



EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

R. O. Barrachina

1. Nociones básicas sobre la estructura de los átomos

Según vimos en el capítulo anterior, un átomo está formado por un núcleo relativamente masivo, con dimensiones del orden de 10^{-12} cm, y un cierto número de electrones, de carga $-e$, que ocupan el resto del volumen atómico de unos 10^{-8} cm de radio. El núcleo está compuesto por A partículas llamadas *nucleones*, de las cuales Z son protones, de carga e , y el resto neutrones, eléctricamente neutros. “ A ” se denomina *número de masa* y “ Z ” *número atómico*. Si hay tantos electrones como protones, es decir Z electrones, el átomo es eléctricamente neutro. Si ello no ocurre, el átomo estará cargado positivamente o negativamente, dependiendo de que el número de electrones sea menor o mayor que el de protones en el núcleo. En tal caso el átomo se denomina *ión*.

La masa M de un nucleón es aproximadamente 1850 veces la masa m de un electrón. Sin embargo, son los electrones quienes confieren a un átomo la

mayoría de sus propiedades, jugando un rol principal en procesos de emisión y absorción de luz, ligaduras moleculares, reacciones químicas o en las más importantes características de la materia sólida.

Es precisamente esta estructura electrónica, lo que nos interesa estudiar en este capítulo. Comenzaremos discutiendo las propiedades de átomos e iones que tienen tan sólo un electrón, para luego pasar al caso multi-electrónico.

2. El átomo hidrogenoide

El átomo más simple es el átomo de hidrógeno. Su núcleo está compuesto por un protón al que está ligado un único electrón. En general, un átomo o ión con números de masa A y atómico Z arbitrarios, pero con un único electrón ligado, tendrá características similares a las del átomo de hidrógeno. Lo llamaremos átomo hidrogenoide. Son ejemplos de átomos hidrogenoides, los isótopos del Hidrógeno llamados Deuterio ($A = 2$, $Z = 1$) y Tritio ($A = 3$,



$Z = 1$), el Helio ionizado He^+ ($A = 4$, $Z = 2$) o el Litio doblemente ionizado Li^{2+} ($A = 7$, $Z = 3$).

Al estudiar el átomo de hidrógeno hemos supuesto que el campo eléctrico del núcleo es el de una carga puntual. Esto es razonable, ya que el núcleo es muy pequeño (10^{-12} cm) en comparación con la distancia promedio del electrón al núcleo (10^{-8} cm). Eliminando el movimiento del centro de masa, el problema se reduce al de una partícula de masa reducida $\mu = mM/(m+M)$, moviéndose en un campo central de potencial $V(r) = -Ze^2/r$. Las leyes de conservación de impulso angular y energía

$$\ell = \mu r^2 \frac{d\phi}{dt}$$

$$E = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right) - \frac{Ze^2}{r}$$

pueden escalearse con la carga Z escribiendo

$$\ell = \mu(Zr)^2 \frac{d\phi}{d(Z^2t)}$$

$$\frac{E}{Z^2} = \frac{1}{2} \mu \left(\left(\frac{d(Zr)}{d(Z^2t)} \right)^2 + \left(\frac{d\phi}{d(Z^2t)} \right)^2 \right) - \frac{e^2}{(Zr)}$$

Al escribir las ecuaciones de conservación de esta manera resulta evidente que los niveles de energía son proporcionales a Z^2 . O sea

$$E_n = -Z^2 Ry/n^2$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$ el denominado *número cuántico principal*. En un capítulo anterior, supusimos que las órbitas eran circulares. Sin embargo, una misma energía puede darse con distintas órbitas. Tomando prestadas algunas nociones de mecánica cuántica, se advierte que estos niveles de energía son “múltiplemente degenerados”. Para cada valor de n , el momento angular total y su proyección sobre una dirección arbitraria $\hat{\mathbf{z}}$ pueden tomar un conjunto discreto de distintos valores $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ y $\mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{z}} = m\hbar$, donde los números cuánticos ℓ y m permitidos son $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ y

$m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$. De aquí en adelante adoptaremos la notación espectral $n\ell m$ para designar los estados de n , ℓ y m definidos, donde los momentos angulares $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ se representan por una letra minúscula s, p, d, f, g, h, \dots respectivamente. Así el símbolo $2p_0$ designa al estado con $n = 2$, $\ell = 1$ y $m = 0$. Sin embargo, debe recordarse que debido a la “degeneración” de estos estados en ℓ y m , cualquier combinación (lineal) de ellos para un dado valor de n es también un estado de energía E_n .

3. Densidad electrónica de un átomo hidrogenoide

Vemos que la densidad espacial $n(r)$ de electrones en un átomo hidrogenoide de carga Z depende de la distancia reducida Zr/a_0 . Esto nos indica que la distribución electrónica está más concentrada cerca del núcleo cuando la carga de éste es mayor. En la figura mostramos la probabilidad $P_{n\ell}(r)$ de encontrar al electrón a una distancia entre r y $r + dr$ del núcleo, independientemente de su posición angular. Vemos que para un mismo valor de n , los estados con menor valor de ℓ tienen una probabilidad mayor de estar cerca del núcleo. Decimos que son más *penetrantes*. Esto se debe a que, al disminuir ℓ , también disminuye la repulsión producida por el potencial centrífugo $L^2/2\mu r^2$. Esta característica del movimiento electrónico se refleja en algunas propiedades importantes de los átomos. Por ejemplo, los electrones s son más sensibles a la forma y estructura interna del núcleo, que aquellos en órbitas menos penetrantes.

La densidad electrónica del estado fundamental está dada por

$$\frac{dn_{1s}}{dr} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr/a_0}$$

Puesto que la ley de conservación de energía asocia a cada punto del espacio con un dado valor de la velocidad

$$-Z^2 Ry = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{Ze^2}{r}$$



obtenemos

$$\frac{dn_{1s}}{d\mathbf{v}} = \frac{16}{\pi v^3} \frac{(v/v_\infty)^2}{(1 + (v/v_\infty)^2)^4} \exp\left(\frac{4}{1 + (v/v_\infty)^2}\right) \quad (1)$$

donde hemos definido

$$v_\infty = \sqrt{\frac{Z^2 Ry}{m/2}}$$

4. Efectos isotópicos

En el estudio que realizamos hasta aquí, hemos aprovechado que la masa del núcleo es suficientemente alta, para aproximar la masa reducida del sistema electrón-núcleo por la del electrón exclusivamente, $\mu = mM/(m + M) \approx m$. De esta manera la estructura electrónica del átomo no depende del número de masa A . Decimos que estamos despreciando posibles efectos “isotópicos”, ya que de lo contrario obtendríamos que distintos isótopos de un mismo elemento tienen propiedades distintas. De hecho, como $Ry \propto \mu$, el pequeño corrimiento en los niveles de energía es del orden de

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{\mu - m}{\mu} = -\frac{m}{M} \approx -\frac{1}{A} 5,45 \times 10^{-4}$$

Esto hace que, por ejemplo, los niveles de energía E_n del Hidrógeno no coincidan exactamente con los correspondientes niveles E_{2n} del Helio ionizado, como uno esperaría de no mediar efectos isotópicos. Fue esta pequeñísima diferencia la que condujo en 1868 al descubrimiento del Helio por Frankland y Lockyer al analizar el espectro de la luz solar. Igualmente el corrimiento isotópico entre los niveles de energía del Hidrógeno y del Deuterio condujo a Urey y colaboradores al descubrimiento de este último isótopo en 1932.

5. Distribución clásica de velocidades

Más adelante requeriremos conocer las distribuciones espacial y de velocidades asociada con una dada energía E . Para calcularla, definimos una

distribución microcanónica en el espacio de fases $(\mathbf{r}, m\mathbf{v})$, dado por

$$\frac{dn_E}{d\mathbf{r} d\mathbf{v}} = \frac{N}{(4\pi)^2} \delta\left(E - \frac{1}{2}mv^2 + \frac{Ze^2}{r}\right)$$

donde la constante

$$N = \frac{16m}{\pi v_\infty b^3}$$

con b y v_∞ definidas por la relación

$$-E = \frac{1}{2}mv_\infty^2 = \frac{Ze^2}{b}$$

esta determinada por la condición de normalización

$$\int \frac{dn_E}{d\mathbf{r} d\mathbf{v}} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = 1$$

Integrando sobre las coordenadas apropiadas da como resultado

$$\frac{dn_E}{dr} = \int \frac{dn_E}{d\mathbf{r} d\mathbf{v}} r^2 d\hat{\mathbf{r}} d\mathbf{v} = \frac{16}{\pi b} \left(\frac{r}{b}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{b}\right)^{1/2} \quad (2)$$

para la densidad espacial y

$$\frac{dn_E}{dv} = \int \frac{dn_E}{d\mathbf{r} d\mathbf{v}} d\mathbf{r} v^2 d\hat{\mathbf{v}} = \frac{32}{\pi v_\infty} \frac{(v/v_\infty)^2}{(1 + (v/v_\infty)^2)^4} \quad (3)$$

para la densidad en el espacio de velocidades. Esta distribución tiene la misma forma matemática que la distribución cuántica¹

$$\frac{4\pi v^2}{n^2} \sum_{\ell, m} |\phi_{n, \ell, m}|^2$$

donde ahora $v_\infty = Ze^2/n\hbar$.



Preguntas y ejercicios

28. Demostrar la ecuación (1).
29. Graficar las densidades electrónicas $dn_{1s}/d\mathbf{r}$ y $dn_{1s}/d\mathbf{v}$ del estado fundamental de un átomo hidrogenoide.
30. Demostrar las ecuaciones (2) y (3) e interpretar el sentido físico de estas magnitudes.

31. Graficar las distribuciones dn_E/dr y dn_{Ez}/dv para un electrón de energía E en el campo de un ion de carga Z .

Notas

¹V. Fock: *Z. Phys.* **98**, 145 (1935 - 1936).

