



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Las matemáticas detrás de las soluciones de la ecuación de Schrödinger

Alumna: Pilar Cazalilla Expósito

Junio, 2021



Trabajo Fin de Grado

Las matemáticas detrás de las soluciones de la ecuación de Schrödinger



Alumna: Pilar Cazalilla Expósito

Jaén, junio, 2021

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Breve presentación de la Ecuación de Schrödinger	3
1.2. Elementos matemáticos en la resolución de la ecuación de Schrödinger	5
2. LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO	7
2.1. Técnica de separación de variables	8
3. SOLUCIONES DE LAS ECUACIONES ANGULARES Y DE LA ECUACIÓN RADIAL	13
3.1. Solución de la ecuación angular respecto del ángulo azimutal	13
3.1.1. Solución general	14
3.1.2. Solución específica	16
3.2. Solución de la ecuación angular respecto del ángulo polar	18
3.2.1. Solución general	19
3.2.2. Solución específica	23
3.3. Solución de la ecuación radial	26
3.3.1. Solución general	27
3.3.2. Solución específica	27
4. INTERPRETACIÓN DE LOS ORBITALES	33
4.1. Cálculo de orbitales	33
4.2. La forma de los orbitales	36
4.3. Interpretación probabilística de los orbitales	40
5. CONCLUSIÓN	44
6. BIBLIOGRAFÍA	45

RESUMEN

En el estudio de la asignatura Matemáticas del Grado en Química en la Universidad de Jaén se trabaja de forma superficial con la ecuación de Schrödinger, elemento que gobierna la química cuántica. No se afronta su resolución con cierto rigor, ni siquiera en sus formulaciones más simplificadas. Los contenidos de la citada asignatura, convenientemente ampliados, permiten conocer cómo se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en el caso particular muy ilustrativo del estudio del átomo de hidrogeno. En este trabajo se ponen de relieve las matemáticas necesarias para llegar a las soluciones de la ecuación de Schrödinger en el caso indicado. En la memoria inicial reza que este es un trabajo de fin de grado (TFG) específico, de revisión e investigación bibliográfica. Pues bien, más allá de eso, aquí se profundiza en buena medida sobre los contenidos matemáticos aprendidos en la carrera. Unas líneas del prólogo del libro clásico sobre Química Cuántica de Ira N. Levine informan de la conveniencia de un TFG como este: *"Uno de los obstáculos con el que se enfrentan muchos estudiantes de química a la hora de aprender mecánica cuántica es la falta de familiaridad con las matemáticas necesarias para su estudio"* (Levine, 2001).

ABSTRACT

In the study of the subject Mathematics of the Degree in Chemistry at the University of Jaén, the Schrödinger equation, which governs quantum chemistry, is dealt with superficially. Its resolution is not tackled with a certain degree of rigour, not even in its most simplified formulations. The contents of the aforementioned subject, suitably extended, allow us to find out how to solve the Schrödinger equation independent of time in the very illustrative particular case of the study of the hydrogen atom. This work highlights the mathematics required to arrive at the solutions of the Schrödinger equation in the case indicated. The initial report states that this is a specific end-of-degree project (TFG), a bibliographical review and research. Well, beyond that, it goes a good deal deeper into the mathematical contents learnt in the degree course. A few lines from the prologue of the classic book on Quantum Chemistry by Ira N. Levine informs us of the convenience of a dissertation like this: "One of the obstacles that many chemistry students face when learning quantum mechanics is the lack of familiarity with the mathematics necessary for its study" (Levine, 2001).

1. INTRODUCCIÓN

En el estudio de la asignatura Matemáticas del Grado en Química en la Universidad de Jaén se trabaja de forma superficial con la ecuación de Schrödinger, elemento que gobierna la química cuántica e intenta describir del movimiento de las partículas onda. No se afronta su resolución con cierto rigor, ni siquiera en sus formulaciones más simplificadas. A pesar de ello, es bien cierto que se manejan con soltura sus soluciones, y eso es lo fundamental para la formación de un estudiante de Química.

En este trabajo se ponen de relieve las matemáticas necesarias para llegar a las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Eso incluye a las ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden con coeficientes constantes y variables, a las ecuaciones en derivadas parciales de segundo orden, además de un buen manejo de las series de funciones, de la teoría de probabilidad y del software que permite interpretar e ilustrar los resultados.

En la memoria inicial reza que este es un trabajo de fin de grado (TFG) específico, de revisión e investigación bibliográfica. Pues bien, más allá de eso, aquí se profundiza en buena medida sobre los contenidos matemáticos aprendidos en la carrera. Unas líneas del prólogo del libro clásico sobre Química Cuántica de Ira N. Levine informan de la conveniencia de un TFG como este: *“Uno de los obstáculos con el que se enfrentan muchos estudiantes de química a la hora de aprender mecánica cuántica es la falta de familiaridad con las matemáticas necesarias para su estudio”* (Levine, 2001).

En el contexto histórico, los inicios de la mecánica cuántica se remontan a principios del siglo XX donde Planck establece la dualidad onda-partícula que expone el doble comportamiento de la luz: ondulatorio y corpuscular (Lehland, 1990). Esto no sería aceptado hasta 1905 cuando Albert Einstein la emplea en la explicación del efecto fotoeléctrico. En 1924, Luis-Victor De Broglie presentaría su teoría de ondas a raíz de la cual, en 1925, se intenta formular por primera vez la mecánica cuántica mediante el empleo de matrices por Heisenberg, Bohr y Jordan (Jammer, 1989). Un año más tarde, en 1926, Schrödinger publica su trabajo *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Mitteilung, 2012), donde recoge, entre otras cosas, la función de onda que

desarrollaremos más adelante, a partir de la cual se puede derivar el llamado estado cuántico de un sistema, su evolución temporal y la cuantización de estados, implícitos dentro de la propia ecuación (Bombal, 1999).

1.1 Breve presentación de la Ecuación de Schrödinger

Nuestro objetivo con este TFG dista mucho de hacer un estudio profundo de la ecuación de Schrödinger, de cómo se llegó a ella, de su significado, ... Muy al contrario, como ya se ha escrito de alguna manera, lo que aquí nos preocupa es la parte matemática de la resolución de un caso ilustrativo especialmente simple, cual es la ecuación independiente del tiempo para el átomo de hidrógeno. Para llegar a ella sin mucho preámbulo, consideramos en primer lugar el caso aún más simple de un sistema unidimensional de una sola partícula (Eisberg y Resnick, 1985). En este caso la ecuación adopta la forma

$$ih \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} - V(x, t) \cdot \Psi(x, t) = 0, \quad (1.1)$$

donde m es la masa, h es la constante de Plank, $\hbar^2 = h/2\pi$, $V(x, t)$ es la energía potencial, y obviamente $\Psi(x, t)$ es la incógnita de la ecuación, esto es la función de onda, que depende de la posición y del tiempo.

La ecuación independiente del tiempo aparecerá al asumir que la energía potencial solo dependa de la posición $V(x, t) = V(x)$ (Trejo, 2020). Esta circunstancia invita a hacer la siguiente consideración sobre la solución:

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x). \quad (1.2)$$

Es decir, asumimos que la función de onda tiene un factor que solo depende de la posición y otro factor que solo depende del tiempo. Sustituyendo dicha solución en nuestra ecuación nos queda:

$$ih \frac{\partial (f(t)\psi(x))}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (f(t)\psi(x))}{\partial x^2} + V(x) \cdot f(t)\psi(x, t). \quad (1.3)$$

Despejando términos y agrupando para que nos quede en el primero lo dependiente del tiempo y en el segundo lo dependiente de la posición:

$$ih \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x). \quad (1.4)$$

Como ambos términos son iguales y uno depende solo del tiempo y otro solo de la posición, deben ser iguales a una misma constante a la que llamaremos E (Engel, 2006).

Separándolas:

$$ih \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E, \quad (1.5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E. \quad (1.6)$$

Esta última ecuación es la que usualmente se denomina ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Hernandez, 2019).

Detengámonos ahora un momento en la llamada constante de separación. Se denota con la letra E porque ciertamente porta unidades de energía. Por otra parte, la resolución de la ecuación lineal de primer orden anterior nos lleva a que la función de onda adopta la siguiente estructura:

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \cdot \psi(x).$$

Es una función a valores complejos; el cuadrado de su módulo se corresponde con la densidad de probabilidad y su integral en un determinado intervalo nos dará la probabilidad de que la partícula se encuentre en ese intervalo (Berezin, 1991). Aquí tenemos una clara interpretación de la función de onda. A propósito de lo anterior tenemos:

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= [e^{-iEt/\hbar} \cdot \psi(x)] \cdot [e^{iEt/\hbar} \cdot \psi(x)] = e^{-iEt/\hbar} \cdot e^{iEt/\hbar} \cdot |\psi(x)|^2 \\ |\Psi(x, t)|^2 &= |\psi(x)|^2 \end{aligned}$$

Se constata que estamos ante los llamados estados estacionarios, donde la densidad de probabilidad, como acabamos de demostrar, no cambia con el tiempo. Recalcar

que la partícula sigue en movimiento; es su densidad de probabilidad la que es estacionaria.

En el resto de esta memoria pasamos de la situación unidimensional antes descrita a una tridimensional que, aunque muy simple, representa un vehículo apropiado para pasearse por un buen número de tópicos matemáticos, que componen el corpus fundamental de este trabajo. Nos referimos, como quedo dicho, al estudio del átomo de hidrógeno.

1.2 Elementos matemáticos en la resolución de la ecuación de Schrödinger

Páginas atrás se hacía alusión a una frase del libro de N. Levine relacionada con las matemáticas y su fuerte relación con la mecánica cuántica. Advertía que los estudiantes encontraban dificultades en el estudio de ésta por su falta de familiaridad con el buen número de elementos matemáticos que se precisan.

En las páginas que siguen se dará cuenta de ellos, y de su necesidad; en primer lugar para el simple hecho de entender la formulación que presenta la ecuación de Schrödinger; en segundo lugar para visualizarla en sistemas de coordenadas distintos; en tercer lugar para transformarla en tres ecuaciones más simples, una independiente de la otra; en cuarto lugar, para resolver cada una de las anteriores y quedarse con las soluciones adecuadas; y finalmente, para proceder con una adecuada interpretación de esas soluciones dentro del fenómeno sobre el que la ecuación pretende dar información.

Enumeramos los tópicos aludidos en el párrafo anterior que, dicho sea de paso, profundizan en una parte extensa de los contenidos que se estudian en las asignaturas de matemáticas de cualquier grado universitario en ciencias experimentales:

- Sistemas de coordenadas en el espacio, cartesianas y esféricas.
- Funciones reales de varias variables; operadores diferenciales.
- Diferenciación de funciones de varias variables; regla de la cadena.
- Ecuaciones en derivadas parciales; técnica de separación de variables.

- Ecuaciones diferenciales de segundo orden, con coeficientes constantes, y no constantes.
- Números complejos.
- Ortogonalidad en espacios de funciones.
- Elementos básicos de probabilidad.
- Manejo de software matemático simbólico para el tratamiento de las funciones de varias variables y sus representaciones gráficas.

2. LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Nos centramos ya en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Se trata de un sistema formado por dos cargas, una positiva denominada núcleo cuyo valor para el átomo de hidrógeno es $Z=1$ y otra negativa denominada electrón cuyo valor será $-e$, interactuando ambas mediante una fuerza de Coulomb (Petruchi et al, 2011).

Si llamamos r a la separación entre las cargas, la energía potencial de este sistema nos vendrá dada por

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

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Debido a que la masa del núcleo es proporcionalmente mucho mayor que la del electrón, podemos simplificarlo en un sistema de una partícula, donde el núcleo está en reposo y será el electrón quien se encuentre en movimiento.

Si partimos de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.6) modificada mediante la introducción del operador Laplaciano tridimensional y la energía potencial mencionada tenemos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Reescribiendo la ecuación en coordenadas cartesianas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi. \quad (2.2)$$

Ahora realizaremos un cambio de coordenadas y busquemos una expresión en unidades atómicas, para lo cual tendremos en cuenta y haremos uso de lo siguiente (Tellez, 2014,2015):

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_{e^-} \cdot e^2}$$
$$E_h = \frac{m_{e^-} \cdot e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

$$\bar{x} = \frac{x}{a_0} \quad \bar{y} = \frac{y}{a_0} \quad \bar{z} = \frac{z}{a_0} \quad \bar{E} = \frac{E}{E_h}$$

$\bar{\psi} = \psi \circ H$ donde $H(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = (x, y, z)$, es decir $\bar{\psi}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \psi(x, y, z)$.

Aplicando la regla de la cadena podemos obtener que

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, y, z) = \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial \bar{x}^2}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}),$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}(x, y, z) = \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial \bar{y}^2}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}),$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}(x, y, z) = \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial \bar{z}^2}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}).$$

Operando y haciendo uso de las constantes mencionadas nos queda la ecuación

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{a_0^2} \nabla^2 \bar{\psi}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) - \frac{1}{\sqrt{\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2}} \bar{\psi}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \bar{E} \bar{\psi}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}). \quad (2.3)$$

Renombrando las variables podemos escribirla de forma más simplificada como:

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \psi = E \psi. \quad (2.4)$$

Ya estamos en condiciones de resolver la ecuación (2.4). Aplicaremos la técnica de separación de variables que, de alguna manera, ya adelantamos en el capítulo introductorio.

2.1. Técnica de separación de variables

Para la aplicación de esta técnica, haremos uso de las coordenadas esféricas en vez de las coordenadas cartesianas. El porqué de este cambio de coordenadas se debe a que el potencial en cartesianas depende de las tres coordenadas mientras que en esféricas solo depende de la distancia entre el núcleo y el electrón (Hans y Roman, 1997).

Es conocida la relación entre ambas coordenadas donde entran en juego los ángulos θ y ϕ , llamados respectivamente polar y azimutal:

$$\begin{aligned}
x &= r \cdot \cos \phi \cdot \sin \theta, \\
y &= r \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi, \\
z &= r \cdot \cos \theta. \\
r &\in [0, +\infty), \quad \theta \in [0, \pi], \quad \phi \in [0, 2\pi].
\end{aligned}$$

Podemos introducir el operador laplaciano en coordenadas esféricas,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (2.5)$$

en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, después multiplicar por -2, y luego reordenar para obtener

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + \frac{2}{r} \psi + 2E\psi = 0. \quad (2.6)$$

Separaremos ahora los términos angulares de los radiales descomponiendo ψ como el producto de dos funciones:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned}
&\frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) + \frac{2}{r} RY \\
&+ 2ERY = 0.
\end{aligned} \quad (2.8)$$

Aclarar que el término radial se denota con derivadas totales ya que tenemos una función de una única variable.

Multiplicamos dicha ecuación por r^2 y la dividimos por $\psi = R \cdot Y$:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) \frac{Y}{RY} + r^2 \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) \frac{R}{RY} + r^2 \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) \frac{R}{RY} \\
&+ r^2 \frac{2}{r} \frac{RY}{RY} + r^2 \frac{2ERY}{RY} = 0
\end{aligned} \quad (2.9)$$

Ya estamos en condiciones de separar en la ecuación aquello que sólo depende de los ángulos y aquello que sólo depende del radio:

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r + 2Er^2 \right] = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.10)$$

Como el miembro de la izquierda solo depende de r y el de la derecha solo de θ y ϕ , es posible igualarlos a una misma constante de separación, k . Ésta, por motivos experimentales (Steiner, 2005), la igualaremos a $l(l+1)$, de manera que:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r + 2Er^2 = l(l+1) \quad \text{Ec. Radial} \quad (2.11)$$

$$-\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = l(l+1). \quad \text{Ec. Angular} \quad (2.12)$$

Podemos separar a su vez las variables angulares. Para ello, multiplicaremos la ecuación angular por $\sin^2 \theta$:

$$-\sin^2 \theta \cdot \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = l(l+1) \cdot \sin^2 \theta. \quad (2.13)$$

Reagrupando términos nos queda:

$$-\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = l(l+1) \cdot \sin^2 \theta \cdot Y. \quad (2.14)$$

Para realizar nuevamente la técnica de separación de variables, procedemos a reescribir la función Y que depende de θ y ϕ , como producto de otras dos funciones:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi). \quad (2.15)$$

Sustituyendo por tanto dicha función y dividiendo por $Y = \Theta \cdot \Phi$:

$$\frac{\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (\Theta \cdot \Phi)}{\partial \theta} \right)}{\Theta \cdot \Phi} + \frac{\frac{\partial^2 (\Theta \cdot \Phi)}{\partial \phi^2}}{\Theta \cdot \Phi} + \frac{l(l+1) \cdot \sin^2 \theta \cdot (\Theta \cdot \Phi)}{\Theta \cdot \Phi} = 0. \quad (2.16)$$

Al simplificar:

$$\left[\frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta \right] = - \left[\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \right]. \quad (2.17)$$

Igual que antes, deducimos ahora la existencia de una constante de separación, que en este caso tomamos igual a m^2 . Se llega así a las igualdades:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\Phi \cdot m^2 \quad (2.18)$$

$$\frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta = m^2 \quad (2.19)$$

Pudiendo dar tras esto finalizada la separación de variables ya que, a partir de la ecuación de Schrödinger original expresada en coordenadas esférica, hemos obtenido tres ecuaciones independientes una de la otra, una radial y dos angulares. Matemáticamente obtendremos la solución para cada una de ellas y nos introduciremos por tanto en los orbitales atómicos, término clásico que se asocia a las funciones de onda (Jammer, 1989).

A modo de resumen:

Ecuación de Schrödinger en esféricas

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + \frac{2}{r} \psi + 2E\psi = 0 \quad (2.6)$$

Ecuación radial

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r + 2Er^2 = l(l+1) \quad (2.11)$$

Que tras una serie de transformaciones:

$$\frac{d^2 R}{dP^2} + \frac{2}{P} \frac{dR}{dP} + \left(-\frac{l(l+1)}{P^2} + \frac{n}{P} - \frac{1}{4} \right) \cdot R = 0 \quad (4.40)$$

Ecuación angular respecto del ángulo polar

$$\frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta = m^2 \quad (2.19)$$

Que tras una serie de transformaciones:

$$(1 - x^2) \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \cdot \Theta = 0 \quad (3.28)$$

Ecuación angular respecto del ángulo azimutal

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\Phi \cdot m^2 \quad (2.18)$$

Para añadir algo de terminología matemática y conceptos que están sobre la base del estudio de las ecuaciones diferenciales en general, resaltamos que la ecuación original de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de hidrógeno en el supuesto estudiado es una ecuación diferencial en derivadas parciales (porque la función incógnita depende de más de una variable) de segundo orden (porque 2 es el mayor de los órdenes de las derivadas parciales intervinientes). Por otra parte, las tres ecuaciones obtenidas de incógnitas $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$ son ecuaciones diferenciales ordinarias, de segundo orden, lineales, y finalmente homogéneas:

- son ordinarias porque son funciones de una sola variable $y = y(x)$,
- son de segundo orden dado que el mayor de los órdenes de las derivadas que intervienen es dos,
- son lineales porque responden al esquema general de dichas ecuaciones, a saber (aquí la incógnita es la función $y = y(x)$),

$$y''(x) + p(x)y'(x) + q(x)y(x) = r(x),$$

- son homogéneas ya que teniendo en cuenta la expresión anterior, el término independiente $r(x)$ siempre va a ser igual a cero.

3. SOLUCIONES DE LAS ECUACIONES ANGULARES Y DE LA ECUACIÓN RADIAL

En este capítulo resolveremos de forma separada las ecuaciones en r , θ y ϕ que se acaban de obtener. Conviene observar que el hecho de que las ecuaciones sean lineales solo se aprecia con claridad en la asociada al ángulo azimutal. Para las otras dos se mostrará en sus apartados correspondientes.

Por otra parte, resulta básico conocer y recordar aquí que la solución general para este tipo de ecuaciones lineales adopta la siguiente forma

$$y(x) = k_1 y_1(x) + k_2 y_2(x)$$

donde k_1, k_2 son constantes arbitrarias y las funciones $y_1(x), y_2(x)$ son dos soluciones linealmente independientes.

Las soluciones particulares aparecerán al añadir ciertas condiciones que deben cumplir las soluciones, de manera que las constantes arbitrarias k_1, k_2 quedarán entonces bien determinadas.

3.1. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN ANGULAR RESPECTO DEL ÁNGULO AZIMUTAL

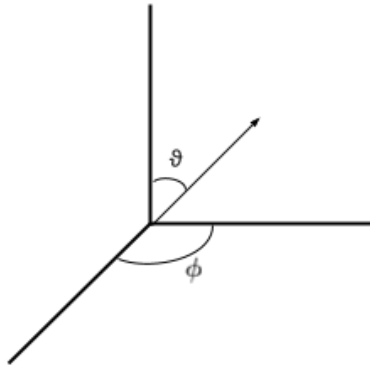
Nos ocupamos ahora de la ecuación (2.18) cuya incógnita es $\Phi = \Phi(\phi)$.

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\Phi \cdot m^2 \quad (2.18)$$

Ya quedó dicho que se trata de una ecuación diferencial ordinaria lineal de segundo orden homogénea con coeficientes constantes. Otra forma de escribirla, quizá para mayor comodidad, es

$$\Phi''(\phi) + m^2 \Phi(\phi) = 0. \quad (3.1)$$

Nuestro ángulo ϕ se mueve en el intervalo $[0, 2\pi]$.



Es natural añadir a la ecuación la siguiente condición de periodicidad:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi).$$

Veremos que implica necesariamente $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, lo que resulta ser una aproximación primaria a la noción de cuantización.

3.1.1 Solución general

Procedamos a ver su resolución matemática de forma genérica antes de introducirnos en ella de forma específica. Arrancamos de

$$y'' + ay' + by = 0. \quad (3.2)$$

Parece natural, por motivos obvios, tomar como solución para ella una función de la forma $y(x) = e^{\lambda x}$, que sustituimos en nuestra ecuación:

$$(e^{\lambda x})'' + a(e^{\lambda x})' + b(e^{\lambda x}) = 0.$$

Al derivar

$$\lambda^2 e^{\lambda x} + a\lambda e^{\lambda x} + b e^{\lambda x} = 0,$$

y agrupando

$$e^{\lambda x}(\lambda^2 + a\lambda + b) = 0.$$

Como la exponencial no se anula, nos quedamos con

$$\lambda^2 + a\lambda + b = 0. \quad (3.3)$$

A esta ecuación de segundo orden se la conoce como ecuación característica o ecuación auxiliar. Sus soluciones son:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(-a + \sqrt{a^2 - 4b}),$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}(-a - \sqrt{a^2 - 4b}).$$

Veamos a partir de lo anterior las posibles soluciones a nuestra ecuación planteada inicialmente:

- Si $a^2 - 4b = 0$, entonces $\lambda_1 = \lambda_2 = -\frac{1}{2}a$. De esta manera tenemos las soluciones linealmente independientes

$$y_1(x) = e^{\lambda_1 x}$$

$$y_2(x) = xe^{\lambda_1 x}$$

y la solución general sería:

$$y(x) = k_1 e^{\lambda_1 x} + k_2 x e^{\lambda_1 x} \quad (3.4)$$

- Si $a^2 - 4b > 0$, entonces λ_1, λ_2 son números reales distintos y tenemos que

$$y_1(x) = e^{\lambda_1 x}$$

$$y_2(x) = e^{\lambda_2 x}$$

y la solución general

$$y(x) = k_1 e^{\lambda_1 x} + k_2 e^{\lambda_2 x} \quad (3.5)$$

- Si $a^2 - 4b < 0$, entonces λ_1, λ_2 son números complejos, uno el conjugado del otro. Tendremos

$$y_1(x) = e^{\lambda_1 x}$$

$$y_2(x) = e^{\lambda_2 x}$$

y por consiguiente la solución general

$$y(x) = k_1 e^{\lambda_1 x} + k_2 e^{\lambda_2 x} \quad (3.6)$$

En concreto, este último será nuestro caso a resolver y se procederá a ello en el siguiente apartado. Se puede apuntar que como las soluciones son complejas, un uso adecuado de la fórmula de Euler (Rodríguez, 2017),

$$e^{\alpha+\beta i} = e^{\alpha}(\cos \beta + i \operatorname{sen} \beta), \quad (3.7)$$

permite recuperar soluciones reales, tras quedarnos con las partes reales e imaginarias. Para $\lambda_1 = \alpha + \beta i$, $\lambda_2 = \alpha - \beta i$, la solución general tiene el aspecto siguiente:

$$y(x) = k_1 e^{\alpha x} \cos(\beta x) + k_2 e^{\alpha x} \operatorname{sen}(\beta x). \quad (3.8)$$

3.1.2 Solución específica

Vistas las herramientas matemáticas que nos ayudarán a la resolución de las ecuaciones lineales de orden dos homogéneas con coeficientes constantes un pequeño ajuste nos llevar a ver rápidamente que aquí estamos ante una de ellas:

$$\Phi'' + m^2 \Phi = 0 \quad (3.9)$$

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en general tenemos:

$$\begin{aligned} \lambda^2 + m^2 &= 0 \\ \lambda &= \pm \sqrt{-m^2} = \pm im \\ \Phi_1(\phi) &= e^{im\phi} \quad \Phi_2(\phi) = e^{-im\phi} \end{aligned}$$

La solución general nos queda como

$$\Phi(\phi) = k_1 e^{im\phi} + k_2 e^{-im\phi} \quad (3.10)$$

Teniendo en cuenta la condición de periodicidad ya mencionada $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$:

$$k_1 e^{im\phi} + k_2 e^{-im\phi} = k_1 e^{im\phi} e^{im2\pi} + k_2 e^{-im\phi} e^{-im2\pi}$$

de manera que para que se cumpla la igualdad deben a su vez ser ciertas las identidades

$$e^{im2\pi} = 1 \quad e^{-im2\pi} = 1$$

lo que lleva necesariamente a que $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ sin más que tener en cuenta la fórmula de Euler y las razones trigonométricas de algunos ángulos básicos. Son los primeros números cuánticos (así se llaman) que nos han aparecido naturalmente, y a los que se les suele poner el apellido de magnéticos.

Para acabar de precisar la solución particular, hay que imponer condiciones que finalmente arrojen valores para k_1 y para k_2 . Por convenio se suele tomar $k_2 = 0$, que viene de tener en cuenta los valores de m y la forma de la solución general. Reescribimos por tanto la solución general en la forma

$$\Phi_m(\phi) = k e^{im\phi}.$$

Por otra parte, el valor de k aparece tras un proceso de normalización, que consiste en forzar a que se cumpla la siguiente igualdad:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\phi) \cdot \Phi_m(\phi)^* d\phi = 1. \quad (3.12)$$

La igualdad nos dice que la probabilidad de encontrar al electrón en un punto del espacio cuyo ángulo azimutal esté entre 0 y 2π , o lo que es lo mismo, la probabilidad de que ciertamente haya un electrón, es igual a la unidad, lo que evidentemente es obvio. Citamos al respecto, para completar, una definición de probabilidad: *“La probabilidad asociada a un suceso o evento aleatorio es una medida del grado de certidumbre de que dicho suceso pueda ocurrir. Se suele expresar como un número entre 0 y 1, donde un suceso imposible tiene probabilidad cero y un suceso seguro tiene probabilidad uno”* (Oller, 2019).

Directamente de la igualdad anterior podemos escribir

$$\begin{aligned} k^2 \int_0^{2\pi} e^{im\phi} \cdot e^{-im\phi} d\phi &= 1 \\ k^2 \int_0^{2\pi} e^0 d\phi &= 1 \\ k^2(2\pi - 0) &= 1 \quad k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

Si incorporamos dicha constante a la solución obtenemos:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (3.13)$$

Todas las funciones anteriores forman un sistema ortonormal, lo que quiere decir que, si tomamos dos de esos valores de m , digamos m y m' se cumple siempre que

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\phi) \cdot \Phi_{m'}(\phi)^* d\phi = 0 \quad \text{si } m \neq m'$$

y

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\phi) \cdot \Phi_m(\phi)^* d\phi = 1 \quad \text{si } m = m'.$$

3.2. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN ANGULAR RESPECTO DEL ÁNGULO POLAR

Nuestra ecuación angular con incógnita $\Theta(\theta)$ presenta similar estructura a la ecuación asociada de Legendre, que a su vez procede de la ecuación de Legendre. Todas son ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden con coeficientes variables que enseguida detallamos, y se resuelven mediante el método basado en series potencias que se describe en el apartado 3.2.1.

Resumimos sus expresiones en la siguiente Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Resumen de las ecuaciones.

Ecuación angular en θ	$\frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta = m^2$
Ecuación de Legendre	$(1-x^2)y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0$
Ecuación asociada de Legendre	$(1-x^2)y'' - 2xy' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] y = 0$

3.2.1 Solución general

Para facilitar la comprensión del procedimiento matemático a emplear vamos a aplicar el método de series de potencias a la ecuación de Legendre,

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + l(l + 1)y = 0, \quad (3.14)$$

dado que, aunque nuestra ecuación angular en θ presenta una estructura similar a la de la ecuación asociada, como ésta y la ecuación de Legendre se relacionan entre sí, no supondrá ningún inconveniente.

En primer lugar, para la resolución de la ecuación mediante el método de series de potencias, debemos asumir que su solución adopta la siguiente expresión:

$$y = y(x) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots \quad (3.15)$$

Esta solución será introducida en la ecuación de Legendre, por lo que previamente debemos realizar la derivada primera y segunda.

$$y'(x) = \sum_{m=0,1}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^{m-1}$$
$$y''(x) = \sum_{m=0,1,2}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2}$$

Sustituyendo entonces en la ecuación de Legendre (3.14):

$$(1 - x^2) \sum_{m=0,1,2}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2} - 2x \sum_{m=0,1}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^{m-1} + l(l+1) \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = 0 \quad (3.16)$$

Se desarrolla a continuación y se eligen los índices iniciales adecuados:

$$\begin{aligned} \sum_{m=2}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2} - \sum_{m=2}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^m \\ - 2 \sum_{m=1}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^m + l(l+1) \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Ahora vamos a reescribir la ecuación de manera que, por una parte, todas las sumas arranquen del mismo valor, y por otra, aparezca el mismo exponente de la variable independiente.

la serie tenga la variable elevada a la misma potencia. Por simplicidad, el primer término que se encuentra elevado a $m+2$ lo pasaré a elevado a m . Para ello se sumará dos al resto de variables y seguidamente le restaremos dos a los límites de la sumatoria de ese término:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} (m+1) \cdot (m+2) \cdot a_{m+2} \cdot x^m - \sum_{m=0}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^m - 2 \sum_{m=0}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^m \\ + l(l+1) \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = 0 \end{aligned}$$

Reordenamos términos y agrupamos para obtener:

$$\sum_{m=2}^{\infty} [(m+2)(m+1)a_{m+2} - m(m-1)a_m - 2ma_m + l(l+1)a_m] x^m = 0 \quad (3.18)$$

Se deriva de lo anterior que los coeficientes han de ser cero, es decir,

$$(m+2)(m+1)a_{m+2} - m(m-1)a_m - 2ma_m + l(l+1)a_m = 0.$$

De aquí podremos encontrar todos los coeficientes de a_m mediante la deducción de una fórmula de recurrencia. Habrá libertad para tomar dos, a_0 y a_1 , que serán las constantes arbitrarias que necesariamente están presentes en las soluciones generales de las ecuaciones lineales ordinarias de orden 2. El resto de los coeficientes quedarán determinados por esos. Vamos por paso, y obtenemos primero la fórmula de recurrencia directamente a partir de la igualdad anterior.

$$\begin{aligned}
(m+2)(m+1)a_{m+2} + (-m^2 + m - 2m + l^2 + l)a_m &= 0, \\
(m+2)(m+1)a_{m+2} + (l^2 - m^2 + l - m)a_m &= 0, \\
(m+2)(m+1)a_{m+2} + ((l-m)(l+m+1))a_m &= 0.
\end{aligned}$$

Despejando por tanto a_{m+2} aparece ya la fórmula de la recurrencia:

$$a_{m+2} = -\frac{(l-m)(l+m+1)}{(m+2)(m+1)}a_m \quad (3.19)$$

A partir de esta fórmula podremos encontrar todos los coeficientes a_m y por tanto la solución una vez que se hayan considerados fijos los dos primeros a_0 y a_1 .

$$a_2 = -\frac{l(l+1)}{2}a_0$$

$$a_3 = \frac{-(l+2)(l-1)}{3 \cdot 3}a_1$$

$$a_4 = -\frac{(l-2)(l+3)}{4 \cdot 3}a_2 = \frac{(l-2)(l+3)l(l+1)}{4!}a_0$$

$$a_5 = -\frac{(l-3)(l+4)}{5 \cdot 4}a_3 = \frac{(l-3)(l+4)(l-1)(l+2)}{5!}a_1$$

$$a_6 = -\frac{(l-4)(l+5)}{6 \cdot 5}a_4 = -\frac{(l-4)(l+5)(l-2)(l+3)l(l+1)}{6!}a_0$$

⋮

Lo anterior permite ya dar una expresión para la función propuesta como solución de la ecuación:

$$\begin{aligned}
y(x) = & a_0 + a_1 x - \frac{l(l+1)}{2} a_0 x^2 - \frac{(l+2)(l-1)}{3!} a_1 x^3 \\
& + \frac{(l-2)(l+3)l(l+1)}{4!} a_0 x^4 \\
& + \frac{(l-3)(l+4)(l-1)(l+2)}{5!} a_1 x^5 \\
& - \frac{(l-4)(l+5)(l-2)(l+3)l(l+1)}{6!} a_0 x^6 + \dots
\end{aligned} \tag{3.20}$$

y sacando factor común las constantes primeras a_0 y a_1 :

$$\begin{aligned}
y(x) = & a_0 \left(1 - \frac{l(l+1)}{2} x^2 + \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} x^4 + \dots \right) \\
& + a_1 \left(x - \frac{(l-1)(l+2)}{3!} x^3 + \frac{(l-3)(l-1)(l+2)(l+4)}{5!} x^5 \right. \\
& \left. + \dots \right)
\end{aligned} \tag{3.21}$$

La expresión anterior muestra con claridad que, para valores de l enteros, las series dadas, bien la de exponentes pares, bien la de exponentes impares, quedan truncadas y aparecen polinomios. Son los llamados polinomios de Legendre.

De forma genérica, podemos escribirlos de la siguiente forma (se eligen las constantes para que en 1 tomen el valor 1): para $l = 0, 1, 2, \dots$,

$$\begin{aligned}
P_l(x) = & \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l-1)}{l!} \left(x^l - \frac{l(l-1)}{2 \cdot (2l-1)} x^{l-2} \right. \\
& \left. + \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)}{2 \cdot 4 \cdot (2l-1) \cdot (2l-3)} x^{l-4} - \dots \right)
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Insistimos en que el número de sumandos en la expresión anterior es finito, y depende con claridad del valor de l . Aparece el polinomio de Legendre de grado l .

Podemos resumir todo lo visto diciendo que partimos de una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden que resolvemos aplicando el método de series de potencias para llegar a una serie que se transforma en un polinomio al darle valores enteros al parámetro l .

3.2.2 Solución específica

Como ya vimos anteriormente nuestra ecuación angular en la incógnita $\Theta(\theta)$ presenta la siguiente forma:

$$\frac{\text{sen } \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen } \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \text{sen}^2 \theta = m^2. \quad (3.23)$$

Al tratarse una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden de coeficientes variables cuyo método de resolución es similar al visto en el apartado 3.2.1., vamos a transformar la ecuación angular para que presente la misma estructura que la asociada de Legendre:

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] y = 0. \quad (3.24)$$

Dividimos la ecuación (3.25) por el $\text{sen}^2 \theta$:

$$\begin{aligned} \frac{\text{sen } \theta \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen } \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)}{\text{sen}^2 \theta} &= \frac{m^2 - l(l+1) \cdot \text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \theta} \cdot \Theta \\ \frac{1}{\text{sen } \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen } \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= \frac{m^2 \cdot \Theta}{\text{sen}^2 \theta} - l(l+1)\Theta \end{aligned} \quad (3.26)$$

Para obtener la ecuación asociada, solo ha de realizarse el siguiente cambio de variable:

$$x = \cos \theta$$

Para ello debemos establecer la relación de las derivadas:

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{d\Theta}{dx} \cdot \frac{dx}{d\theta}$$

Al aplicar el cambio de variable tendremos que $x = \cos \theta$ y por tanto $\frac{dx}{d\theta} = -\text{sen } \theta$.

Entonces:

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{d\Theta}{dx} \cdot \frac{dx}{d\theta} = -\operatorname{sen} \theta \cdot \frac{d\Theta}{dx}$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = -\cos \theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2 \theta \cdot \frac{d^2\Theta}{dx^2} = (1 - x^2) \cdot \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} - x \frac{d\Theta}{dx}$$

Aplicamos esto a nuestra ecuación a la que antes vamos a aplicar la regla de la cadena al primer término:

$$\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \cdot \left[\cos \theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2 \theta \cdot \frac{d^2\Theta}{dx^2} \right] = \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta} \frac{d\Theta}{dx} + \frac{\operatorname{sen} \theta}{\operatorname{sen} \theta} \frac{d^2\Theta}{dx^2} \quad (3.27)$$

De modo que:

$$\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{d\Theta}{dx} \right) = \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta} \frac{d\Theta}{dx} + \frac{d^2\Theta}{dx^2} \quad (3.28)$$

Si a esto le aplicamos lo obtenido para $\frac{d\Theta}{dx}$ y $\frac{d^2\Theta}{dx^2}$, nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{d\Theta}{dx} \right) &= \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta} \left(-\operatorname{sen} \theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} \right) + \left(-\cos \theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2 \theta \cdot \frac{d^2\Theta}{dx^2} \right) \\ &= -\frac{\cos \theta \cdot \operatorname{sen} \theta}{\operatorname{sen} \theta} \frac{d\Theta}{dx} - \cos \theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2 \theta \frac{d^2\Theta}{dx^2} = -2 \cos \theta + \operatorname{sen}^2 \theta \frac{d^2\Theta}{dx^2} \end{aligned}$$

Aplicando la identidad trigonométrica fundamental $\operatorname{sen}^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ y nuevamente el cambio de variable $x = \cos \theta$ a ambos sumandos nos queda:

$$\begin{aligned} -2 \cos \theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2 \theta \frac{d^2\Theta}{dx^2} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right] \cdot \Theta &= 0 \\ -2x \frac{d\Theta}{dx} + (1 - x^2) \frac{d^2\Theta}{dx^2} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right] \cdot \Theta &= 0 \end{aligned}$$

Reorganizando términos:

$$(1 - x^2) \frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right] \cdot \Theta = 0 \quad (3.29)$$

Obtenemos así la ecuación angular con una estructura similar a la de la ecuación asociada de Legendre que se puede resolver exactamente igual que la ecuación de Legendre, ya que, en lo que respecta a las soluciones para valores enteros de l , estas dos se relacionan entre sí a través de:

$$P_l^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} \cdot P_l(x), \quad (3.30)$$

donde $P_l(x)$ son los polinomios de Legendre ya obtenidos, y $P_l^{|m|}(x)$ son los llamados polinomios asociados de Legendre, que podemos entonces establecer como solución de la ecuación angular en el ángulo polar (Steiner,2005) tras volver a considerar el cambio $x = \cos \theta$, es decir,

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = \Theta_{l,m}(\cos \theta) \quad (3.31)$$

Si volvemos a la ecuación angular en ángulo azimutal, observamos que existía una constante de normalización que nos aseguraba encontrar al electrón y que debíamos incorporar por tanto a la solución. En este caso sucede lo mismo y por ello se procede a su cálculo de manera análoga al apartado 3.1.2. a excepción de que la ecuación angular para $\Theta(\theta)$ no tiene parte compleja por lo que su conjugada será la misma:

$$c^2 \int_0^\pi \Theta_{l,m}(\cos \theta) \cdot \Theta_{l,m}(\cos \theta)^* d\theta = 1 \quad (3.32)$$

$$c = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \quad (3.33)$$

Quedándonos como solución para la parte angular en el ángulo polar:

$$\Theta_{l,m}(\cos \theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (3.34)$$

La solución para esta parte angular depende tanto de l como de m . Con anterioridad habíamos visto que m era el número cuántico magnético y ahora nos encontramos con l que hace referencia al número cuántico azimutal. Podemos observar que l al tomar valores menores de cero, tendría como solución la raíz de un número negativo

y por tanto, no tendríamos soluciones reales. Lo mismo pasa para los valores de m , si $|m| > l$, tendríamos también como solución la raíz de un número negativo.

Es por ello que los parámetros l y m , se encuentran cuantizados y por tanto los valores a los que se limitan son los siguientes:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

3.3. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN RADIAL

En la ecuación radial encontramos una situación muy similar a la se acaba de estudiar en la ecuación angular respecto del ángulo polar. También nos aparece una ecuación diferencial de orden dos, lineal, de coeficientes variables, además de una ecuación asociada suya. Ahora llevan el nombre de Laguerre, no de Legendre como antes. Es por ello que para su resolución se puede proceder de forma equivalente empleando, esta vez, los polinomios de Laguerre en vez de los de Legendre.

Resumimos sus expresiones en la siguiente Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Resumen de las ecuaciones.

Ecuación radial	$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r + 2Er^2 = l(l+1)$
Ecuación de Laguerre	$xy'' + (1-x)y' + ny = 0$
Ecuación asociada de Laguerre	$f'' + \frac{2}{x}f' \left(\frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} \right) f = 0$

3.3.1. Solución general

La solución para la ecuación asociada de Laguerre vendrá dada al igual que para la asociada de Legendre, por el método de serie de potencias que se transformará en un polinomio para determinados valores de n .

Por consiguiente, obtendremos de manera análoga el polinomio de Laguerre $L_n(x)$:

$$L_n(x) = (-1)^n \left[x^n - \frac{n^2}{1!} x^{n-1} + \frac{n^2(n-1)^2}{2!} x^{n-2} - \dots + (-1)^n \cdot n! \right] \quad (3.35)$$

Cumplen una relación de recurrencia dada por

$$L_{n+1}(x) - (1 + 2n - x)L_n(x) + n^2 L_{n-1}(x) = 0 \quad (3.36)$$

que permite la obtención genérica de los polinomios.

Las funciones asociadas presentan la siguiente estructura:

$$f_{n,l}(x) = e^{-x/2} x^l L_{n+1}^{2l+1}(x)$$

Además, la relación entre los polinomios de Laguerre y los polinomios asociados de Laguerre $L_n^m(x)$ se puede expresar como:

$$L_n^m(x) = \frac{d^m}{dx^m} L_n(x) \quad (3.37)$$

3.3.2 Solución específica

Como ya mencionamos anteriormente, nos encontramos ante una ecuación ordinaria diferencial de coeficientes variables:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r + 2Er^2 = l(l+1). \quad (3.38)$$

Para poder llegar a su solución, primero hemos de realizar una serie de transformaciones que nos permitan asemejarla con la ecuación asociada de Laguerre cuya estructura es la siguiente:

$$f'' + \frac{2}{x}f' \left(\frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} \right) f = 0. \quad (3.39)$$

Inicialmente multiplicamos la ecuación radial por $\frac{1}{r^2}$ y la reorganizaremos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) &= [l(l+1) - 2r - 2Er^2] \cdot R \cdot \frac{1}{r^2}, \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) &= \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + 2E \right] \cdot R. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Ahora bien, al igual que para la parte angular se definió un intervalo, la parte radial también se encuentra definida en otro. En este caso, al ser la componente que representa la distancia de separación entre el núcleo y el electrón, se define entre 0 (el núcleo tomado como origen) e infinito (distancia a la que se haya el electrón).

Tomando en consideración que la función radial tenderá a ser nula para valores del radio que tiendan a infinito, esto traerá consigo que la energía de dichos estados sea negativa. En definitiva, la tendencia de r a infinito conlleva que el electrón se encuentre tan alejado del núcleo que el cero de energía se dé a esa distancia infinita. Tomaremos esta circunstancia como condición para la resolución de nuestra ecuación donde la energía será inferior a cero ya que de lo contrario estaríamos hablando de estados de colisión donde el electrón no se encuentra ligado al núcleo y eso nos derivaría en soluciones aproximadas, pero no exactas.

De ese modo, tomamos

$$\alpha^2 = -2E \quad n = \frac{1}{\alpha}$$

y una nueva variable

$$P = 2\alpha r.$$

Aplicando la regla de la cadena:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dr} &= 2\alpha \\ \frac{dR}{dr} &= \frac{dR}{dP} \cdot \frac{dP}{dr} = 2\alpha \frac{dR}{dP} \\ \frac{d^2R}{dr^2} &= 4\alpha^2 \frac{d^2R}{dP^2} \end{aligned}$$

y sustituyendo $\frac{dR}{dr}$ y $\frac{d^2R}{dr^2}$:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{2}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \cdot R = 0$$

Regla de la cadena:

$$\frac{1}{r^2} \left(2r \frac{dR}{dr} + r^2 \frac{d^2R}{dr^2} \right) + \left(\frac{2}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \cdot R = 0$$

Sustitución:

$$\frac{1}{r^2} \left(2r2\alpha \frac{dR}{dP} + r^2 4\alpha^2 \frac{d^2R}{dP^2} \right) + \left(\frac{2}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \cdot R = 0$$

Simplificando:

$$\frac{1}{r} 4\alpha \left(\frac{dR}{dP} + r\alpha \frac{d^2R}{dP^2} \right) + \left(\frac{2}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \cdot R = 0$$

Sustituimos $\alpha^2 = -2E$ y $n = \frac{1}{\alpha}$ en el segundo sumando:

$$\frac{1}{r} 4\alpha \left(\frac{dR}{dP} + r\alpha \frac{d^2R}{dP^2} \right) + \left(\frac{2 \cdot n \cdot \alpha}{r} + 2 \left(-\frac{\alpha^2}{2} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \cdot R = 0$$

Simplificamos y sustituimos $r = \frac{2\alpha}{P}$ en el segundo sumando también:

$$\frac{1}{r} 4\alpha \left(\frac{dR}{dP} + r\alpha \frac{d^2R}{dP^2} \right) + \left(\frac{2 \cdot n \cdot \alpha}{\frac{2\alpha}{P}} + (-\alpha^2) - \frac{l(l+1)}{\left(\frac{2\alpha}{P}\right)^2} \right) \cdot R = 0$$

Simplificando:

$$\frac{1}{r} 4\alpha \left(\frac{dR}{dP} + r\alpha \frac{d^2R}{dP^2} \right) + \left(\frac{4 \cdot n \cdot \alpha^2}{P} - \alpha^2 - \frac{4\alpha^2 \cdot l(l+1)}{P^2} \right) \cdot R = 0$$

$$\frac{1}{r} 4\alpha \left(\frac{dR}{dP} + r\alpha \frac{d^2R}{dP^2} \right) + 4\alpha^2 \left(\frac{n}{P} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{P^2} \right) \cdot R = 0$$

Sacando como factor común de ambos sumandos 4α :

$$4\alpha \left[\frac{1}{r} \left(\frac{dR}{dP} + r\alpha \frac{d^2R}{dP^2} \right) + \alpha \left(\frac{n}{P} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{P^2} \right) \cdot R \right] = 0$$

Sabiendo que $P = 2\alpha r$, podemos sustituir alfa de modo que $\alpha = \frac{P}{2r}$:

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

Simplificando:

$$\frac{2P}{r^2} \frac{dR}{dP} + \frac{P^2}{r} \frac{d^2R}{dP^2} + \frac{P^2}{r^2} \left(\frac{n}{P} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{P^2} \right) \cdot R = 0$$

Como en casi todos los términos se repite $\frac{P^2}{r^2}$, podemos sacarlo como factor común:

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

Como $P = 2\alpha r$, podemos establecer la siguiente equivalencia $\frac{P^2}{r^2} = 4\alpha^2$. De modo que la ecuación nos queda como:

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

Llegados a este punto, como $4\alpha^2$ no se puede igualar a cero, nos quedará que:

$$\frac{2}{P} \frac{dR}{dP} + \frac{d^2R}{dP^2} + \left(\frac{n}{P} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{P^2} \right) \cdot R = 0$$

Reorganizando términos:

$$\frac{d^2R}{dP^2} + \frac{2}{P} \frac{dR}{dP} + \left(-\frac{l(l+1)}{P^2} + \frac{n}{P} - \frac{1}{4} \right) \cdot R = 0 \quad (4.41)$$

Si comparamos con la ecuación asociada de Laguerre, podemos advertir que presentan la misma estructura. Para su resolución, se emplea el mismo modo operativo que en el apartado 3.2 es decir, el método de serie de potencias.

Tras esto, tal y como se ha mencionado en el apartado 3.3.1, la solución para la ecuación radial vendrá dada por los polinomios de la ecuación asociada de Laguerre:

$$f_{n,l}(x) = e^{-x/2} x^l L_{n+1}^{2l+1}(x)$$

Siendo f nuestra función radial R y nuestra incógnita $x = P(r)$. De modo que reajustando la solución:

$$R_{n,l}(P) = e^{-P/2} P^l L_{n+1}^{2l+1}(P) \quad (3.42)$$

Nuevamente, para que la solución sea correcta debemos normalizarla como hemos hecho con las dos funciones de la parte angular de la ecuación de Schrödinger. Para no ser reiterativos, siguiendo el mismo procedimiento anterior, obtenemos nuestra constante de normalización:

$$c = \left\{ \left(\frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} \right\}^{1/2} \quad (3.43)$$

De manera que la solución para la ecuación radial r queda como:

$$R_{n,l}(P) = \left\{ \left(\frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} \right\}^{1/2} \cdot e^{-P/2} \cdot P^l \cdot L_{n+1}^{2l+1}(P) \quad (3.44)$$

Dicha solución al igual que en los apartados anteriores depende de unos parámetros determinados. En este caso de l y n , conocido este último como el número cuántico principal. Los valores permitidos para estos números cuánticos son

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Resaltamos para concluir que las funciones anteriores forman un sistema ortonormal, en el sentido de que si tomamos dos valores de n , digamos n y n' , se cumple siempre que

$$\int_0^{\infty} R_{n,l}(r) \cdot R_{n',l}(\phi) \cdot r^2 dr = 0 \quad \text{si } n \neq n'$$

y

$$\int_0^{\infty} R_{n,l}(r) \cdot R_{n',l}(\phi) \cdot r^2 dr = 1 \quad \text{si } n = n'.$$

.

4. INTERPRETACIÓN DE LOS ORBITALES

En este capítulo se pone en valor el uso software de cálculo simbólico y de diseño gráfico para profundizar en el estudio de las soluciones de la ecuación de Schrödinger tratada en los capítulos anteriores. En particular, se ha trabajado con Mathematica, el programa informático cuyo manejo inicial se aprende en la asignatura Matemáticas de primer curso del Grado en Química, y que ahora, como enseguida se pone de manifiesto, hemos tenido que completar, primero para escribir las soluciones de la ecuación, luego para mostrar algunas representaciones suyas, y finalmente para ilustrar su interpretación probabilística.

Por comodidad, rescatamos ahora las funciones de onda que se obtuvieron, con indicación clara de los números cuánticos que portan (principal, azimutal y magnético), y de las partes radiales y partes angulares (los armónicos esféricos) que las conforman:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

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

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

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

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot e^{-im\phi}$$

Ya se indicó que las expresiones L_{n+l}^{2l+1} y $P_l^{|m|}$ que aparecen en las componentes radial y angular hacen referencia a funciones generalizadas de Laguerre y Legendre respectivamente.

4.1. CÁLCULO DE ORBITALES

El hecho de que Mathematica tenga implementados comandos asociados a las funciones generalizadas que se acaban de mencionar, **LaguerreL[...]** y **LegendreP[...]**, facilita los cálculos de funciones de onda. Mostramos en forma de tabla las primeras funciones radiales obtenidas con nuestro software (Tabla 4.1, Tabla 4.2, Tabla 4.3).

Tabla 4.1. Función radial 1s.

n	l	Nombre	$R_{n,l}(r)$
1	0	1s	$2e^{-\frac{r}{a_0}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$

Tabla 4.2. Funciones radiales 2s y 2p.

n	l	nombre	$R_{n,l}(r)$
2	0	2s	$\frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}(4 - \frac{2r}{a_0})}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$
2	1	2p	$\frac{e^{-\frac{r}{2a_0}} r}{2\sqrt{6}a_0} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$

Tabla 4.3. Funciones radiales 3s, 3p y 3d.

n	l	nombre	$R_{n,l}(r)$
3	0	3s	$\frac{2e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (2r^2 + 9a_0(-2r + 3a_0))}{81\sqrt{3}a_0^2}$
3	1	3p	$\frac{2\sqrt{\frac{2}{3}} e^{-\frac{r}{3a_0}} r \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (-r + 6a_0)}{81a_0^2}$
3	2	3d	$\frac{2\sqrt{\frac{2}{15}} e^{-\frac{r}{3a_0}} r^2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}}}{81a_0^2}$

Respecto a los armónicos esféricos, es preciso mencionar que, salvo cuando $m = 0$, resultan ser funciones complejas, y por ello suelen reemplazarse por las siguientes combinaciones lineales:

$$\frac{Y_{l,m}(\theta, \phi) + Y_{l,-m}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}, \quad \frac{Y_{l,m}(\theta, \phi) - Y_{l,-m}(\theta, \phi)}{i\sqrt{2}}, \quad m > 0.$$

Mostramos también los primeros en tablas, con indicación de los nombres con los que usualmente se designan (Tabla 4.4, Tabla 4.5, Tabla 4.6).

Tabla 4.4. Armónicos esféricos $Y_{0,0}$.

l	m	nombre	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{0,0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

Tabla 4.5. Armónicos esféricos $Y_{1,0}$, $Y_{1,x}$ y $Y_{1,y}$.

l	m	nombre	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
1	0	$Y_{1,0}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$
1	± 1	$Y_{1,x}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$
		$Y_{1,y}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$

Tabla 4.6. Armónicos esféricos Y_{2,z^2} , $Y_{2,xz}$, $Y_{2,yz}$, Y_{2,x^2-y^2} y $Y_{2,xy}$.

l	m	nombre	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
2	0	Y_{2,z^2}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(-1 + 3(\cos \theta)^2)$
2	± 1	$Y_{2,xz}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin \theta \cos \theta \cos \phi$
		$Y_{2,yz}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin \theta \cos \theta \sin \phi$
2	± 2	Y_{2,x^2-y^2}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\cos(2\phi)(\sin \theta)^2$
		$Y_{2,xy}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}(\sin \theta)^2\sin(2\phi)$

4.2. LA FORMA DE LOS ORBITALES

Es momento de hacerse una idea gráfica de los orbitales. Como dependen de tres variables, no es posible generar una representación de ellas como tales funciones. Necesariamente hay que recurrir a estrategias de simplificación, y a este respecto lo más primario consiste en representar por separado la parte radial y los armónicos esféricos.

Lo primero no da problemas, y Mathematica, con su comando **Plot**, facilita mucho la tarea. Mostramos los resultados para las seis funciones de la tabla de arriba en la Figura 4.1. A la izquierda para $n = 0$, en el centro para $n = 1$, y a la derecha para $n = 2$. En azul $l = 0$, en naranja $l = 1$, y en verde $l = 2$. Los valores en las abscisas se corresponden con número de radios de Bohr.

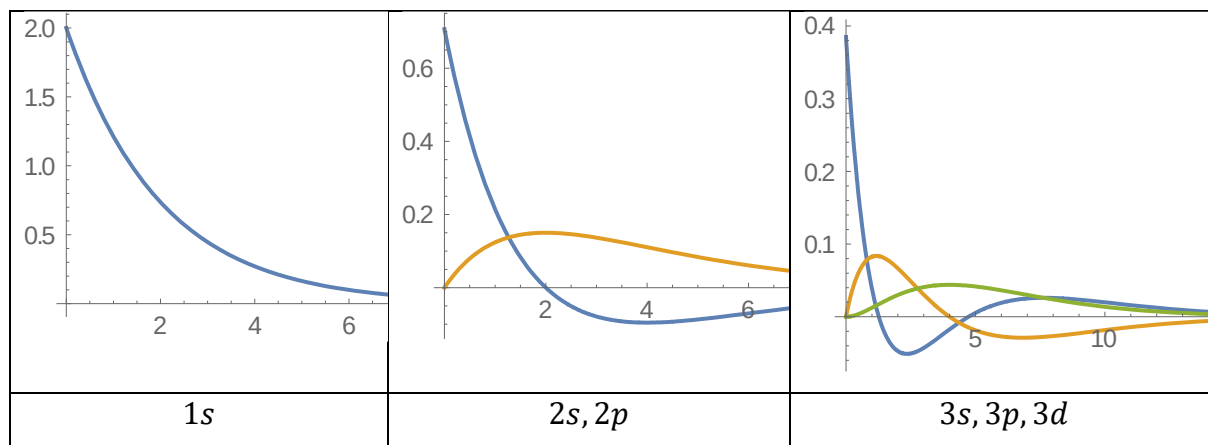


Figura 4.1. Gráficas radiales.

Para representar los orbitales, habría que dar valores a los ángulos θ y ϕ , y representar en la tercera coordenada r el valor $Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Como r solo toma valores positivos solo podemos representar la ecuación $|Y_{l,m}(\theta, \phi)| = r$, y eso es lo que hacemos para los casos mostrados en la tabla anterior. De nuevo Mathematica, ahora con el uso del comando **ParametricPlot3D** es el que hace la tarea por nosotros (Tabla 4.7, Tabla 4.8, Tabla 4.9).

Tabla 4.7. Representación $Y_{0,0}$.

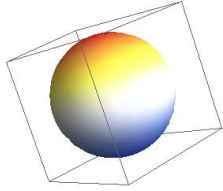
l	m	nombre	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{0,0}$	

Tabla 4.8. Representación $Y_{1,0}$, $Y_{1,x}$ y $Y_{1,y}$.

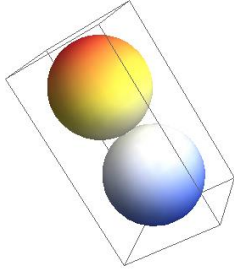
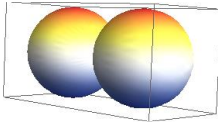
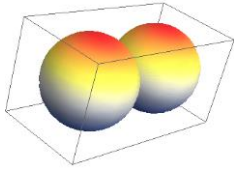
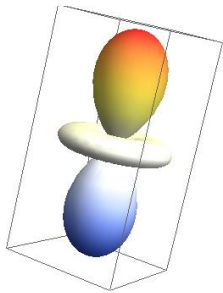
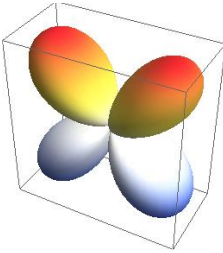
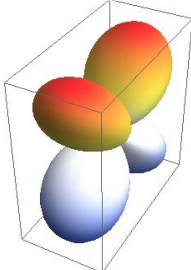
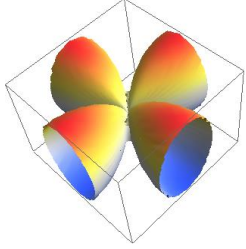
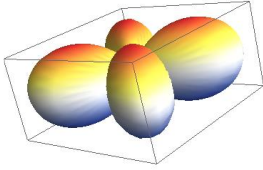
l	m	nombre	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
1	0	$Y_{1,0}$	
1	± 1	$Y_{1,x}$	
		$Y_{1,y}$	

Tabla 4.9. Representación Y_{2,z^2} , $Y_{2,xz}$, $Y_{2,yz}$, Y_{2,x^2-y^2} y $Y_{2,xy}$.

l	m	nombre	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
2	0	Y_{2,z^2}	
2	± 1	$Y_{2,xz}$	
		$Y_{2,yz}$	
2	± 2	Y_{2,x^2-y^2}	
		$Y_{2,xy}$	

4.3. INTERPRETACION PROBABILÍSTICA DE LOS ORBITALES

Nuestro interés se centra ahora en considerar el cuadrado del módulo de la función de onda, ya que se trata de la función de densidad que tras ser integrada en una región del espacio suministra la probabilidad de que el electrón se encuentre en ella. En concreto, la probabilidad de que el electrón se encuentre en una región determinada S del espacio está dada por la integral triple

$$\iiint_S \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \cdot \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Ahora es un momento adecuado para recuperar las siguientes identidades, resultado de sacar a la luz las propiedades de ortogonalidad de las funciones de onda y de sus componentes:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \cdot \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \phi) \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

$$\int_0^\infty R_{n,l}(r) \cdot R_{n',l'}(r) \cdot r^2 dr = \delta_{n,n'}$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}^*(\theta, \phi) \cdot Y_{l',m'}(\theta, \phi) \cdot \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

Nótese que al tomar $n = n', l = l', m = m'$ nos informan de que la probabilidad de que el electrón esté en ‘algún sitio del espacio’ es 1; se trata pues de un suceso seguro.

Vamos a representar ahora la función de densidad radial (Figura 4.2). Por abreviar, nos limitaremos a los caso particulares en que $n = 3, l = 1$ y $n = 4, l = 1$ es decir a las funciones $R_{3,1}(r) \cdot r^2$ y $R_{4,1}(r) \cdot r^2$. Completamos la información gráfica mostrando además las superficies (sombreadas) cuyas áreas coinciden con la probabilidad de que el electrón se encuentre a una distancia del núcleo menor o igual que el equivalente en metros a 10 radios de Bohr. Aquí las coordenadas angulares no influyen y por eso los cálculos se pueden realizar sólo con la parte radial de las funciones de onda.

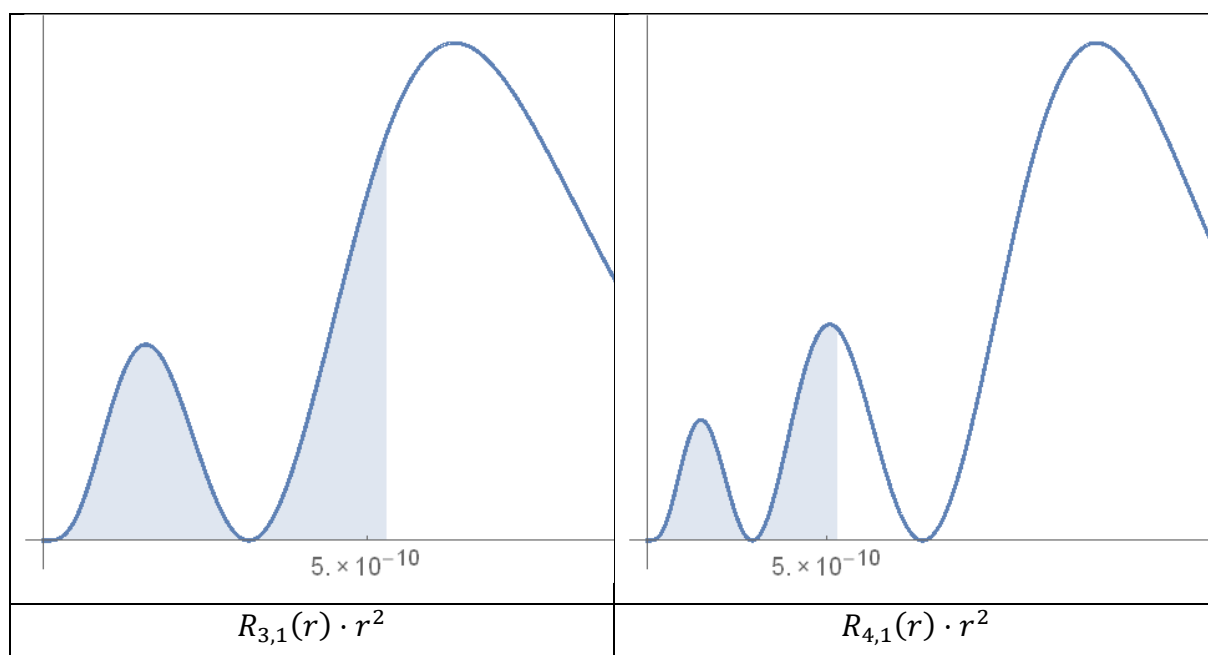


Figura 4.2. Representación de las funciones de densidad radial $R_{3,1}(r) \cdot r^2$ y $R_{4,1}(r) \cdot r^2$.

Concluimos representando la función de densidad del orbital completo. Como antes, para no extendernos, nos limitaremos a un par de casos: $n = 2, l = 1, m = 0$ y $n = 3, l = 2, m = 1$. Para cada uno de ellos mostramos varias gráficas ilustrativas. Las regiones del espacio o del plano son coloreadas de acuerdo al valor que en ellas toma la función de onda. Usamos el comando **DensityPlot3D[...]** para representar la función de densidad en su conjunto; luego **SliceDensityPlot3D[...]** para visualizar el ‘interior’ de la gráfica anterior, haciendo tres tipos de cortes: $\frac{1}{4}$ de esfera, y planos paralelos a los coordenados; y finalmente, el comando **ContourPlot[...]** para mostrar curvas de nivel tras un corte por el plano $y = 0$. Se indica en cada caso el dominio en el que se hacen las representaciones, en función del radio de Bohr (Tabla 4.10, Tabla 4.11).

Tabla 4.10. Representaciones de la función de densidad del orbital completo para $\psi_{2,1,0}(x,y,z)$, $-6a_0 \leq x \leq 6a_0, -6a_0 \leq y \leq 6a_0, -6a_0 \leq z \leq 6a_0$ en distintos tipos de cortes: $\frac{1}{4}$ de esfera, planos paralelos a los coordenados y curvas de nivel tras un corte por el plano $y = 0$.

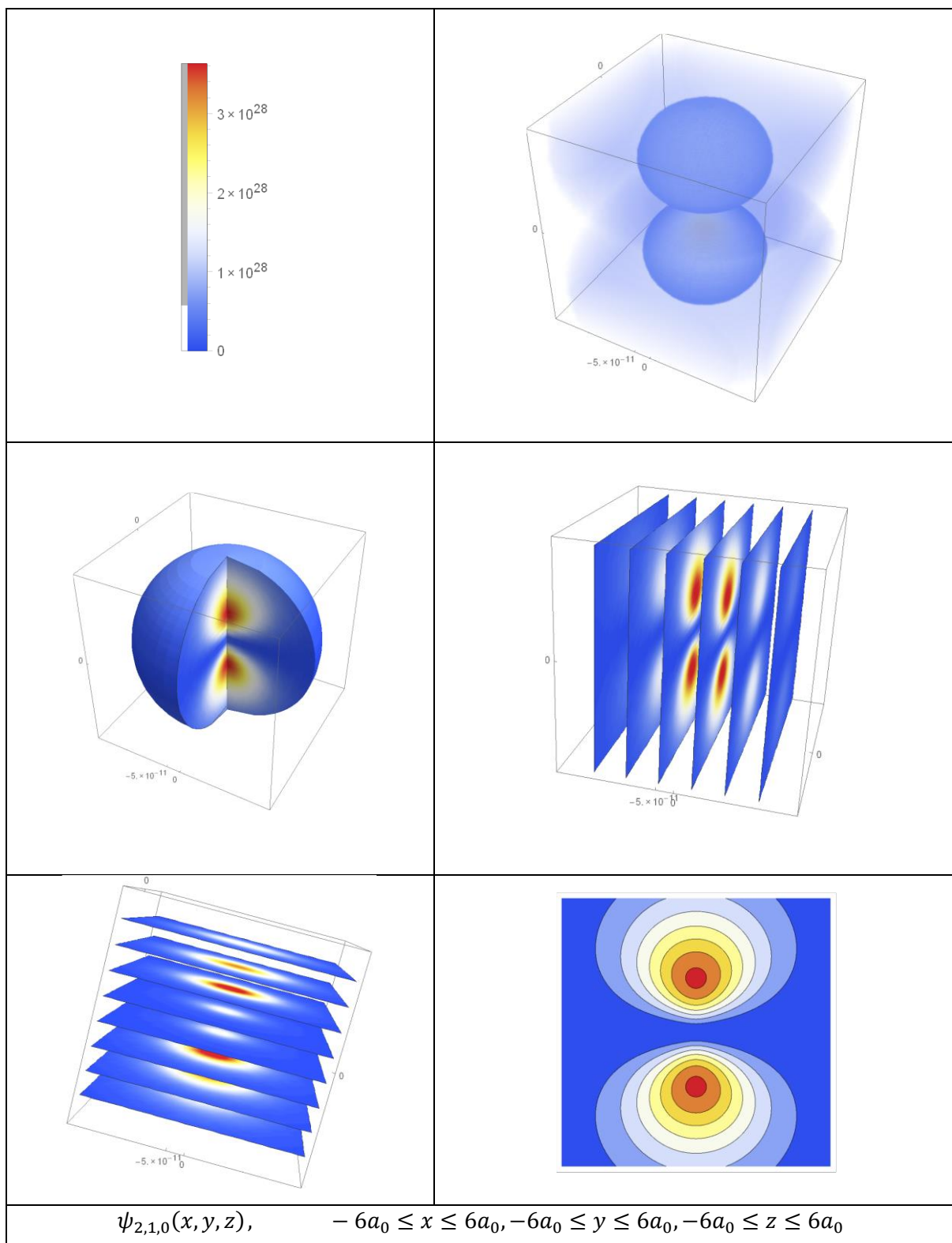
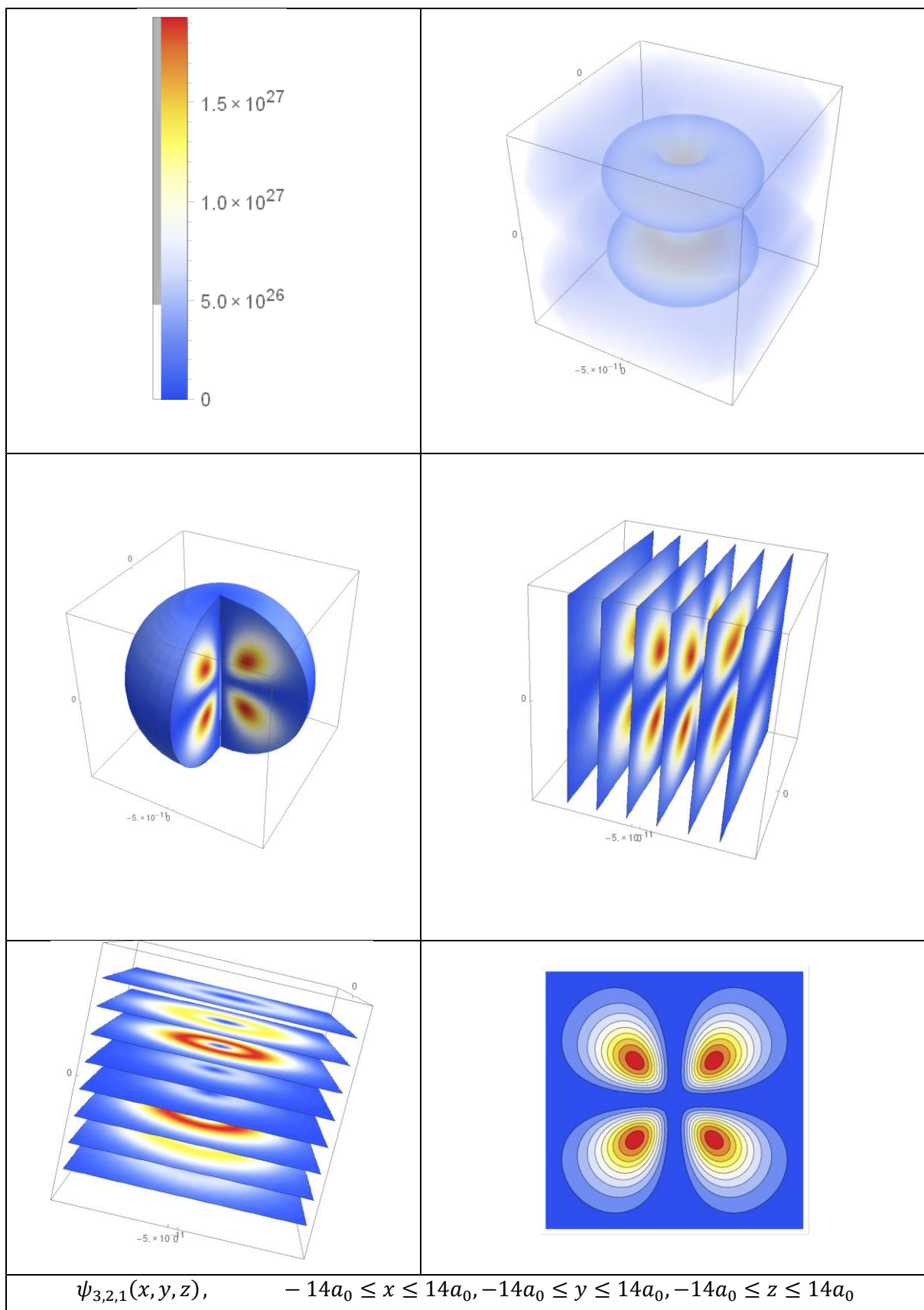


Tabla 4.11. Representaciones de la función de densidad del orbital completo para $\psi_{3,2,1}(x, y, z)$, $-14a_0 \leq x \leq 14a_0, -14a_0 \leq y \leq 14a_0, -14a_0 \leq z \leq 14a_0$ en distintos tipos de cortes: $\frac{1}{4}$ de esfera, planos paralelos a los coordenados y curvas de nivel tras un corte por el plano $y = 0$.



5. CONCLUSIÓN

Se ha alcanzado con éxito el objetivo principal de este trabajo que perseguía poner de relieve las matemáticas para la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Se ha demostrado, además, la importancia de estas para poder explicar las ciencias. La resolución de dicha ecuación, a pesar de que a lo largo del grado se manejan con soltura sus soluciones, no llega a verse en profundidad y acaba derivando en que aspectos tan necesarios como son los orbitales atómicos o los números cuánticos que los rigen, se aprendan de memoria sin llegar a comprender su origen. Es por ello que este trabajo se ha centrado en la resolución matemática para el átomo de hidrógeno, permitiendo así tener la suficiente base matemática para comprender el origen de lo ya mencionado anteriormente.

6. BIBLIOGRAFÍA

ALCAÑIZ, E.J. (2019): *Resolución ecuación Schrödinger*. Universidad de Alcalá.
http://www3.uah.es/edejesus/ampliaciones/EQEM/Resolucion_Schrodinger.htm

BEREZIN, F.A., SHUBIN, M.A. (1991): *The Schrödinger equation (1ª Edición)*, Springer science+business media, B.V.

BOMBAL, F. (1999): *Los modelos matemáticos de la mecánica cuántica*. Universidad Complutense de Madrid.
<https://eprints.ucm.es/id/eprint/20072/1/bombal73.pdf>

EISBERG, R., RESNICK, R. (1985): "Schrödinger's theory of quantum mechanics", en D.O. Caldwell y J.R. Christmar (eds.): *Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*, California, John Wiley & Sons, pp. 128-165.

GOTTFRIED, K. (1989): "Wave Mechanics", en Julian S. (eds.): *Quantum Mechanics Volumen I*, New York, Taylor & Francis Group, pp.16-54.

HANS, A.B., ROMAN, J. (1997): "Semiclassical theory of radiation", en David P. (eds.): *Intermediate Quantum Mechanics*, Illinois, Westview Press, pp. 193-195.

HERNÁNDEZ TRUJILLO, J. (2019): *Mecánica cuántica*. Universidad Nacional Autónoma de México. <http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/mcnotas.pdf>

LEBLOND, L., MARC, J., BALIBAR, F. (1990): *Quantics-rudiments of quantum physics (1ª Edición)*, Elsevier Science Ltd.

JAMMER, M. (1989): "Early Applications of Quantum Conceptions to Line Spectra", en G. Holton, Katherine R.S., Stephen G.B., Spencer R.W. y John A.W. (eds.): *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, United States of America, The American Institute of Physics, pp.70-90.

LEVINE, I.N. (2001): *Química Cuántica (5ª Edición)*, Pearson Educación S.A.

MITTEILUNG, Z. (2012): *Quantisierung als Eigenwertproblem*. Annalen der Physik, Vierte Folge. http://jeti.uni-freiburg.de/vorles_Theo_IV/schroedinger_II.pdf

OLLER, J.A. (2019): *Mecánica cuántica*. Universidad de Murcia. <https://www.um.es/oller/docencia/mecanica.pdf>

PETTRUCI, R.H., HERRING, F.G., MADURA, J.D., BISSONNETTE, C. (2011): “Los átomos y la teoría atómica”, en Juan A. R.R. (eds.): *Química General*, España, Pearson Education S.A., pp. 35-42.

FEYNMAN, R.P., LEIGHTON, M., ROBERT, B., SANDS M. (1964): *The Feynman lectures on physics (2ª Edición)*, Addison-Wesley Publishing Company.

RODRÍGUEZ, S. (2017): *Física y matemática de la ecuación de Schrödinger*. Universidad Autónoma de Madrid. http://matematicas.uam.es/~fernando.chamizo/supervision/TFG/past/memoirs/TFG_silvia_rodriguez.pdf

STEINER, E. (2005): *Matemáticas para las Ciencias Aplicadas (1ª Edición)*, Reverté, S.A., University of Exeter.

KVASNIKOV, I.A. (2011): *Schrödinger equation*. The European Mathematical Society, Encyclopedia of Mathematics. https://encyclopediaofmath.org/index.php?title=Schr%C3%B6dinger_equation&oldid=14193

TÉLLEZ, A.M. (2014): *El modelo atómico planetario de Bohr II*. La mecánica cuántica blog. <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/el-modelo-atómico-planetario-de-bohr-ii.html>

TÉLLEZ, A.M. (2015): *La ecuación de Schrödinger*. La mecánica cuántica blog. <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-ecuacion-de-schrodinger.html?m=1>

ENGEL, T., REID, P. (2006): “La ecuación de Schrödinger”, en Alberto R.R., José Z.R., Adolfo B.P. (eds.): *Química General: principios y aplicaciones modernas*, España, Pearson Educación S.A., pp. 289-306.

TREJO, M. (2020): The math behind Schrödinger Equation: The wave-particle duality and the heat equation. Toward data science.
<https://towardsdatascience.com/the-math-behind-schr%C3%B6dinger-equation-the-wave-particle-duality-and-the-heat-equation-d5837bf4b13f>

TREJO, M. (2020): *Una interpretación matemática de la ecuación de Schrödinger*. Tesis Doctoral Universidad Privada de México, ITAM.