

Teoría cuántica: Átomos hidrogenoides.

Ecuación de Schrödinger.

Orbitales y espectros atómicos.

Energías, capas y subcapas.

Átomos hidrogenoides

Los átomos hidrogenoides son átomos o iones monoeléctricos de número atómico Z .

Ejemplos: H, He⁺, Li²⁺, O⁷⁺, U⁹¹⁺.

La ecuación de Schrödinger de los átomos hidrogenoides se puede resolver en forma exacta. El análisis de este tipo de especies atómicas permite establecer conceptos que pueden usarse para describir las estructuras de átomos multi-eletrónicos y también las estructuras de las moléculas.

Como vimos al inicio de este curso, las observaciones espectroscópicas muestran que los átomos solo emiten y absorben radiación electromagnética de determinados números de onda. En otras palabras, para los átomos solo están permitidos ciertos estados de energía.

La energía potencial coulombica de un electrón en un átomo hidrogenoide de número atómico Z (y carga nuclear Ze) es:

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

donde r es la distancia del electrón al núcleo y ϵ_0 la permitividad del vacío.

El hamiltoniano correspondiente es:

$$\hat{H} = \hat{K}_{\text{electrón}} + \hat{K}_{\text{núcleo}} + V$$
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Átomos hidrogenoides

$$\text{Ecuación de Schrödinger: } \widehat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E\Psi$$

$$\text{Que también puede escribirse como: } -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad \mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$$

donde la derivada se toma respecto a las coordenadas del electrón referidas al núcleo.

Como la $m_N \gg m_e$, la masa reducida es similar a la del electrón y (a no ser que se requieran cálculos muy precisos) se suele usar la aproximación: $\mu \approx m_e$.

Además, como la energía potencial tiene simetría central (independiente del ángulo), se puede realizar una separación de variables en un componente radial y otro angular: $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$

La ecuación de Schrödinger se puede separar entonces en dos ecuaciones a resolver, una para R y otra para Y :

$$\begin{aligned} \Lambda^2 Y(\theta, \varphi) &= -l(l+1) Y(\theta, \varphi) & u &= rR \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{ef} u &= Eu & \text{donde: } V_{ef} &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \end{aligned}$$

Átomos hidrogenoides

$$\Delta^2 Y(\theta, \varphi) = -l(l+1)Y(\theta, \varphi)$$

Es igual a la ecuación de Schrödinger para una partícula en una esfera y sus soluciones son los armónicos esféricos, que dependen de los números cuánticos l y m_l .

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

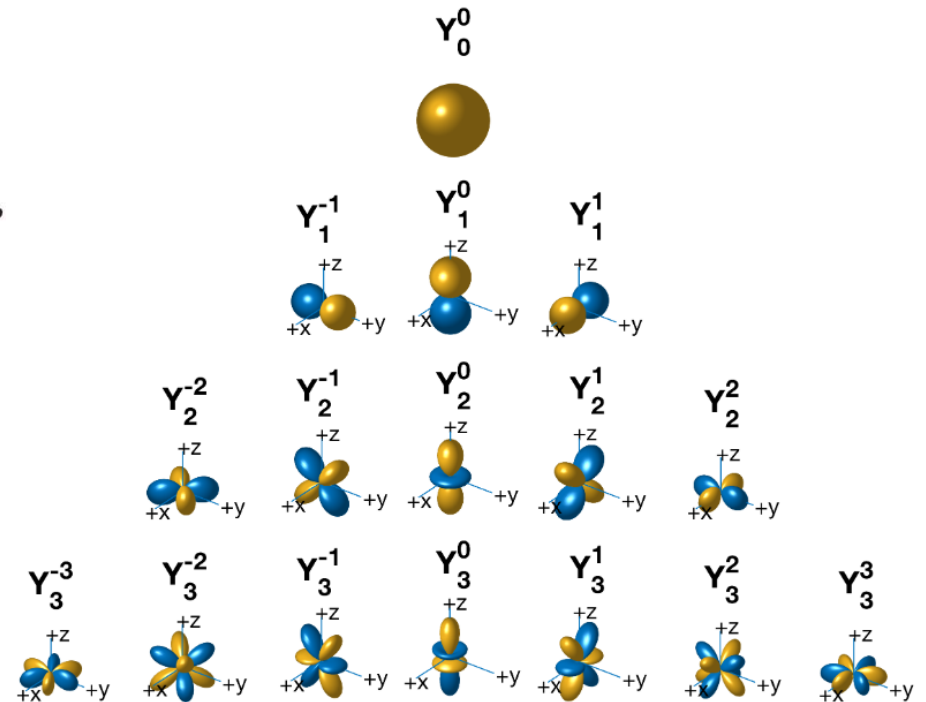
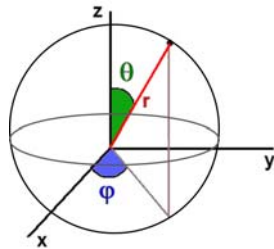
$$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$$



Átomos hidrogenoides

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{ef} u = Eu$$

Se denomina ecuación de onda radial. Describe el movimiento de una partícula de masa μ en una región unidimensional $0 \leq r < \infty$, donde la energía potencial es V_{ef} .

Solución de la ecuación de onda radial:

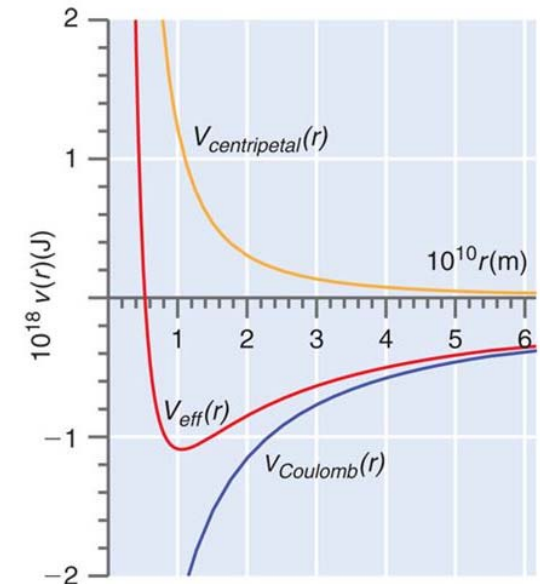
$$V_{ef} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Energía potencial de Coulomb del electrón en el campo del núcleo.

Fuerza centrípeta, que surge del momento angular del electrón alrededor del núcleo.

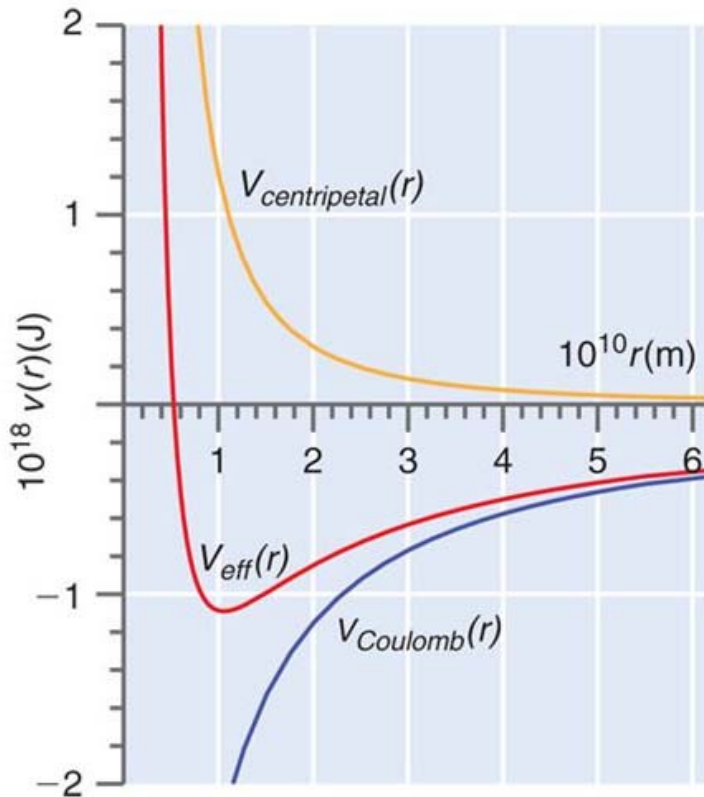
Cuando $l = 0$, el momento angular del electrón es cero y la energía potencial efectiva es puramente coulombica (atractiva).

Cuando $l \neq 0$, el término centrífugo hace una contribución positiva (repulsiva) a la energía potencial efectiva.



Átomos hidrogenoides

$$V_{ef} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$



Cuando $l \neq 0$ y el electrón está cercano al núcleo ($r \rightarrow 0$), el término repulsivo (proporcional a $1/r^2$) domina. O sea, se hace mucho mayor que el componente atractivo (proporcional a $1/r$).

Los valores absolutos de los dos términos son muy diferentes cerca del núcleo. Sin embargo a grandes distancias son similares, aunque predomina el término coulombico.

Entonces para $l = 0$ y $l \neq 0$ el V_{eff} es muy diferente cerca del núcleo y parecido lejos de este.

Las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schrödinger son:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

$$R_{n,l} = N_{n,l} \rho^l L_{n-1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

Para más detalle, ver Apéndice 2

Átomos hidrogenoides

$$R_{n,l} = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

a_0 se conoce como el radio de Bohr y es igual a 52,9 pm. Se llama así porque la misma cantidad aparece en el primer modelo de Bohr del átomo de H, como el radio de la órbita electrónica de menor energía.

$$L_n^k(x) = \frac{x^{-k} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+k})$$

Los polinomios de Laguerre son polinomios ortogonales, que surgen de la solución de:

$$x \frac{d^2 L_n}{dx^2} + (1-x) \frac{dL_n}{dx} + n L_n = 0$$

Cumplen la siguiente relación de recurrencia:

$$L_{n+1}^l(x) = \frac{(2n+1+l-x)L_n^l(x) - (n+l)L_{n-1}^l(x)}{n+1}$$

y satisfacen:

$$x \frac{d^2 L_n^l}{dx^2} + (l+1-x) \frac{dL_n^l}{dx} + n L_n^l = 0$$

Átomos hidrogenoides

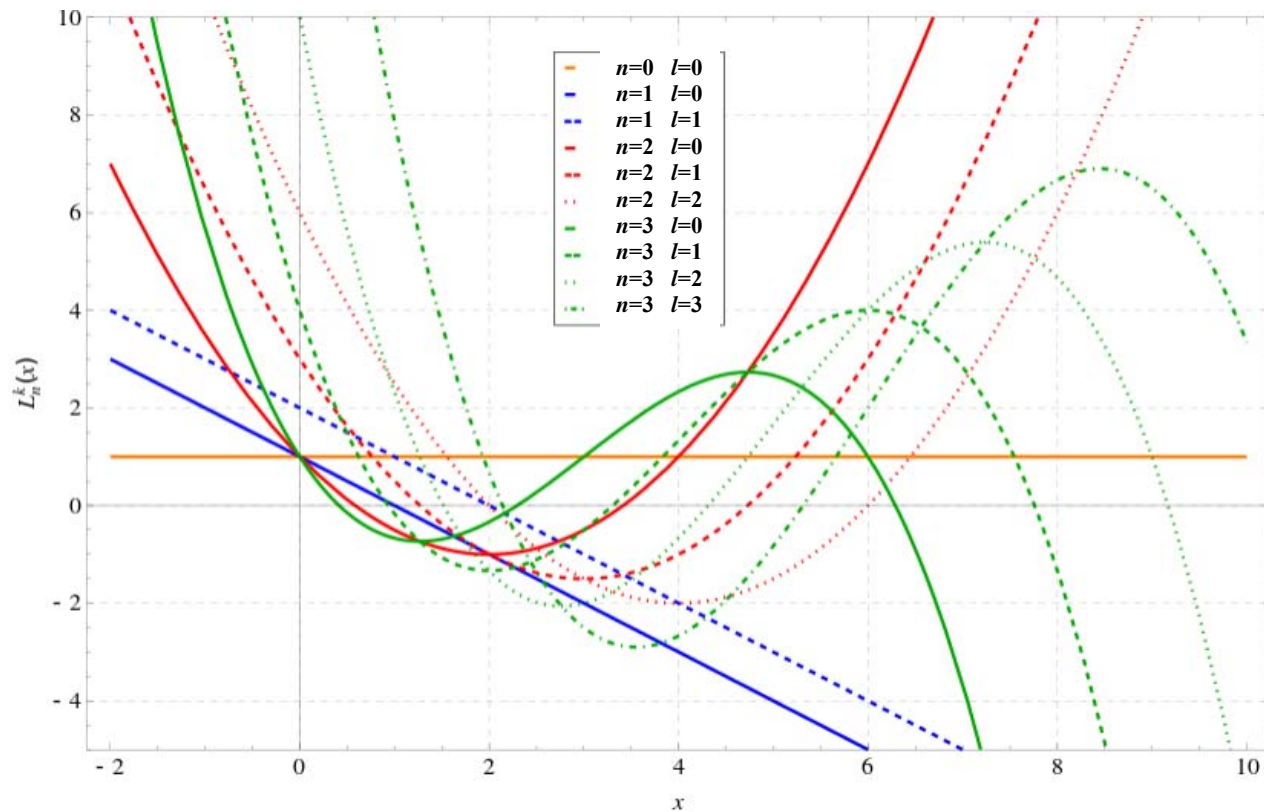
Primeros polinomios de Laguerre:

$$L_0^l(x) = 1$$

$$L_1^l(x) = -x + l + 1$$

$$L_2^l(x) = \frac{x^2}{2} - (l+2)x + \frac{(l+2)(l+1)}{2}$$

$$L_3^l(x) = \frac{-x^3}{6} + \frac{(l+3)x^2}{2} + \frac{(l+3)(l+2)x}{2} + \frac{(l+3)(l+2)(l+1)}{6}$$



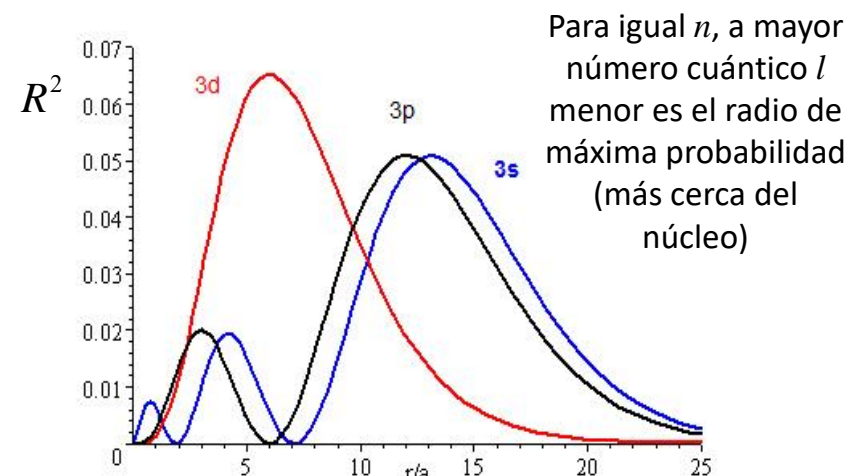
Átomos hidrogenoides

Primeras funciones de onda radiales:

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{\sqrt{243}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{\sqrt{486}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{\sqrt{2430}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$$\rho = \frac{2Zr}{na} \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

Para núcleos suficientemente pesados, podemos tomar $\mu=m_e$ y $a=a_0$.



Átomos hidrogenoides

Primeras funciones de onda radiales:

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{\sqrt{243}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{\sqrt{486}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{\sqrt{2430}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

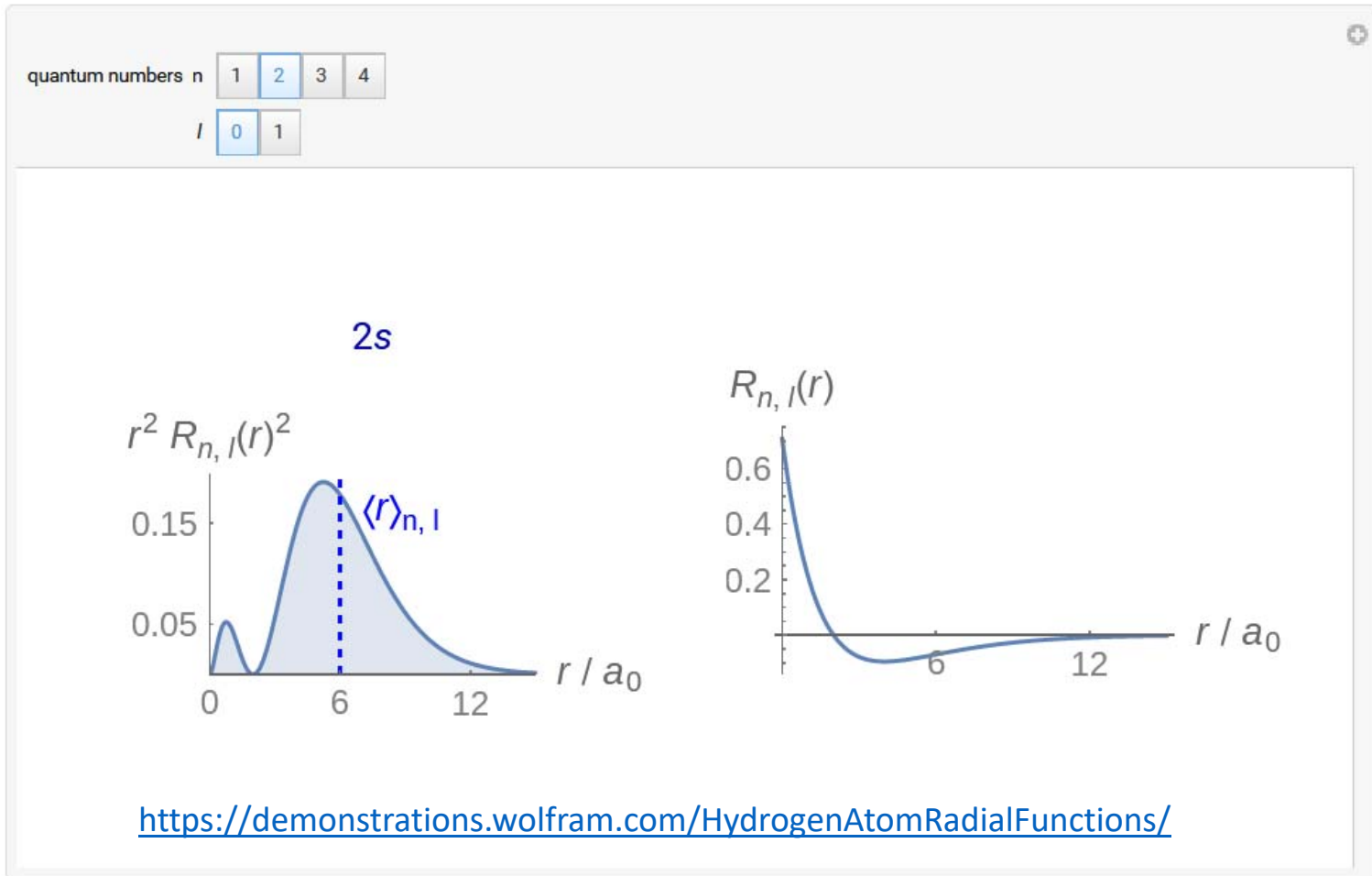
Características:

1. El factor exponencial asegura que la función de onda se acerca a cero lejos del núcleo.
2. El factor ρ^l asegura que (para $l > 0$) la función de onda se anula en el núcleo.
3. El polinomio de Laguerre es una función que oscila entre valores positivos y negativos, explica la presencia de nodos radiales.

$$\rho = \frac{2Zr}{na} \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

Para núcleos suficientemente pesados, podemos tomar $\mu = m_e$ y $a = a_0$.

Átomos hidrogenoides



Átomos hidrogenoides

Ejemplo 10.1 Cálculo de la densidad de probabilidad

Para calcular la densidad de probabilidad en el núcleo para un electrón con $n = 1$, $l = 0$, y $m_l = 0$, evaluamos ψ para $r = 0$:

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{1,0}(0) Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

Por lo tanto, la densidad de probabilidad es

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi)^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

que toma el valor $2,15 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ para $Z = 1$.

Ejercicio 1:

Evalué la densidad de probabilidad en el núcleo para un electrón con $n=2$, $l=0$, $m_l=0$.

Orbitales atómicos

Un orbital atómico es una función de onda mono electrónica de un electrón en un átomo, centrada en el núcleo.

Cada orbital atómico hidrogenoide se define mediante tres números cuánticos: n , l y m_l . Cuando se describe a un electrón mediante una de estas funciones de onda, decimos que "ocupa" ese orbital o que el electrón está en estado $|n, l, m_l\rangle$.

Por ejemplo, un electrón descrito por la función de onda $\Psi_{1,0,0}$, está en el estado $|1, 0, 0\rangle$, ocupa el orbital con $n=1$, $l=0$ y $m_l=0$ (orbital 1s).

El número cuántico principal ($n=1, 2, 3, \dots$); determina la energía del electrón: $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$

Los otros dos números cuánticos ($l=0, 1, 2, \dots, n-1$ y $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$), provienen de las soluciones angulares y especifican el momento angular del electrón alrededor del núcleo:

$$\text{Momento angular: } L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad \text{Componente z: } L_z = m_l \hbar$$

Nótese que el valor del número cuántico principal, n , controla el valor máximo de l , y este los de m_l .

Para definir completamente el estado de un electrón de un átomo hidrogenoide necesitamos especificar también su espín, determinado por los números cuánticos s y m_s . Para un electrón s es siempre $\frac{1}{2}$ mientras que m_s puede ser $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Para especificar el estado de un electrón en un átomo hidrogenoide necesitamos cuatro 4 cuánticos: n , l , m_l y m_s .

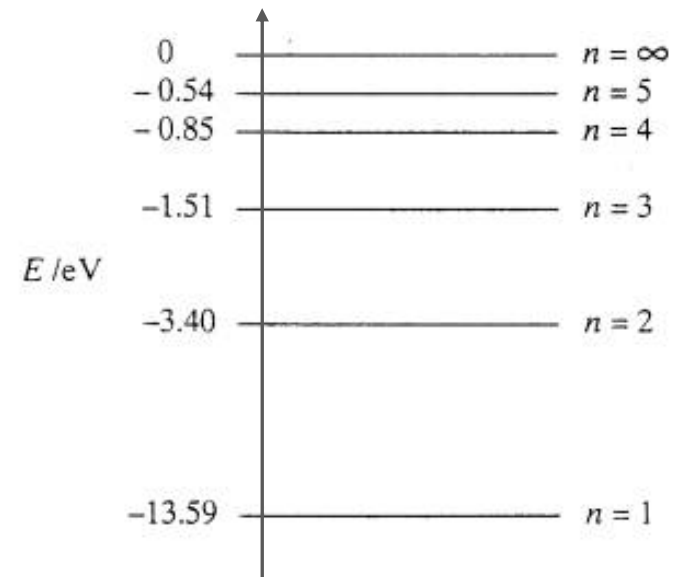
Niveles de energía

Todas las energías son negativas. Corresponden a estados ligados del átomo (la energía del átomo es menor que la del electrón y el núcleo separados a distancia infinita ($E = 0$)).

Las energías y la separación de niveles vecinos son proporcionales a Z^2 , de modo que en el He^+ ($Z = 2$) los niveles están a una distancia 4 veces mayor (y la energía del estado fundamental es 4 veces más baja) que en el H ($Z = 1$).

La ecuación de Schrödinger también tiene soluciones con energía positiva. Estas corresponden a estados no ligados del electrón, los estados a los cuales llega el electrón al ser expulsado del átomo (por una colisión o un fotón de alta energía, por ejemplo).

Las energías del electrón están cuantizadas para los estados ligados, pero no es así para los estados no ligados (estados continuos del átomo).



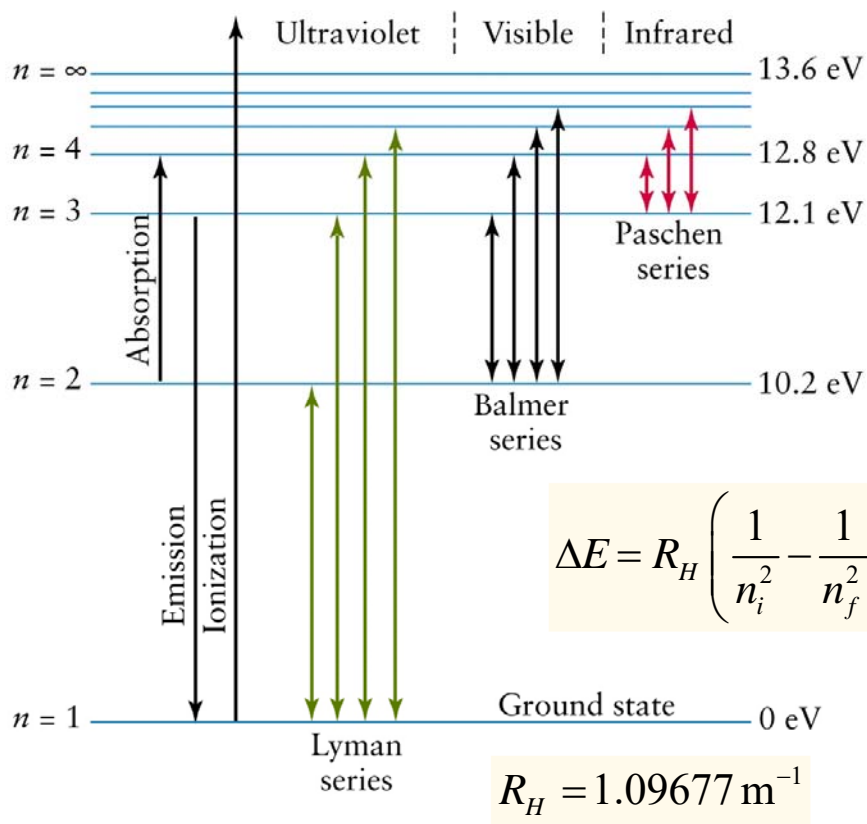
$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

Espectros atómicos

La expresión de la energía obtenida para átomos hidrogenoides:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

Coincide con los resultados espectroscópicos



Podemos obtener la constante de Rydberg para el H (Z=1):

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ y } \mu = m_e$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

$$-R_H \frac{1}{n^2} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Y cambiando a unidades de longitud de onda:

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \implies E_n = -\frac{hc}{n^2} R_H$$

Energías de ionización

La energía de ionización (EI) se define como la energía mínima necesaria para remover un electrón del estado basal de un átomo o molécula.

La ionización implica que el electrón vaya del último nivel de energía ocupado ($n_{inicial} = n_{HOMO}$) a un estado no ligado ($n_{final} = \infty$).

En el caso de los átomos hidrogenoides el estado basal corresponde a $n = 1$.

$$E_n = -\frac{hc}{n^2} R_H \quad \longrightarrow \quad E_1 = -hcR_H$$

$$EI = hcR_H$$

$$EI = 13.6 \text{ eV}$$

Ejemplo desarrollado 10.1 Medición de la energía de ionización por espectroscopia

El espectro de emisión del hidrógeno atómico presenta líneas en 82 259, 97 492, 102 824, 105 292, 106 632 y 107 440 cm^{-1} , que corresponden a transiciones al mismo estado de menor energía. Determine (a) la energía de ionización del estado de menor energía, (b) el valor de la constante de Rydberg.

Método La determinación espectroscópica de las energías de ionización se basa en la determinación del límite de la serie, el número de onda en el cual la serie termina y se hace continua. Si el estado de mayor energía se encuentra en un valor de $-hcR_{\text{H}}/n^2$, cuando el átomo hace una transición a E_{inferior} , se emite un fotón de número de onda

$$\tilde{\nu} = -\frac{R_{\text{H}}}{n^2} - \frac{E_{\text{inferior}}}{hc}$$

Sin embargo, dado que $I = -E_{\text{inferior}}$,

$$\tilde{\nu} = \frac{I}{hc} - \frac{R_{\text{H}}}{n^2}$$

Respuesta Los números de onda se representan en función de $1/n^2$ en la figura 10.6. La ordenada al origen (mínimos cuadrados) se encuentra a 109 679 cm^{-1} , y la energía de ionización es 2,1788 aJ (1312,1 kJ mol^{-1}). En este caso la pendiente tiene igual valor numérico, por lo que $R_{\text{H}} = 109 679 \text{ cm}^{-1}$. Un procedimiento de extrapolación similar se puede utilizar para átomos multielectrónicos (véase Sección 10.5).

Ejercicio 2:

El espectro de emisión del deuterio atómico presenta líneas en 15238, 20571, 23039 y 24380 cm^{-1} , que corresponden a transiciones al mismo estado inferior. Determine: (a) la energía de ionización del estado inferior, (b) la energía de ionización del estado fundamental, (c) la masa del deuterón (expresando la constante de Rydberg en términos de la masa reducida del electrón y del deuterón, y resolviendo para la masa del deuterón).

Capas y subcapas

Todos los orbitales de un determinado valor de n forman una única capa en el átomo.

En un átomo hidrogenoide, todos los orbitales de la misma capa tienen la igual energía.

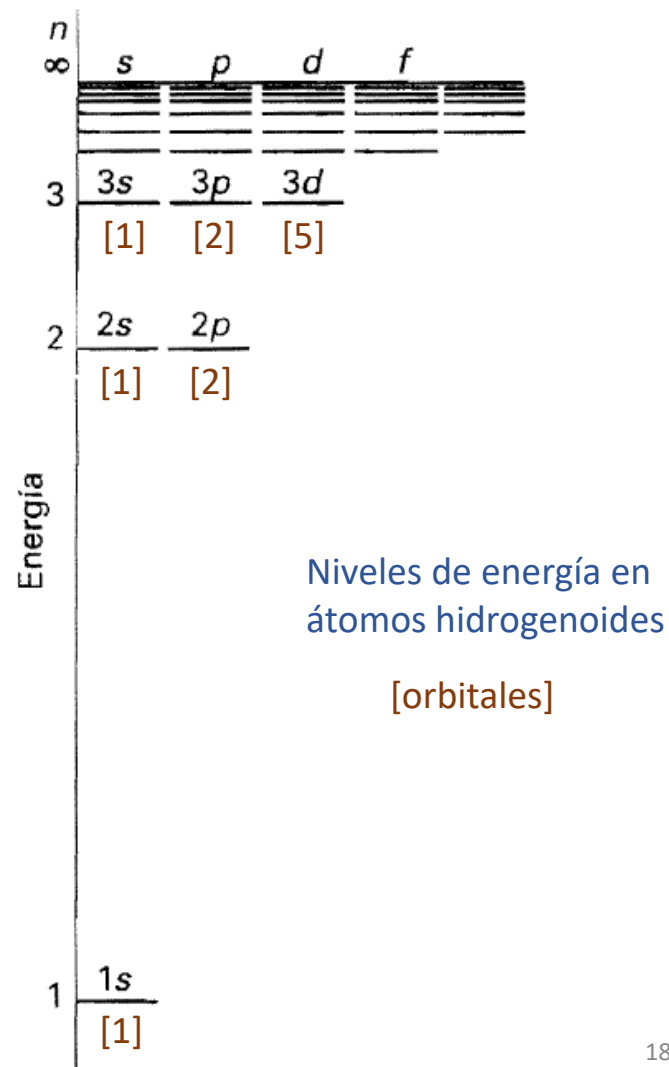
A las capas se les nombra con letras:

$$\begin{array}{cccc}
 n = 1 & 2 & 3 & 4 \\
 K & L & M & N
 \end{array}$$

Los orbitales que tienen igual valor de n pero distintos valores de l forman una subcapa:

Letras con las que se nombran las subcapas:

$$\begin{array}{cccc}
 l = 0 & 1 & 2 & 3 \\
 s & p & d & f
 \end{array}$$



Capas y subcapas

La función de onda para el orbital 1s ($n=1, l=0, m_l=0$) del átomo de H es:

$$\Psi_{1,0,0} = Y_0^0 R_{1,0} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \left[2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{na}} \right]$$

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

Es independiente de los ángulos y tiene el mismo valor en cualquier punto de radio constante (simetría esférica).

La expresión general del radio promedio de un orbital con números cuánticos n y l es:

$$\bar{r}_{n,l} = n^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right] \frac{a_0}{Z}$$

Para los orbitales 1s y 2s del átomo de H: $\bar{r}_{1,0} = \frac{3}{2} a_0$ $\bar{r}_{2,0} = 6 a_0$

El radio de máxima probabilidad cuando $l=n-1$, es: $r_{mp} = n^2 a_0$

Para el orbital 1s: $r_{mp} = a_0$ (radio de Bohr) = 5.29×10^{-11} m.

La expresión general de probabilidad radial es:

$$P(r) = r^2 R^2(r)$$

Ejemplo desarrollado 10.2 Cálculo del radio promedio de un orbital

Utilice los orbitales hidrogenoides para calcular el radio promedio de un orbital 1s.

Método El radio promedio es el valor esperado

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int r |\psi|^2 d\tau$$

Debemos evaluar la integral utilizando las funciones de onda dadas en el cuadro 10.1 y $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$. Las partes angulares de la función de onda están normalizadas, de modo que

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

En el Ejemplo desarrollado 8.7 se da la integral de r requerida.

Respuesta Escribiendo la función de onda en la forma $\psi = RY$, la integral es

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr$$

Para un orbital 1s

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

Por lo tanto

$$\langle r \rangle = \frac{4Z}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

Ejercicio 3:

Evalué el radio promedio (a) de un orbital 3s por integración y (b) de un orbital 3p utilizando la fórmula general

Ejercicio 4:

(a) Teniendo en cuenta que un orbital 2s tiene nodos radiales cuando el factor polinómico es igual a cero, ubique el nodo radial en términos de a_0/Z .
(b) De manera similar, ubique los dos nodos de un orbital 3s.

Ejemplo desarrollado 10.3 Cálculo del radio más probable

Calcule el radio más probable, r^* , en el cual se encontrará un electrón que ocupa un orbital 1s de un átomo hidrogenoide de número atómico Z , y tabule los valores para las especies monoeléctricas desde el H hasta el Ne^{9+} .

Método Hallamos el radio en el cual la función de distribución radial del orbital hidrogenoide 1s tiene el máximo valor resolviendo $dP/dr = 0$. Si existen varios máximos, elegimos el que corresponde a la mayor amplitud (el más externo).

Respuesta La distribución radial de la función está dada por la ec. 10.22. Luego

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0} \right) e^{-2Zr/a_0}$$

Esta función es igual a cero si el término entre paréntesis es igual a cero, lo que ocurre cuando

Luego, para $a_0 = 52,9$ pm, el nodo radial se ubica en

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

	H	He ⁺	Li ²⁺	Be ³⁺	B ⁴⁺	C ⁵⁺	N ⁶⁺	O ⁷⁺	F ⁸⁺	Ne ⁹⁺
r^*/pm	52,9	26,5	17,6	13,2	10,6	8,82	7,56	6,61	5,88	5,29

Nótese cómo el orbital 1s es atraído hacia el núcleo al aumentar la carga nuclear. En el uranio, el radio más probable es de sólo 0,58 pm, casi 100 veces más cercano que en el hidrógeno. (En una escala en la que $r^* = 10$ cm para H, $r^* = 1$ mm para U.) El electrón entonces experimenta fuertes aceleraciones, y son importantes los efectos de relatividad.

Ejercicio 5:

Halle la distancia mas probable de un electrón 2s al núcleo en un átomo hidrogenoide. en términos de a_0/Z .

Capas y subcapas Transiciones espectroscópicas

No todas las transiciones posibles están permitidas debido a que el fotón tiene un momento angular de espín intrínseco $s=1$. El cambio de momento angular del electrón debe compensar la pérdida de momento angular consecuencia de la interacción con el fotón.

Por ejemplo, un electrón s no puede hacer una transición a otro orbital s , pues no habría cambio en el momento angular del electrón para compensar dicha pérdida. Por otra parte un electrón en un orbital d ($l=2$) no puede hacer una transición a un orbital s ($l=0$) pues el fotón no puede llevar momento angular suficiente.

Las reglas de selección para los átomos indican qué transiciones son permitidas (solo las que conservan momento angular cuando se emite o se absorbe un fotón). Para átomos hidrogenoides son:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

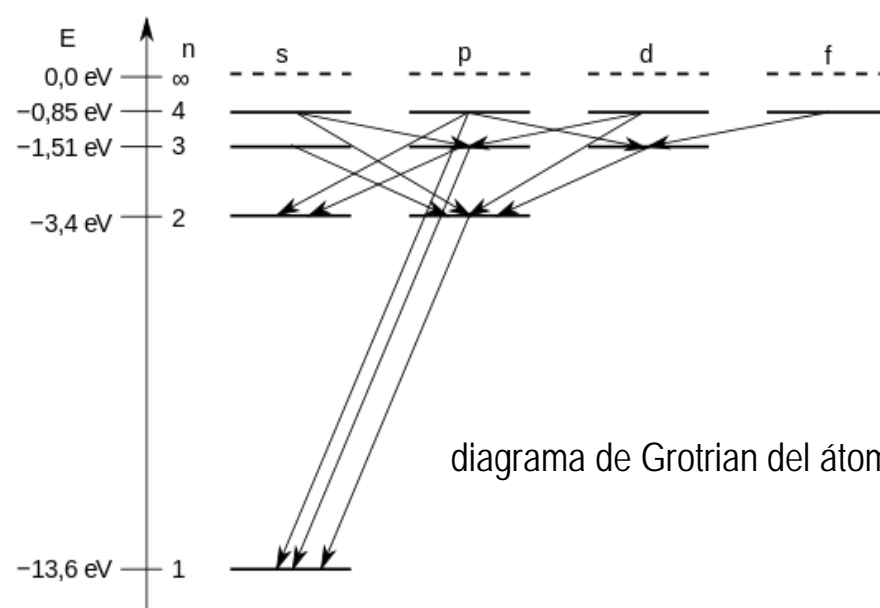


diagrama de Grotrian del átomo de H

Ejemplo 10.2 *Aplicación de las reglas de selección*

Para identificar los orbitales a los que un electrón $4d$ puede hacer transiciones radiativas, debemos averiguar primero el valor de l y luego aplicar la regla de selección para este número cuántico. Dado que $l = 2$, el orbital final debe tener $l = 1$ o 3 . Así, un electrón puede hacer una transición de un orbital $4d$ a cualquier orbital np (sujeto a $\Delta m_l = 0, \pm 1$) y a cualquier orbital nf (sujeto a la misma regla), pero no puede hacer una transición a ningún otro orbital. Es decir que la transición a un orbital ns o a otro orbital nd no está permitida.

Ejercicio 6:

¿A que orbitales puede realizar transiciones radiativas permitidas un electrón $4s$?

Apéndice 2

Los átomos hidrogenoides pueden ser considerados como sistemas formados por dos partículas puntuales que interactúan a través de la atracción coulombica entre sus cargas: el núcleo de masa M , carga $(+e)$ y coordenadas x_1, y_1, z_1 , y el electrón de masa m , carga $(-e)$ y coordenadas x_2, y_2, z_2 . En ausencia de campos externos la energía potencial es:

$$V = \frac{(+Ze)(-e)}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}}$$

donde el denominador es la distancia entre las dos cargas. En estas coordenadas la energía clásica total del sistema es:

$$E_T = \frac{1}{2}M(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{1}{2}m(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) - \frac{Ze^2}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}}$$

Haciendo un cambio de coordenadas análogo al del problema del rotor rígido se tiene que,

$$E_T = \frac{1}{2}(M + m)(\dot{X}_1^2 + \dot{Y}_1^2 + \dot{Z}_1^2) + \frac{1}{2}\mu(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) - \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

donde el primer término representa la energía de traslación de una partícula de masa $(M + m)$ localizada en el centro de masa, μ es la masa reducida:

$$\frac{mM}{m + M}$$

y las coordenadas x, y, z son las coordenadas relativas. Cambiando estas últimas a coordenadas polares, y separando el movimiento de traslación que no está cuantizado, el Hamiltoniano del problema se puede escribir como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(r, \theta, \phi) - \frac{Ze^2}{r} \quad (1)$$

y la ecuación de Schrödinger como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(r, \theta, \phi) - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad (2)$$

donde E es la energía electrónica:

$$E = E_{total} - E_{traslacional}$$

Substituyendo el Laplaciano por su expresión en coordenadas polares, postulando una función de onda separable:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3)$$

y dividiendo ambos miembros de la ec. 2 por $\Psi(r, \theta, \phi)$, ésta se transforma en:

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}\theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2\theta} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = 0$$

Multiplicando por r^2 se obtiene una nueva ecuación en la que solamente los términos primero y último dependen de r , mientras que los demás dependen de los ángulos θ y ϕ . Esta ecuación es separable en:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = \beta \quad (4)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\phi}{d\phi^2} = -\beta \quad (5)$$

donde β es una constante. La ec. 5 es exactamente igual a la ecuación del rotor rígido si sustituimos:

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Sus soluciones son los armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$, y sus autovalores E_l son:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

De lo anterior se deduce que $\beta = l(l+1)$

y la ecuación diferencial radial (ec. 4) puede escribirse como:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{r} + E \right) \right] R = 0 \quad (6)$$

La ec. 6 puede modificarse aun más hasta hacerla quedar en una forma equivalente a la de una ecuación diferencial bien conocida, la *ecuación asociada de Laguerre*. Las autofunciones dependen de dos números cuánticos, n y l y son:

$$R_{n\ell}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\{(n+\ell)!\}^3}} e^{\frac{\rho}{2}} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad (7)$$

donde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{y} \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

y los $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ son los polinomios asociados de Laguerre. Los autovalores solo dependen del número cuántico n y son

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} \quad (8)$$

Este resultado es idéntico al obtenido con el modelo atómico de Bohr, lo cual explica el éxito del átomo de Bohr en la predicción del espectro del átomo de hidrógeno.

Las autofunciones del átomo de hidrógeno son: $\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

y se caracterizan por tres números cuánticos n , ℓ , m . El número cuántico n , o *número cuántico principal*, puede tomar los valores 1, 2, 3, ... Para cada valor de n , el *número cuántico azimutal* ℓ , puede valer 0, 1, 2, ..., $n - 1$; y para cada valor de ℓ , el *número cuántico magnético* m puede valer 0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm \ell$. Los nombres que se dan a estos números cuánticos provienen de la utilizada tradicionalmente en espectroscopía. Se acostumbra, además, denominar con las letras s , p , d , f , g , h , ... a los estados caracterizados por $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ respectivamente. (Las cuatro primeras letras no siguen el orden alfabético. Proviene de las palabras “sharp”, “principal”, “diffuse” y “fundamental”, usadas con relación a las líneas del espectro del átomo de hidrógeno).

En forma análoga al caso del rotor rígido, es conveniente hacer combinaciones lineales de las funciones imaginarias

$$2p^{+1}, 2p^{-1}, 3d^{+2}, 3d^{-2}, \text{ etc.}$$

para formar funciones reales que puedan ser representadas gráficamente. Todas las funciones hidrogénicas hasta $n = 3$ están tabuladas en el Apéndice 9.

Las funciones hidrogénicas son llamadas *orbitales atómicos* por analogía con las *órbitas* del modelo de Bohr. Un orbital atómico es *la función de onda de un electrón con respecto a un centro*.

Es fácil demostrar que cualquier ecuación de la mecánica cuántica puede ser escrita en unidades atómicas (el bohr y el hartree) haciendo la substitución de las constantes \hbar , a_0 , e (la carga electrónica) y m (la masa del electrón) por la unidad. Se utilizan dos tipos de unidades atómicas: las *absolutas*, en las cuales la masa m del electrón es igual a uno, y las *relativas*, en las cuales la masa reducida μ del electrón es igual a uno. En lo que sigue, se usarán las unidades atómicas relativas.

La demostración para el caso del hidrógeno es la siguiente. Dado el Hamiltoniano

$$\hat{H}(ergs) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

y usando la relación:

$$r(cm) = a_0 r'(bohr) \quad \text{se tiene que:} \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2}{\partial r'^2}$$

Substituyendo en la expresión para \hat{H} y usando $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

$$\begin{aligned} \hat{H}(ergs) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \nabla^2(hartrees) - \frac{e^2}{a_0 r'} \\ &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^2(hartrees) - \frac{1}{r'} \right] \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Como

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0}, \quad (10)$$

se tiene finalmente que:

$$H(\text{hartrees}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r'} \right] \quad (11)$$

que es equivalente a eliminar las constantes \hbar , a_0 , e y μ de \hat{H} (ergs).

En estas unidades las autofunciones de los átomos hidrogenoides también quedan simplificadas. Por ejemplo, la función de onda para el átomo de hidrógeno en su estado fundamental en unidades atómicas es,

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad (12)$$

La energía de los niveles de los átomos hidrogenoides, en hartrees, es:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (13)$$

que depende solamente del número cuántico n . Como consecuencia, para $n > 1$ hay varias funciones de onda para un mismo valor de la energía y los niveles son degenerados. Es fácil verificar que la degeneración es n^2 . El diagrama de niveles es el de la Fig. 5.2.

Todos los niveles corresponden a energías negativas. Existen también estados de energía positiva que no corresponden a *estados ligados* y en los cuales la energía no está cuantizada: son los *estados del continuo* que el electrón alcanza cuando el átomo está ionizado.

Para la representación de las funciones $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, sería necesario un diagrama tetradimensional. La forma más común de graficar estas funciones es la de hacer gráficos separados para $R_{nl}(r)$ y $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

Es interesante notar que, para los estados de tipo s , la función $R_n(r)$ es máxima en el origen, de manera que la región de máxima densidad de probabilidad se encuentra alrededor del origen. Este hecho parece contradictorio, ya que se sabe que el electrón no tiende a estar en el núcleo. Sin embargo la probabilidad de que el electrón ocupe una región de volumen V es:

$$Probabilidad_V = \int_{\text{volumen } V} \Psi^* \Psi d\tau$$

y en coordenadas polares el elemento de volumen es

$$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

de manera que, para $r = 0$, se tiene $d\tau = 0$, y la probabilidad tiende a cero en el origen aunque la densidad de probabilidad sea máxima.

A fin de encontrar cuales son los valores más probables del radio atómico, independientemente de los ángulos, se define la *función de distribución radial* $P(r)$ como:

$$P(r)dr = \int \int \Psi^* \Psi r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

donde la integración se lleva a cabo solamente sobre los ángulos. Substituyendo Ψ por $R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$, se obtiene:

$$P(r)dr = r^2 R_{n\ell}^2(r)dr \int \int |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \, d\theta \, d\phi$$

Como los armónicos esféricos están normalizados, la integral vale uno, y

$$P(r)dr = r^2 R_n^2(r)dr \quad (14)$$

Para el caso particular del átomo de hidrógeno en su estado fundamental:

$$P(r) = r^2 (2e^{-r})^2 = 4r^2 e^{-2r}$$

Se puede escribir:

$$P(r) = 4\pi r^2 |\Psi|^2$$

y $P(r)dr$ representa entonces la probabilidad de que el electrón ocupe un casquete esférico de espesor dr a una distancia r del núcleo, cuyo volumen es de $4\pi r^2 dr$.

Las funciones de distribución radial para los primeros estados del átomo de hidrógeno están representadas en la Fig. 5.4. La curva $P(r)$ para el 1s del hidrógeno presenta un máximo a una cierta distancia r_{max} del núcleo. Este es el *valor más probable de r* para el electrón del hidrógeno. Para calcularlo basta hacer la derivada de $P(r)$ con respecto a r :

$$\frac{dP(r)}{dr} = (8r - 8r^2)e^{-2r}$$

En los máximos y mínimos:

$$8r(1 - r)e^{-2r} = 0$$

Las raíces $r = 0$ y $r = \infty$ corresponden a los mínimos y la raíz $r = 1$ corresponde al máximo. El valor más probable de r es:

$$r_{max} = 1 \text{ bohr} = a_0$$

el cual resulta ser idéntico al radio de la primera órbita de Bohr. Este radio difiere del valor medio $\langle r \rangle$, que es de 1.5 bohr, y ambos difieren del *radio atómico*, definido como aquél que es tal que un cierto porcentaje (por ejemplo, el 90%) de la probabilidad total de los valores de r sea menor que él:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{r_{0.9}} \Psi^* \Psi r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 0.9$$

Para el hidrógeno en su nivel fundamental, $r_{0.9} = 2.6 \text{ bohr}$

Se observa que, para cada tipo de función angular (s, p, d, \dots) se repite el mismo patrón en la forma de las funciones $P(r)$:

1. La primera función de un tipo angular ($1s, 2p, 3d, \dots$) tiende a cero en el origen y en el infinito, y no tiene nodos intermedios. La segunda ($2s, 3p, 4d, \dots$) tiene un nodo intermediario entre el cero y el infinito. La tercera ($3s, 4p, 5d, \dots$) tiene dos nodos, \dots etc. El número de nodos de la función radial es igual a $n - \ell - 1$.
2. El máximo absoluto siempre es el último, o sea el que corresponde al mayor valor de r .
3. El primer máximo se recorre hacia el origen a medida que crece n .

Las funciones angulares $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ son las autofunciones del rotor rígido, y su representación en diagramas polares se discutió en el capítulo anterior. Cabe hacer dos comentarios al respecto de las funciones angulares. En primer lugar, las superficies representan solamente la dependencia angular de los orbitales y no deben ser confundidas con probabilidades. En segundo lugar, el signo de los lóbulos no tiene nada que ver con el signo de las cargas en las diferentes regiones del espacio: el signo de los lóbulos se refiere exclusivamente al signo de la función $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ para los correspondientes valores de θ y de ϕ . Las cargas son siempre negativas ya que se trata de electrones.