

# TEMA 3

Mecánica cuántica.

Números cuánticos.

Orbitales atómicos.

Átomos polieletrónicos

Configuraciones electrónicas.

Apantallamiento.

Tabla periódica.



## Ecuación de ondas de Schrödinger

- Schrödinger propuso (1927) una **ecuación de onda** para explicar el movimiento de partículas subatómicas. Su idea era describir cualquier partícula con propiedades de onda mediante una ecuación matemática denominada **función de ondas**.
  - ◆ formuló la ecuación de ondas por **intuición matemática**
- ¿Cómo procedió Schrödinger?
  - ◆ utilizaba la ecuación clásica de las ondas estacionarias
  - ◆ hipótesis de De Broglie:
    - onda asociada al electrón:  $\lambda = h/p$
  - ◆ condiciones a cumplir por el electrón:
    - el electrón no debe encontrarse en el infinito
    - probabilidad finita de encontrar al electrón en cualquier unidad de volumen a distancia finita
- Predice el comportamiento de los electrones en átomos multielectrónicos aunque sólo se puede resolver analíticamente para átomos monoeléctricos (como el H)
  - ◆ Los valores calculados de ciertas magnitudes (energía) concuerdan con los medidos experimentalmente (**espectros**)



Schrödinger,  
Nobel en 1933  
junto con Dirac

## Ecuación de ondas de Schrödinger

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m_e}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-Z\frac{e^2}{r}\psi=E\psi$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\nabla^2\psi \equiv \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) \quad \text{operador hamiltoniano}$$

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E - V)\psi = 0$$



## Ecuación de Schrödinger

- ¿Qué relaciona la ecuación de ondas?
  - ◆ Función de la amplitud  $\Psi(x,y,z)$  con:
  - ◆  $E$  (energía total),  $V$  (energía potencial) y las coordenadas espaciales que describen el sistema
- Términos conocidos e incógnitas
  - ◆ términos conocidos:
    - $m$ ,  $V(x, y, z)$
  - ◆ incógnitas:
    - $E$ ,  $\Psi(x,y,z)$
    - ✓ ( $E$ =conjunto de energías permitidas de la partícula; son las energías propias asociadas a cada función de onda)
- SOLUCIONES: ¿¿¿INFINITAS???



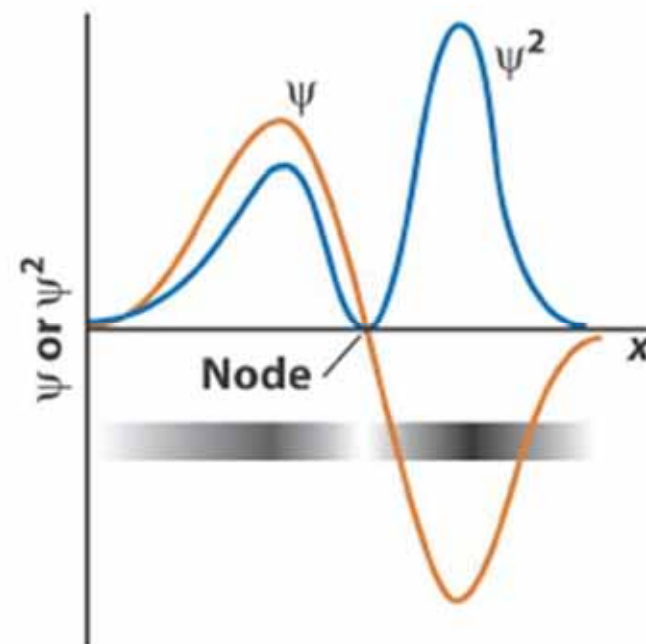
## Significado físico de $\Psi$ y $\Psi^2$

- **Función de onda:**  $\Psi$  describe las propiedades ondulatorias de la partícula (electrón)

- ◆  $\Psi$  es simplemente una función matemática
  - No es un *observable*. Carece de significado físico)
- ◆  $\Psi$  puede ser real o imaginaria (en sentido matemático).
  - si es real corresponde a la amplitud de la onda (puede ser + o -)

- **Densidad de probabilidad:**

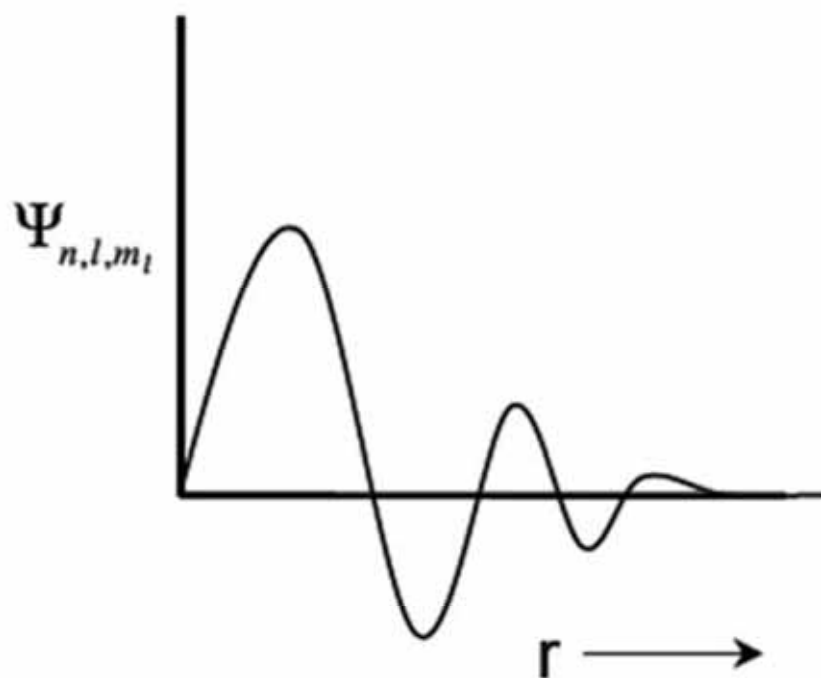
$\Psi^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz$  ( $= \Psi^2 dV$ ) es la probabilidad de encontrar al electrón en un pequeño elemento de volumen  $dV$



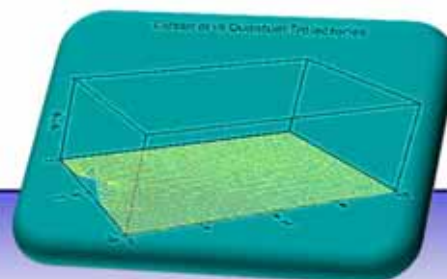
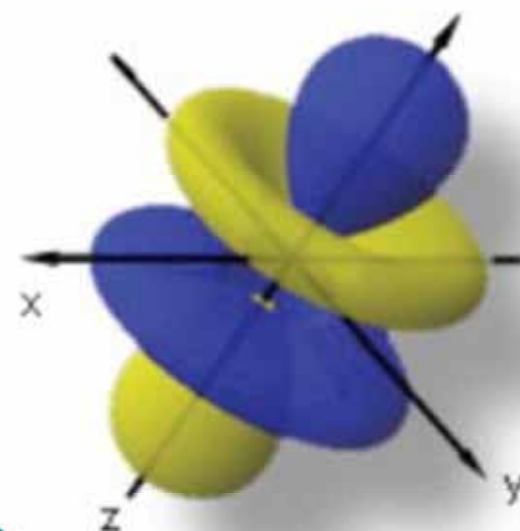
Nodo: es la zona donde la función de onda vale 0

## Significado físico de $\Psi$ y $\Psi^2$

$\Psi_{n,l,m_l}$   
'function'

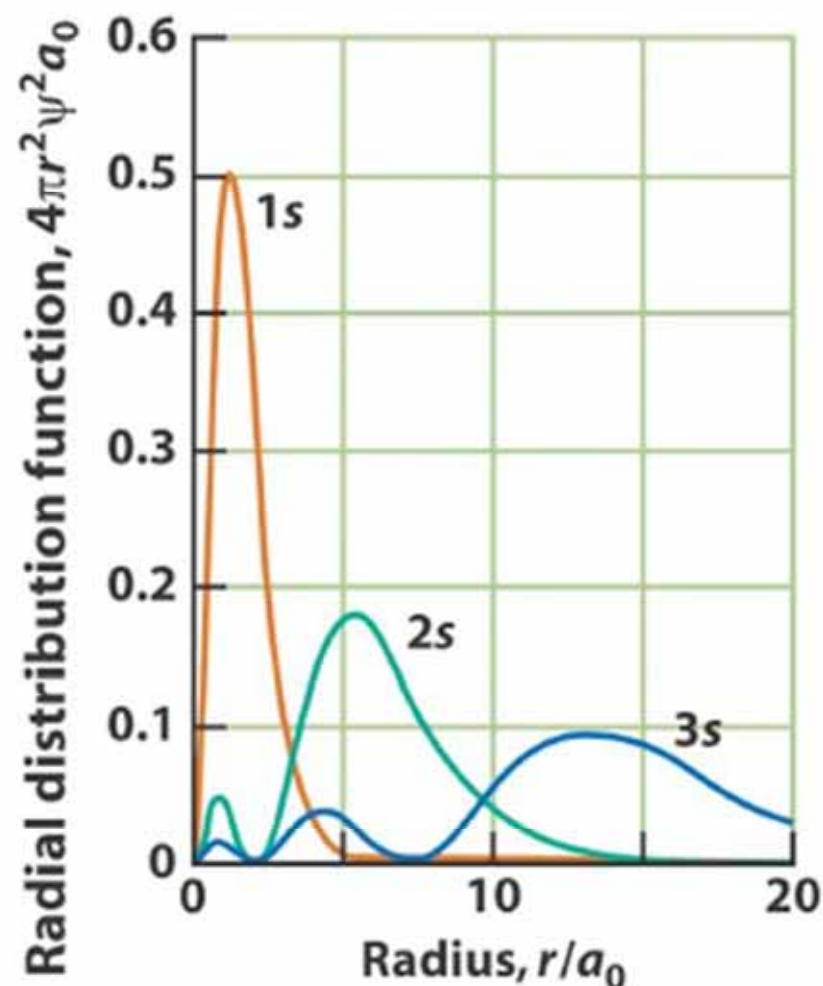


$|\Psi_{n,l,m_l}|^2$   
'probability'



## Distribución radial de probabilidad

- Tiene que ver con el poder penetrante de los orbitales atómicos
- Se define como  $P(r)=r^2R(r)^2$
- $R(r)$  es la parte radial de la función de onda
  - ◆ Para orbitales s esta expresión es idéntica a  $4\pi r^2\Psi^2$
- Indica la probabilidad de que el electrón se sitúe a una distancia del núcleo particular independientemente de la dirección



## Soluciones de la función de ondas

Condiciones que debe cumplir  $\Psi$  para ser una solución aceptable

condiciones  
frontera

- ◆ UNIVOCA (un único valor en cada punto)
- ◆ CONTINUA (la probabilidad no puede cambiar bruscamente)
  - en ningún punto puede ser igual a 1
  - debe ser 0 para  $r = \text{infinito}$
- ◆ NORMALIZADA:  $\int \Psi^2 dV = 1$  (normalización)

La cuantización de la energía  $E$  viene determinada por las condiciones límite impuestas a  $\Psi$

orbital

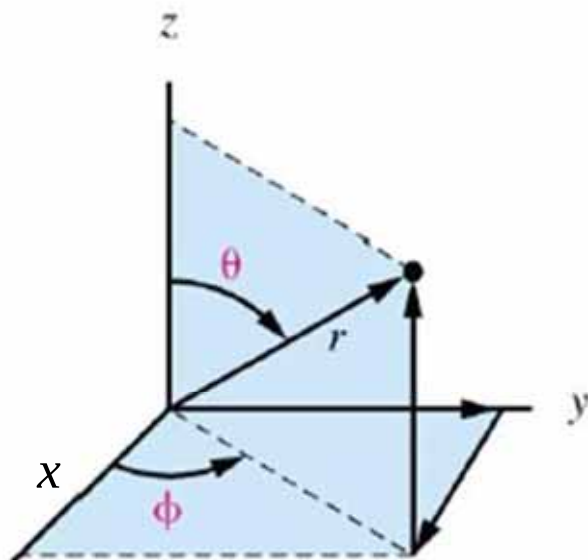
cada una de las funciones de ondas monelectrónicas que describen el comportamiento del electrón. Son las soluciones de la ecuación de Schrödinger

no confundir con las orbitas del modelo de Bohr



## Transformación en coordenadas polares de $\Psi$

- La solución de la ecuación de ondas se facilita si se transforman sus coordenadas cartesianas a polares
- La función se puede dividir en dos partes:
  - ◆ Función de onda Radial:  $R(r)$
  - ◆ Función de onda Angular:  $Y(\theta, \phi)$



$$\Psi(x, y, z) \Rightarrow \Psi(r, \theta, \phi)$$

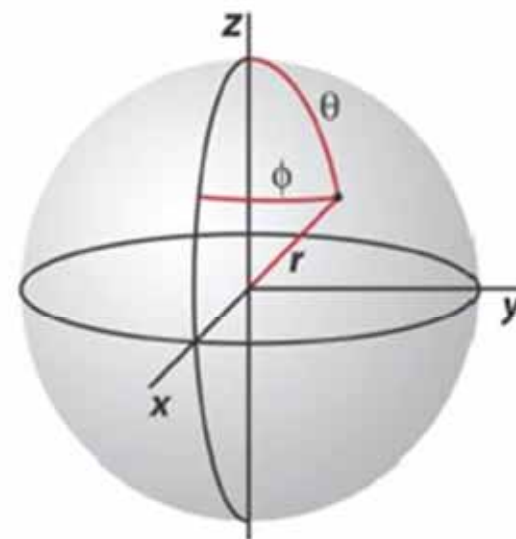
Spherical polar coordinates

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$



letras griegas:

$\theta$  (teta),  $\phi$  (fi)

## Transformación en coordenadas polares de $\Psi$

La ecuación de Schrödinger en coordenadas polares:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_T - V) \psi = 0$$

$$\Psi_{n,\ell,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Función de onda

Radial

Angular

$$\Psi_{n,\ell,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_l}(\theta, \phi)$$

## Soluciones de $\Psi$

para saber mas

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) \cdot \Phi_{m_\ell}(\phi)$$

Solución a la Parte radial

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\frac{4(n-\ell-1)! Z^3}{[(n+\ell)!]^3 n^4 a_o^3}} \left(\frac{2Zr}{na_o}\right)^\ell \cdot e^{-Zr/na_o} \cdot L_{n+\ell}^{2n+\ell}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)$$

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

Solución a la Parte angular

$$\Phi_{m_\ell}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i m_\ell \phi}$$

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

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

$$\Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m_\ell|)!}{2(\ell+|m_\ell|)!}} P_\ell^{|m_\ell|}(\cos \theta)$$



## Soluciones de la ecuación de ondas $\Psi$

- La resolución de la ecuación de ondas requiere introducir ciertos parámetros que son los **números cuánticos**:

- ◆  $R(r) \rightarrow \ell, n$
- ◆  $\Theta(\theta) \rightarrow m_\ell, \ell$
- ◆  $\Phi(\phi) \rightarrow m_\ell$

Schrödinger

**n** número cuántico **principal**,  $n = 1, 2, 3, \dots$

**Relacionado con la energía y el tamaño de los orbitales**

**$\ell$**  número cuántico secundario, **azimutal**,  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$

**Caracteriza la forma de los orbitales atómicos**

|        |   |   |   |   |   |     |
|--------|---|---|---|---|---|-----|
| $\ell$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
|--------|---|---|---|---|---|-----|

|        |          |          |          |          |          |  |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| estado | <b>s</b> | <b>p</b> | <b>d</b> | <b>f</b> | <b>g</b> |  |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|--|

**$m_\ell$**  número cuántico **magnético**,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

**Caracteriza las diferentes orientaciones de los orbitales**

## Números cuánticos

| NOMBRE    | SÍMBOLO | VALORES                 | SIGNIFICADO                                                                                                                                      | ORIGEN                        |
|-----------|---------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| principal | $n$     | $1, 2, 3, \dots \infty$ | etiqueta la capa K, L M ..., especifica la <b>energía</b> media del electrón situado en dicha capa. Relacionado con el <b>tamaño</b> del orbital | <b>Ecuación de Schödinger</b> |
| angular   | $l$     | $0, 1, \dots (n-1)$     | etiqueta la subcapa. Caracteriza la <b>forma espacial</b> del orbital                                                                            |                               |
| magnético | $m_l$   | $l, l-1, \dots, -l$     | etiqueta los orbitales de la subcapa. Caracteriza las diferentes opciones de <b>orientación</b> de los orbitales                                 |                               |
| espín     | $m_s$   | $+1/2, -1/2$            | etiqueta el estado de espín indicando la dirección del mismo                                                                                     | <b>Dirac, Relatividad</b>     |



**TABLE 1.2** Hydrogen Wavefunctions (Atomic Orbitals),  $\psi = RY$

| (a) Radial wavefunctions, $R_{nl}(r)$ |     |                                                                                                                            | (b) Angular wavefunctions, $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ |             |                                                                        |
|---------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------|
| $n$                                   | $l$ | $R_{nl}(r)$                                                                                                                | $l$                                                 | " $m_l$ "*  | $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$                                               |
| 1                                     | 0   | $2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$                                                                            | 0                                                   | 0           | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$                                    |
| 2                                     | 0   | $\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$                           | 1                                                   | x           | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$              |
|                                       | 1   | $\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$                               |                                                     | y           | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$              |
| 3                                     | 0   | $\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$ |                                                     | z           | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$                        |
|                                       | 1   | $\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$                         | 2                                                   | xy          | $\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$         |
|                                       | 2   | $\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$                          |                                                     | yz          | $\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$ |
|                                       |     |                                                                                                                            |                                                     | zx          | $\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$ |
|                                       |     |                                                                                                                            |                                                     | $x^2 - y^2$ | $\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$         |
|                                       |     |                                                                                                                            |                                                     | $z^2$       | $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$             |

Note: In each case,  $a_0 = 4\pi\epsilon_0^2/m_e e^2$ , or close to 52.9 pm; for hydrogen itself,  $Z = 1$ .

\*In all cases except  $m_l = 0$ , the orbitals are sums and differences of orbitals with specific values of  $m_l$ .

