otros átomos hidrogenoides exóticos incluyen el *muonio*, formado por un antimuón (carga positiva) y un electrón y el *positronio*, formado por un positrón (antielectrón) y un electrón.

Ha habido esfuerzos importantes para hacer mediciones de precisión en *antihidrógeno*, que es el sistema gemelo del hidrógeno pero formado por antimateria (un antiprotón, orbitado por un positrón). Por supuesto que buena parte del trabajo consiste en obtener una cantidad suficiente de estos anti-átomos. Se espera que cualquier diferencia en la estructura de sus niveles de

²⁰R. Pohl *et al.*, Nature **466**, 213 (2010).

energía respecto a la del átomo de hidrógeno puede proporcionar información muy útil sobre la asimetría materia-antimateria. Sin embargo, experimentos recientes²¹ indican con alto nivel de precisión que el antihidrógeno se comporta exactamente igual que el hidrógeno.

Con esta discusión concluimos el estudio del átomo de hidrógeno. Los resultados obtenidos han sido de gran utilidad para hacer comparaciones entre experimento y teoría que permiten establecer, con excelente precisión, la validez de la mecánica cuántica para la descripción de este sistema. También nos servirán de guía para construir funciones de onda y calcular niveles de energía de átomos con más electrones.

Suplemento 1. Conversión al sistema de centro de masa.

Este suplemento se incluye para recordar la forma en que se reescribe la energía cinética de un sistema de dos partículas en términos de la energía del centro de masa y la energía del movimiento relativo. Esta construcción se puede encontrar en cualquier texto básico de mecánica clásica.

Iniciamos con las definiciones de la posición del centro de masa \vec{R} y el vector de posición relativa \vec{r} en términos de las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 de las dos partículas:

$$\begin{aligned}\vec{R} &= \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M} \\ \vec{r} &= \vec{r}_2 - \vec{r}_1\end{aligned}$$

donde m_1 y m_2 son, respectivamente, las masas de las partículas 1 y 2, y $M = m_1 + m_2$ es la masa total del sistema. Podemos invertir estas dos relaciones para escribir \vec{r}_1 y \vec{r}_2 en términos de \vec{R} y \vec{r} :

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= \vec{R} - \frac{m_2}{M}\vec{r} \\ \vec{r}_2 &= \vec{R} + \frac{m_1}{M}\vec{r}\end{aligned}$$

La energía cinética de las dos partículas es

$$T = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{1}{2}m_1\dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\vec{r}}_2^2 \quad (2.98)$$

²¹Ahmadi *et al.*, Nature **557**, 71 (2018).

que en términos de \vec{R} y \vec{r} resulta

$$T = \frac{1}{2}m_1 \left(\dot{\vec{R}} - \frac{m_2}{M} \dot{\vec{r}} \right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\dot{\vec{R}} + \frac{m_1}{M} \dot{\vec{r}} \right)^2 \quad (2.99)$$

Al desarrollar los cuadrados es directo ver que los términos cruzados de los dos paréntesis se cancelan, obteniéndose

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}M\dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2}\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}^2 \\ &= \frac{1}{2}M\dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\vec{r}}^2 \end{aligned}$$

donde μ es la masa reducida

$$\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \quad (2.100)$$

La expresión equivalente para la energía cinética en mecánica cuántica es

$$T = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \quad (2.101)$$

y el Hamiltoniano en el caso de un potencial central $v(r)$ es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + v(r) \quad (2.102)$$

Proponemos una solución separable de la ecuación de Schroedinger para estados estacionarios

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \times \phi(\vec{r}) \quad (2.103)$$

Al sustituir este producto se obtiene una ecuación de Schroedinger

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Phi - \frac{1}{\phi}\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\phi + v(r) = \mathcal{E} \quad (2.104)$$

que puede ser separada en las dos ecuaciones

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Phi &= E_{CM}\Phi \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\phi + v(r)\phi &= E\phi \end{aligned} \quad (2.105)$$

siempre y cuando la energía del sistema se escriba como la suma de la energía del centro de masa y la energía relativa

$$\mathcal{E} = E_{CM} + E \quad (2.106)$$

Es claro que la primera ecuación 2.105 es la que describe el movimiento del centro de masa del sistema como una partícula libre. La segunda ecuación 2.105 es nuestro punto de partida para la solución del átomo de hidrógeno (ecuación 2.1).

Suplemento 2. Construcción de la base acoplada $2p_j$.

En este suplemento se construyen las eigenfunciones de los operadores de momento angular electrónico total \vec{j}^2 y j_z de los estados p_j a partir de los armónicos esféricos Y_{1,m_ℓ} y de las eigenfunciones de espín α y β .

Empecemos considerando el efecto de los operadores escalera ℓ_- y s_- sobre las eigenfunciones de momento angular orbital y de espín respectivamente. Utilizando la segunda de las relaciones 2.38 con $\ell = 1$ y $m = 1, 0$ y -1 se obtiene

$$\begin{aligned} \ell_- Y_{1,1} &= \sqrt{2\hbar} Y_{1,0} \\ \ell_- Y_{1,0} &= \sqrt{2\hbar} Y_{1,-1} \\ \ell_- Y_{1,-1} &= 0 \end{aligned} \quad (2.107)$$

La misma relación 2.38 puede ser empleada para el operador de espín s_- , en este caso con $\ell = s = 1/2$ y $m = 1/2, -1/2$, resultando

$$\begin{aligned} s_- \alpha &= \beta \\ s_- \beta &= 0 \end{aligned} \quad (2.108)$$

Estos resultados serán de utilidad un poco más adelante.

Escribimos el operador de momento angular electrónico total $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$. Por tanto también podemos escribir $j_z = \ell_z + s_z$ y $j_- = \ell_- + s_-$. Para $\ell = 1$ y $s = 1/2$ el máximo valor posible de la proyección $m_j = 3/2$ es por tanto la suma de las máximas proyecciones $m_\ell = 1$ y $m_s = 1/2$. La función de onda de este estado es por tanto

$$\psi_{p_{3/2}, 3/2} = Y_{1,1} \alpha \quad (2.109)$$

donde hemos utilizado los valores de j y m_j como etiquetas de la nueva función. La función con $j = 3/2$ y $m_j = 1/2$ se obtiene aplicando $j_- = \ell_- + s_-$ a esta expresión, teniendo cuidado de emplear la relación 2.38 para cada operador. Tenemos por tanto

$$j_- \psi_{p_{3/2}, 3/2} = (\ell_- + s_-) Y_{1,1} \alpha \quad (2.110)$$

pero, usando 2.38

$$j_- \psi_{p_{3/2}, 3/2} = \sqrt{3} \hbar \psi_{p_{3/2}, 1/2} \quad (2.111)$$

y también

$$(\ell_- + s_-) Y_{1,1} \alpha = \sqrt{2} \hbar Y_{1,0} \alpha + \hbar Y_{1,1} \beta \quad (2.112)$$

Igualando estas dos expresiones y resolviendo para la función deseada se obtiene

$$\psi_{p_{3/2}, 1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,0} \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,1} \beta \quad (2.113)$$

Aplicando nuevamente j_- a este resultado se obtiene

$$2\hbar \psi_{p_{3/2}, -1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \hbar [\sqrt{2} Y_{1,-1} \alpha + Y_{1,0} \beta] + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{2} \hbar Y_{1,0} \beta \quad (2.114)$$

y por tanto

$$\psi_{p_{3/2}, -1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,-1} \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,0} \beta \quad (2.115)$$

Queda como ejercicio demostrar que si se aplica j_- a esta función se obtiene la que se espera de mínima proyección de momento angular total $m_j = -3/2$, que es

$$\psi_{p_{3/2}, -3/2} = Y_{1,-1} \beta \quad (2.116)$$

Nótese que como los armónicos esféricos Y_{1,m_ℓ} y las eigenfunciones de espín α y β son ortonormales las eigenfunciones de \vec{j}^2 y j_z que hemos construido son ortonormales también.

Falta obtener las funciones para $j = 1/2$ con proyecciones $m_j = \pm 1/2$. Es claro que la función con $m_j = 1/2$ debe ser una combinación lineal de $Y_{1,0} \alpha$ y $Y_{1,1} \beta$. Además la combinación lineal debe ser ortogonal a la función 2.113. Por tanto la función es

$$\psi_{p_{1/2}, 1/2} = -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,1} \beta + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,0} \alpha \quad (2.117)$$

donde hay la posibilidad de multiplicar el miembro derecho por -1 (otra vez aparece una fase arbitraria). Queda como ejercicio demostrar que si se aplica j_- a esta función se obtiene

$$\psi_{p_{1/2}, -1/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}Y_{1,0}\beta + \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,-1}\alpha \quad (2.118)$$

Para $\ell = 1$ y $s = 1/2$ hemos obtenido un conjunto ortonormal de seis funciones, combinaciones lineales de productos de armónicos esféricos y eigenfunciones de espín, que son eigenfunciones del cuadrado de momento angular total \vec{j}^2 y su proyección j_z , con $j = 3/2$ y $1/2$. Es claro que este procedimiento se puede generalizar para construir las eigenfunciones de una suma de dos momentos angulares j_1 y j_2 que conmutan entre sí, a partir de combinaciones lineales de productos de eigenfunciones de cada uno de los momentos angulares.