

Tratamiento cuántico

Es el sistema atómico más simple donde el electrón y el protón interactúan mediante un potencial de Coulomb:

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

donde el factor $4\pi\epsilon_0$ surge del uso de unidades del sistema internacional (SI), esto se simplificará con el uso de unidades atómicas más adelante. La geometría esférica del modelo sugiere el uso de un sistema de coordenadas esférico con el protón en el origen ($\mu = 0.9995m_e$, $Z = 1$). El Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

y la ecuación de Schrödinger es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + V(r)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano en coordenadas esféricas:

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

y sustituyendo en la ecuación de Schrödinger y multiplicando todo por $2m_e r^2$:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + 2m_e r^2 [V(r) - E] \psi = 0$$

Puede comprobarse que el segundo término de la ecuación anterior es la acción del operador \hat{L}^2 sobre la función ψ (ver lección 11) y podemos escribirla:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \psi + 2m_e r^2 [V(r) - E] \psi = 0$$

Los términos primero y tercero dependen sólo de r y el segundo término sólo de θ y ϕ por lo que podemos factorizar la función de onda

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

ya que el segundo término es conocido por:

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

Átomo de Hidrógeno

Funciones de onda radiales

Sólo nos falta por conocer la función de onda radial $R(r)$ ya que la parte angular $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos. La **ecuación radial** para el átomo de hidrógeno será:

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

La interpretación física de la ecuación anterior es que la energía total es la suma de una energía cinética radial, una energía cinética angular y una energía potencial. La ecuación anterior es una ecuación diferencial ordinaria en r . Es tediosa de resolver pero una vez resuelta se encuentra que la energía está cuantizada:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_0 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad 0 \leq \ell \leq n-1$$

donde $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$ es el **radio atómico de Bohr**, obteniéndose las mismas energías que el modelo de Bohr del átomo de Hidrógeno pero el electrón no está restringido a moverse en las órbitas de Bohr, sino que está descrito por su función de onda $\psi(r, \theta, \phi)$

Las soluciones de la ecuación radial son:

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

donde $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$ son los polinomios asociados de Laguerre y las funciones de onda radiales para átomos hidrogenoides son: (para $n = 1, 2, 3$ con $\rho = Zr/a_0$)

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\rho/2}$$

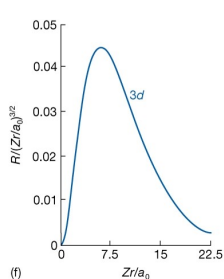
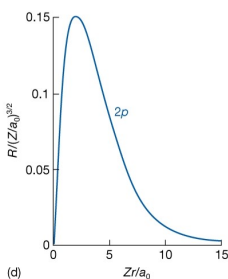
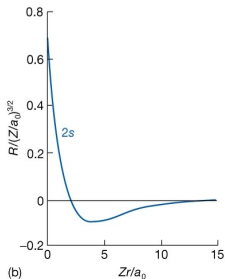
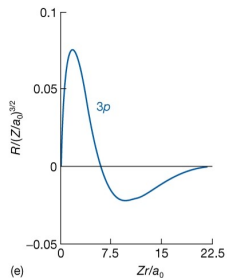
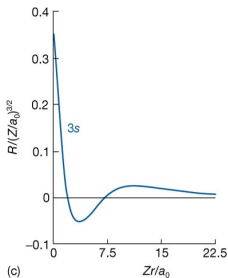
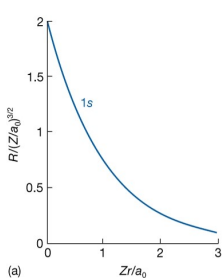
$$R_{30}(r) = \frac{2}{27} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$$

$$R_{31}(r) = \frac{1}{27} \left(\frac{2Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3}$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\rho/3}$$

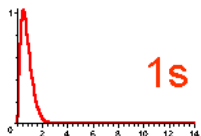
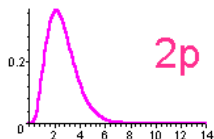
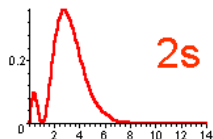
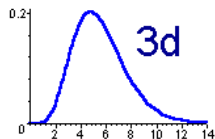
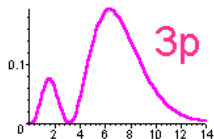
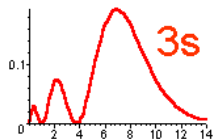
Átomo de Hidrógeno

Representaciones gráficas de las funciones radiales



Átomo de Hidrógeno

Función de distribución radial $4\pi r^2 R_{n\ell}^2(r)$ con $(n - \ell - 1)$ nodos



$r / 10^{-10} \text{ m}$ →

Funciones de onda completas para átomos hidrogenoides

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta$$

$$\psi_{21\pm 1} = \pm \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \cos\theta$$

$$\psi_{31\pm 1} = \pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\psi_{32\pm 1} = \pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$\rho = \frac{Zr}{a_0}$$

Orbitales

- Llamamos **orbital** a la función de onda de un electrón (también funciones de onda monoeléctricas). El nombre se extiende a cualquier función monoeléctrica, para cualquier otro sistema atómico o molecular. Estas funciones son:

orbitales

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

- n es el **número cuántico principal**. La energía del orbital es proporcional a $-1/n^2$, ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- ℓ es el **número cuántico del momento angular**. El módulo del momento angular es $\sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$, ($\ell = 0, 1, \dots, n-1$).

nombre de los orbitales

ℓ	0	1	2	3	4	5	...
Símbolo	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	...

- m es el **número cuántico magnético** ($m = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, +\ell - 1, +\ell$). La componente z del momento angular del electrón es $m\hbar$

Átomo de Hidrógeno

Representación de los Orbitales

	s ($l=0$)	p ($l=1$)			d ($l=2$)				
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
$n=1$									
$n=2$									
$n=3$									
$n=4$									
$n=5$									

Cálculo de algunas propiedades

- ① **Probabilidad** de encontrar el electrón en el intervalo de distancias al núcleo $[r_1, r_2]$:

$$\int_{r_1}^{r_2} dr r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 R_{nl}^2(r) = \int_{r_1}^{r_2} dr P_{nl}(r)$$

- ② **Radio medio** del orbital $\Psi_{n\ell m}$

$$\langle r \rangle = \int r |\Psi_{n\ell m}|^2 d\tau = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta r^3 |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 R_{nl}^2(r)$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty 4\pi dr r^3 R_{nl}^2 = \int_0^\infty dr r P_{nl}(r)$$

- ③ **Radio más probable.** En $r = r_{\max}$ $P_{nl}(r)$ es máxima.

- ④ **Valor medio de la Energía Potencial.** Es proporcional a $\langle 1/r \rangle$, $V(r) = Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \int \frac{1}{r} |\Psi_{n\ell m}|^2 d\tau = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta r |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 R_{nl}^2(r)$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \int_0^\infty 4\pi dr r R_{nl}^2 = \int_0^\infty dr \frac{1}{r} P_{nl}(r)$$

Unidades atómicas

Antes de continuar con sistemas más complejos, es conveniente introducir un sistema de unidades, utilizadas usualmente en Química Cuántica, llamadas unidades atómicas, Así tenemos:

● u.a. masa	$m_e = 9.1093826 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
● u.a. longitud	$a_0 = 5.291772108 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
● u.a. carga	$e = 1.60217653 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
● u.a. momento angular	$\hbar = 1.05457168 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
● u.a. energía	$\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = 4.35974417 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
● u.a. tiempo	$\frac{m_e a_0^2}{\hbar} = 2.418884326 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
● cte. fuerza electrostática	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.987742438 \cdot 10^9 \text{ C}^{-2} \text{ Nm}^2$
● velocidad	$\frac{\hbar}{m_e a_0} = 2.187691263 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$
● fuerza	$\frac{\hbar^2}{m_e a_0^3} = 8.2387225 \cdot 10^{-8} \text{ N}$
● corriente	$\frac{e\hbar}{m_e a_0^2} = 6.62361782 \cdot 10^{-3} \text{ A}$

Por ejemplo, la energía del nivel $n = 1$ del átomo de hidrógeno es -0.5 u.a.

Átomo de Hidrógeno

Transiciones entre niveles de energía electrónica

Las transiciones espectroscópicas entre diferentes estados atómicos proporcionan información sobre sus energías y números cuánticos. El espectro de emisión puede obtenerse mediante excitación en un tubo de descarga de gases. El espectro de absorción haciendo pasar luz a través de un gas atómico.

No todas las transiciones son posibles debido a que los fotones tienen un momento angular intrínseco igual a una unidad atómica y el momento angular debe conservarse en el proceso de emisión o absorción de un fotón. De aquí se concluye que:

$$\Delta\ell = \pm 1$$

que se denomina regla de Laporte. En la figura pueden verse las transiciones posibles. Las reglas de selección completas no dan restricciones en Δn , y $\Delta m = 0, \pm 1$.

