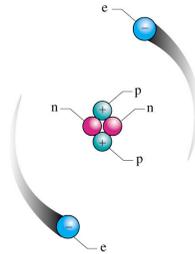




Tema 2 Estructura electrónica del átomo

Parte II

Bibliografía: Petrucci, temas 2 y 9



Contenidos del tema

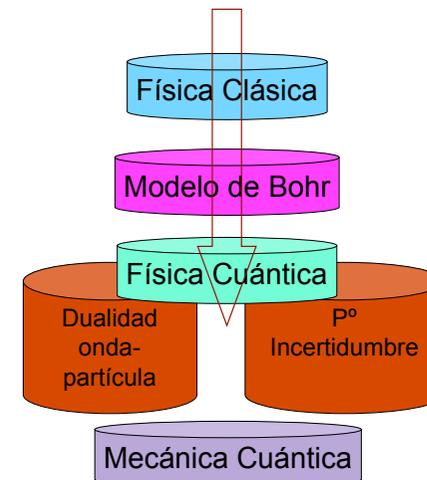
- Parte I
 - ◆ Introducción
 - ◆ Bases experimentales de la Mecánica Cuántica
- Parte II
 - ◆ Ecuación de ondas de Schrödinger y orbitales atómicos
 - ◆ El átomo de hidrogeno: números cuanticos y tipos de orbitales atómicos
 - ◆ Representación de los orbitales atómicos
 - ◆ Espín del electrón
 - ◆ Átomos hidrogenoides (monoelectrónicos)

Objetivos del tema

Al final del tema debes entender lo siguiente:

- Las partículas fundamentales constituyentes del átomo
- La naturaleza de la radiación electromagnética
- El efecto fotoeléctrico
- Dualidad onda-partícula
- Los principales características del espectro de emisión del átomo de hidrogeno y la cuantización de las energías permitidas para los electrones en el átomo
- El Principio de incertidumbre de Heisenberg y la necesidad de la mecánica cuántica para abordar el estudio de la estructura
- Que las energías de los electrones en el átomo de hidrógeno están cuantizadas
- Que la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de modo exacto para el átomo de hidrógeno
- ¿Qué sentido físico tiene un orbital atómico?
- Las reglas cuánticas que describen a los orbitales atómicos
- Las formas de los orbitales atómicos s, p y d

Estado de la cuestión



3.- Ecuación de ondas de Schrodinger y orbitales atómicos

Ecuación de ondas de Schrödinger
 Significado físico de Ψ
 Funciones angular y radial para átomos hidrogenoideos
 Etiquetas de los orbitales

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

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

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

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

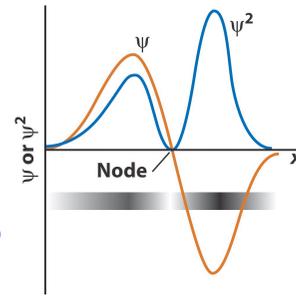
$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2m_e}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

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???

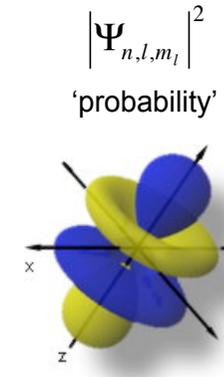
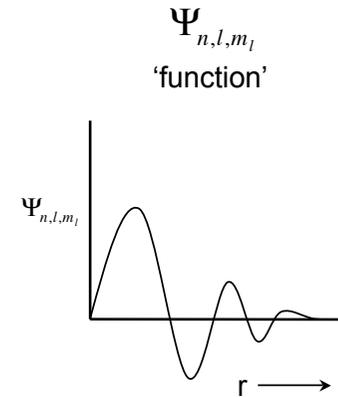
Significado físico de Ψ y Ψ^2

- **Función de onda:** Ψ describe las propiedades ondulatorias de la partícula (electrón)
 - ◆ Ψ es simplemente una función matemática
 - No es un *observable*. Carece de significado físico
 - ◆ Ψ 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



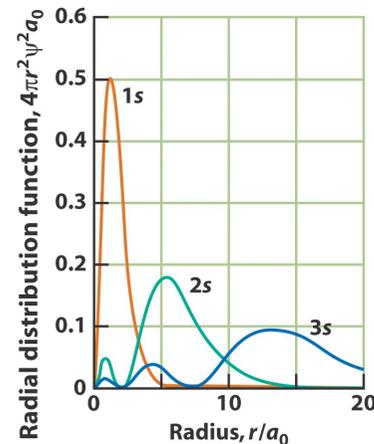
Nodo: es la zona donde la función de onda vale 0

Significado físico de Ψ y Ψ^2



Distribución radial de probabilidad

- Tiene que ver con el poder penetrante de los orbitales atómicos
- Se define como $P(r) = r^2 R(r)^2$
- $R(r)$ 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 Ψ para ser una solución aceptable

- ◆ 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 $r = \infty$
- ◆ NORMALIZADA: $\int \Psi^2 dV = 1$ (normalización)

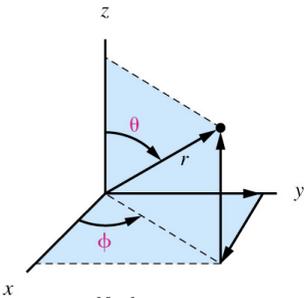
La cuantización de la energía E viene determinada por las condiciones límite impuestas a Ψ

orbital

cada una de las funciones de ondas monoeléctricas que describen el comportamiento del electrón. Son las soluciones de la ecuación de Schrödinger
no confundir con las orbitas del modelo de Bohr

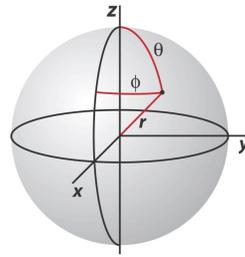
Transformación en coordenadas polares de Ψ

- 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:
 θ (teta), ϕ (fi)

Transformación en coordenadas polares de Ψ

La ecuación de Schrödinger en coordenadas polares:

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

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

Función de onda Radial Angular

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

Soluciones de Ψ

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

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

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

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

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

para saber mas

Soluciones de la ecuación de ondas Ψ

- 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
 - ℓ número cuántico secundario, **azimutal**, $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$
Caracteriza la forma de los orbitales atómicos
 - m_ℓ número cuántico **magnético**, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$
Caracteriza las diferentes orientaciones de los orbitales
- | | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|-----|
| ℓ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| estado | s | p | d | f | g | |

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

| (a) Radial wavefunctions, $R_{nl}(r)$ | | | (b) Angular wavefunctions, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ | | |
|---------------------------------------|-----|--|--|-------------|--|
| n | l | $R_{nl}(r)$ | l | " m_l "** | $Y_{lm}(\theta, \phi)$ |
| 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 | $\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$ | 2 | z | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos^2 \theta$ |
| | 1 | $\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$ | | 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, $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, 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 .

4.- Números cuánticos y orbitales atómicos

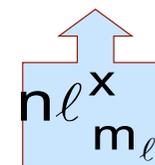
Sentido de los números cuánticos
 Etiquetas y valores.

Números cuánticos

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

Orbitales

- La función de onda ψ para una combinación dada de valores de n , l y m_l se llama **orbital**
 - No hay que confundir el término orbital con el de orbita del modelo de Bohr
- El orbital es una **función de probabilidad**, cuyo sentido físico se refiere a una región del espacio respecto del núcleo donde la probabilidad de encontrar un electrón de energía concreta posee un valor especificado (90%)
- Los orbitales se designan en función de los valores característicos de n , l y m_l y es posible referirse a ellos mediante la notación:
 - n : n° cuántico principal (numérica)
 - l : n° cuántico azimutal (alfabética: s, p, d, f...)
 - m_l : n° cuántico magnético
 - x : indica el número de electrones



Etiquetas de los orbitales

Designación de los valores de l

$$l = 0 \rightarrow s \quad l = 1 \rightarrow p$$

$$l = 2 \rightarrow d \quad l = 3 \rightarrow f$$

$$l = 4 \rightarrow g$$

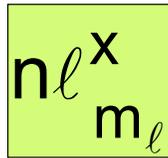
Cada conjunto de 3 números cuánticos n, l, m_l ,

identifica unívocamente un orbital

$$n=2, l=1, m_l=-1 \rightarrow 2p_x$$

$$n=2, l=1, m_l=0 \rightarrow 2p_y$$

$$n=2, l=1, m_l=+1 \rightarrow 2p_z$$



Valores de los números cuánticos

| n | l | m_l | Orbitales que forman la subcapa | nº orbitales ($2l+1$) | Número total de orbitales en la capa n^2 |
|-----|-----|------------------------|---------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0 | 0 | 1s | 1 | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 2s | 1 | 4 |
| | 1 | -1, 0, 1 | 2p | 3 | |
| 3 | 0 | 0 | 3s | 1 | 9 |
| | 1 | -1, 0, 1 | 3p | 3 | |
| | 2 | -2, -1, 0, 1, 2 | 3d | 5 | |
| 4 | 0 | 0 | 4s | 1 | 16 |
| | 1 | -1, 0, 1 | 4p | 3 | |
| | 2 | -2, -1, 0, 1, 2 | 4d | 5 | |
| | 3 | -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 | 4f | 7 | |

Orbitales con el mismo valor de n pertenecen a la misma **capa principal o nivel**. Hay n^2 orbitales en la capa

Orbitales con los mismos valores de n y l pertenecen a la misma **subcapa o subnivel**. Hay $(2l+1)$ orbitales en la subcapa

Energías permitidas del electrón en el H

- Los valores de las energías para el único electrón del átomo de hidrógeno ($Z=1$) vienen dadas por:

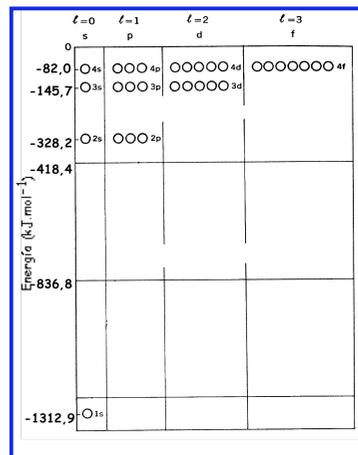
- n : es el número cuántico principal
- R_H : es la constante de Rydberg

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4 \cdot Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot h^2 \cdot n^2} = -R_H \frac{1}{n^2}$$

$$E = -2,178 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n^2}\right) J$$

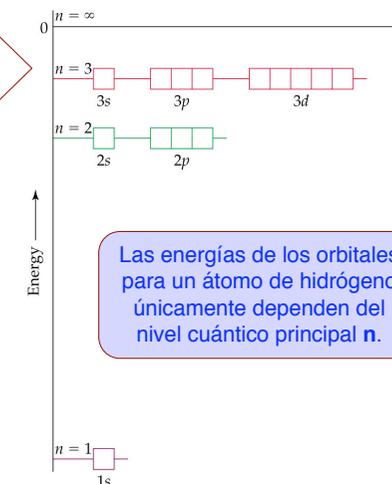
1 eV = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ J $R_H = 13,605$ eV

$$\begin{aligned} E(n=1) &= -1312,9 \text{ kJ/mol} \\ E(n=2) &= -328,2 \text{ kJ/mol} \\ E(n=3) &= -145,9 \text{ kJ/mol} \\ E(n=4) &= -82,05 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



Energía de los orbitales hidrogenoideos

Niveles de energía de orbitales en un átomo de hidrógeno. Cada cuadro representa un orbital



Orbitales degenerados son aquellos que tienen la misma energía.

Las energías de los orbitales para un átomo de hidrógeno únicamente dependen del nivel cuántico principal n .

Ejercicio

Calcula la energía necesaria para ionizar un mol de átomos de hidrógeno en su estado fundamental.

DATOS: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$; $R_H = 2,1798 \cdot 10^{-18}$ J.

Átomo de hidrógeno: $Z=1$, $n=1$

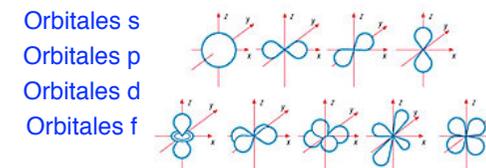
$$E_1 = -2,1798 \cdot 10^{-18} \cdot (1^2/1^2) = -2,1798 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Para ionizar un átomo de hidrógeno se requieren
 $2,1798 \cdot 10^{-21}$ kJ

Para ionizar un mol de átomos de hidrógeno se requieren
 $2,1798 \cdot 10^{-21}$ (kJ/átomo) \times $6,023 \cdot 10^{23}$ (átomos/mol)

Solución: $I_1(\text{H}) = 1312,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.- Representación de los orbitales del átomo de hidrógeno



Funciones radiales

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

- Son función de la distancia al núcleo (r)
- Dependen de los números cuánticos n y ℓ .
- Nodos radiales [$R(r)=0$] n° nodos radiales = $n - \ell - 1$
- Penetración de los electrones: $s > p > d > f$

Informa acerca de la manera en que Ψ varía en función de su distancia al núcleo

Funciones angulares

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

- Determinan la forma y orientación de los orbitales.
 - $\ell = 0$, estados s, 1 orbital
 - $\ell = 1$, estados p, 3 orbitales
 - $\ell = 2$, estados d, 5 orbitales
 - $\ell = 3$, estados f, 7 orbitales
- Nodos [$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)=0$] n° de nodos angulares = ℓ
 - ◆ s \Rightarrow 0 p \Rightarrow 1 d \Rightarrow 2 (d_{z^2} : 1 superficie cónica) f \Rightarrow 3

Informa acerca de la manera en que Ψ varía en función de las líneas que desde el núcleo se dispersan en todas direcciones

TABLE 9.1 The Angular and Radial Wave Functions of a Hydrogen-like Atom

| Angular Part $Y(\theta, \phi)$ | Radial Part $R_{n,\ell}(r)$ |
|---|---|
| $Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$ | $R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma r/2}$ |
| $Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$ | $R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma r/2}$ |
| $Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$ | $R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma r/2}$ |
| $Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$ | $R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma r/2}$ |
| $Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$ | $R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma r/2}$ |
| $Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$ | $R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma r/2}$ |
| $Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$ | |
| $Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$ | |
| $Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$ | |

$a_0 = \epsilon_0 \frac{h^2}{\pi m_e} = 0,529\text{\AA} \equiv 53\text{pm}$
radio de Bohr: se utiliza como una medida de longitud atómica

$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$

Orbitales s

- La función de onda completa la podemos obtener combinando las funciones de onda angular y radial.
- Como todas las funciones de onda hidrogenoides son de tipo exponencial decreciente ($e^{-Zr/na}$)
 - $\psi \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$
 - (para $r > 0 \rightarrow e^{-Zr/na} < 1$)
- El tamaño del orbital aumenta con n
- Las funciones tipo s presentan **simetría esférica**. Los orbitales s son **esféricamente simétricos**
 - El valor de la función de onda sólo depende de la distancia al núcleo pero no de los ángulos
 - La probabilidad de encontrar al electrón sólo depende de la distancia al núcleo pero no de la dirección
- Para ciertos valores de r la función Ψ se anula (**NODOS**)

$$\psi(1s) = R(1s)Y(1s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma r/2}$$

$$\psi(2s) = R(2s)Y(2s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma r/2}$$

$$\psi(3s) = R(3s)Y(3s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma r/2}$$

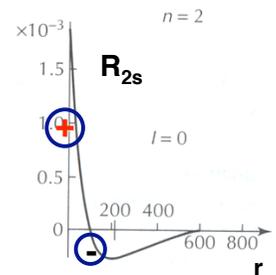
$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$
 EQEM Curso 2007-08 T-31

Definición de nodo

- Aunque se suele definir como los puntos en los que la función de onda se anula, realmente
- Los nodos son los puntos en los que una función de onda cambia de signo

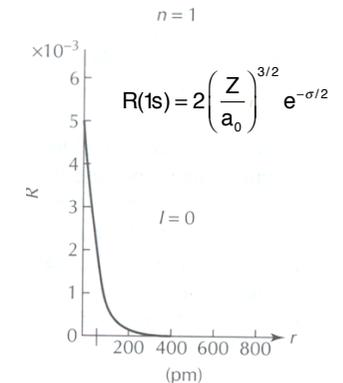
| orbital | nodos radiales: $n - \ell - 1$ | nodos angulares: ℓ |
|---------|--------------------------------|-------------------------|
| ns | n-1 | 0 |
| np | n-2 | 1 |
| nd | n-3 | 2 |

nodos totales = n-1



Orbital 1s

- La parte angular = cte
- El comportamiento de Ψ_{1s} viene dado únicamente por el de la parte radial
 - Ψ_{1s} siempre positiva.
 - Decrece exponencialmente y tiende asintóticamente a cero cuando $r \rightarrow \infty$
 - Ψ_{1s} tiene valor máximo en el origen:
 - para $r=0, e^{-Zr/a}=1$
 - $\Psi_{1s}(r=0) = (Z/a)^{3/2} (1/p^{1/2})$
- Ψ_{1s} carece de nodos radiales y angulares



Orbital 1s

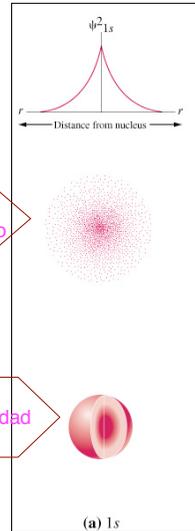
- Densidad de probabilidad $\Psi^2(1s)$
 - ◆ $\Psi^2(1s)$ tiene valor máximo en el origen
 - ◆ La probabilidad de encontrar al electrón en un dV es tanto mayor cuanto menor es la distancia al núcleo.
- $\Psi^2(1s)$ tiende asintóticamente a 0 cuando $r \rightarrow \infty$

$$\Psi^2(1s) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\sigma/2}$$

función densidad de probabilidad

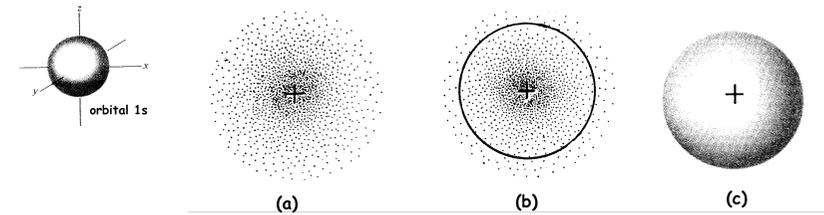
distribución de densidades en un plano

envolvente esférica que contiene el 90% de la densidad de carga electrónica



Representación del orbital 1s

- Representación de la densidad de probabilidad
 - ◆ (a) **Diagrama de puntos**: a mayor densidad de puntos mayor probabilidad de encontrar al electrón.
 - ◆ (b) **Diagrama de contorno**: sección transversal capa esférica en cuyo interior la probabilidad de encontrar al electrón es del 90% (radio 1,4Å para el 1s)
 - ◆ (c) Superficie límite que encierra probabilidad 90%. **Envolvente**

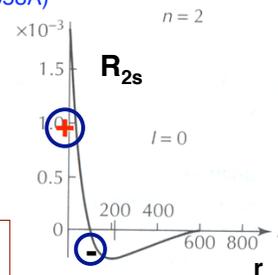


Orbital 2s

- Ψ_{2s} puede tomar valores positivos y negativos.
- Ψ_{2s} tiene valor máximo en el origen:
 - ◆ para $r=0$, $e^{-r/a_0}=1$
 - ◆ $\Psi_{2s}(r=0) = (1/a_0)^{3/2} (1/8\pi)^{1/2}$
- Tiende asintóticamente a cero cuando $r \rightarrow \infty$
 - ◆ Ψ_{2s} se anula cuando: $2-r/a_0=0 \rightarrow r=2a_0$ (1,058Å)
 - ◆ 1 nodo radial

$$\Psi(2s) = R(2s)Y(2s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma)e^{-\sigma/2}$$

el cambio de función de (+) a (-) indica la presencia de un nodo radial



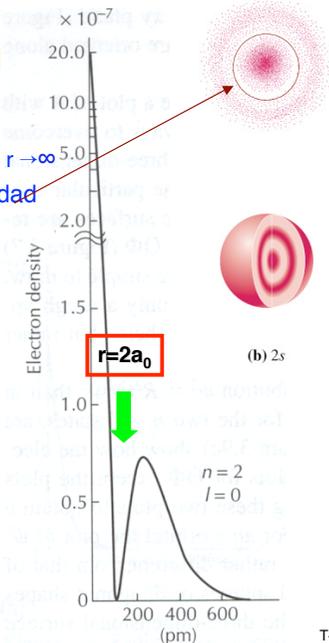
Orbital 2s

- Densidad de probabilidad
 - ◆ Ψ^2_{2s} tiene valor máximo en el origen.
 - ◆ Ψ^2_{2s} tiende asintóticamente a 0 cuando $r \rightarrow \infty$
- Esfera nodal para $r=2a_0$ donde la densidad de probabilidad es 0
 - ◆ ($\Psi^2_{2s} = 0$ para $r=2a_0$)

$$\Psi^2(2s) = 0 \Rightarrow \left(\frac{1}{32\pi}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 (2-\sigma)^2 e^{-\sigma} = 0$$

$$(2-\sigma)^2 = 0; \quad 2 - \frac{r}{a_0} = 0 \Rightarrow r = 2a_0$$

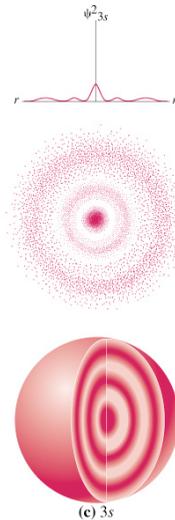
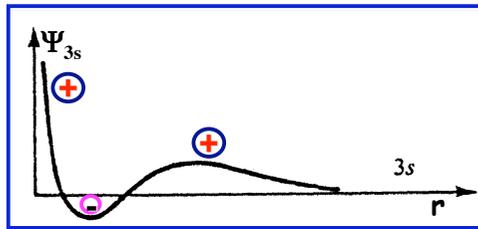
$$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$$



Orbitales 3s

- La función densidad probabilidad tiene dos nodos
 - para $r_1=1,902 \cdot a_0$ y $r_2=7,098a_0$

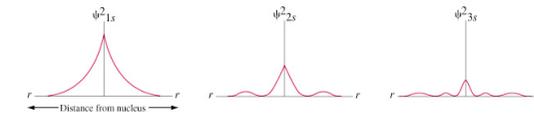
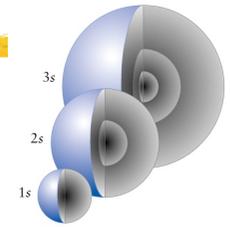
Orbital 3s:
Nodos= 3-0-1=2



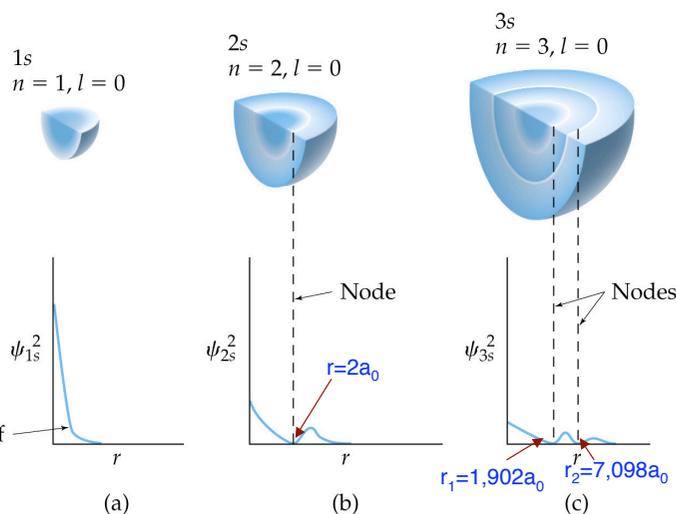
Comparación entre los orbitales s

- El tamaño de los orbitales ns aumenta con el valor de n
- Tamaño de los orbitales ns: Radio (Å) de la superficie de contorno del 99% de probabilidad

| orbital | radio (Å) |
|---------|-----------|
| 1s | 2,20 |
| 2s | 6,50 |
| 3s | 12,00 |
- La probabilidad de encontrar a un electrón próximo al núcleo es mayor si éste ocupa un orbital 1s que si es 2s o 3s.
 - electrón 3s más externo que 2s, y éste más externo que el 1s.
- Número de nodos radiales de los orbitales "s" viene dado por **(n-1) o de modo mas general (n - l - 1)**



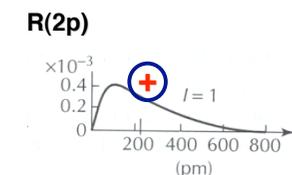
Comparacion entre los orbitales s



Height of graph indicates density of dots as we move from origin

Orbitales np

- Las funciones de onda Ψ_{np} muestran una cierta dependencia respecto de las coordenadas angulares (θ, ϕ)
- Su análisis es más complicado que en las funciones "ns":
 - Es necesario analizar separadamente la parte radial de la parte angular
 - $\Psi_{np} = R(r)_p \cdot Y(\theta, \phi)_p$
- Orbitales 2p. Parte radial**
 - Los tres orbitales 2p tienen la misma parte radial
 - La parte radial siempre es positiva (no hay nodos):
 - cuando $r=0$, $R(r)_{2p}=0$: a diferencia de los orbitales s
 - cuando $r \rightarrow \infty$, $R(r)_{2p} \rightarrow 0$



$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma r/2}$$

$$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma r/2}$$

Orbitales np

- Parte angular de la función de onda
 - A diferencia de los orbitales ns no es una constante sino que muestra una dependencia con $\Psi(\theta, \phi)$
 - La parte angular del orbital $2p_z$ es la más fácil de analizar

$$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

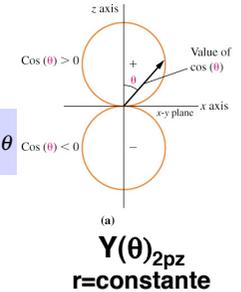
$$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

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

Orbital $2p_z$. Representación de la parte angular

- Todos los puntos con el mismo valor de r y θ tienen el mismo valor de la función de ondas
- Se obtienen dos esferas tangentes
- Valores que toma la función $\Psi(\theta)_{2p_z}$ en función del ángulo θ :
 - $\Psi(\theta)_{2p_z} > 0$ para $0 \leq \theta < \pi/2$,
 - $\Psi(\theta)_{2p_z} < 0$ para $\pi/2 < \theta < \pi$,
- Valores singulares de $Y(\theta)_{2p_z}$:
 - para $\theta = 0 \rightarrow \cos 0^\circ = 1$; $\theta = \pi \rightarrow \cos \pi = -1$
 - para $\theta = \pi/2 \rightarrow \cos \theta = 0$
 - plano xy es un plano nodal
- Valores extremos para $Y(\theta)_{2p_z}$:
 - la función $\Psi(\theta)_{2p_z}$ toma valores máximos (+1 o -1) sobre el eje z ($\theta = 0, \pi$)
 - Para una distancia dada, la probabilidad de encontrar al electrón es máxima sobre el eje z

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



Función de probabilidad del orbital $2p_z$

- Función de probabilidad $\Psi^2_{2p_z}$:

$$\Psi^2_{2p_z} = R^2(r)_{2p_z} \cdot Y^2(\theta)_{2p_z}$$
- La probabilidad máxima de encontrar al electrón $2p_z$ se presenta sobre los semiejes z a cierta distancia del núcleo a la cual es máxima la función $R^2(r)_{2p_z}$
- El orbital $2p_z$ tiene las zonas de máxima probabilidad electrónica orientadas y distribuidas según direcciones preferenciales del espacio, al contrario que los orbitales "ns"
- Todos los puntos del plano xy constituyen un plano nodal: $Y^2(\theta)_{2p_z} = 0$

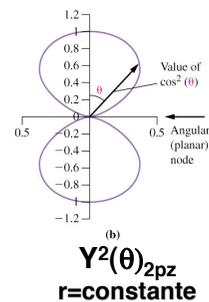
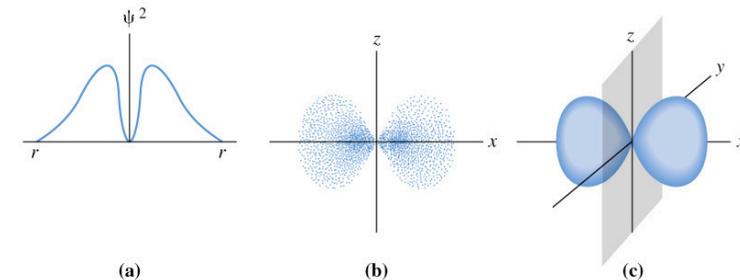


Diagrama de contorno del $2p_z$. Los contornos son las líneas del plano yz en las que $Y^2_{(2p_z)}$ es constante; en tres dimensiones encierran el 50% y el 99% de la densidad de probabilidad total.

Orbitales p



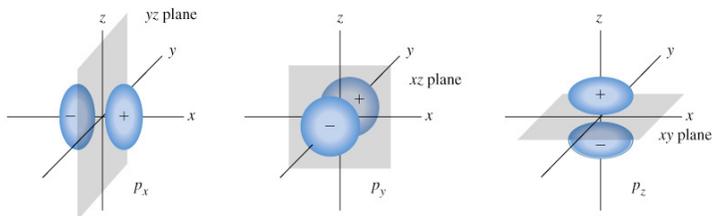
a) El Valor de Ψ^2 es cero en el núcleo, aumenta hasta un máximo a cierta distancia (según el eje x , y o z) y luego disminuye al aumentar la distancia.

b) Los puntos representan la probabilidad y la densidad de carga del electrón en un plano que pasa a través del núcleo (p.e. el plano xz)

c) Superficie límite que encierra el 90% de probabilidad de encontrar al electrón $2p_x$. La probabilidad disminuye hasta hacerse cero en el plano nodal yz .

Representaciones Ψ^2 . Son lóbulos alargados

Nodos en los orbitales p



Orbitales 2p:

- Los tres orbitales 2p son:
 - perpendiculares entre sí
 - presentan fuerte carácter direccional
- Los orbitales 2p no tienen nodos en la parte radial
- La superficie nodal se debe a la parte angular

Los orbitales p se representan dirigidos según los ejes x, y, z. En cada lóbulo se indica el signo de la Ψ_{2p} (debido a la parte angular $Y(\theta)_{2p}$, ya que $R(r)_{2p}$ es positivo) y **no deben confundirse con cargas eléctricas.**

Orbitales p

$$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$$

$$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$$

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

$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma r/2}$$

$$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma r/2}$$

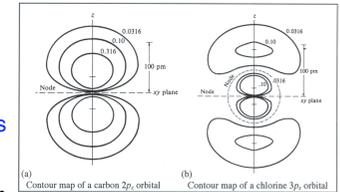
Orbitales 3p:

- Los tres orbitales 3p tienen la misma parte radial
 - Los orbitales 3p tienen 1 nodo radial
- La parte angular es la misma que los correspondientes a los 2p
 - Los orbitales 3p tienen 1 nodo angular cada uno

| función | plano nodal |
|-----------|-------------|
| Y_{2pz} | xy |
| Y_{2px} | yz |
| Y_{2py} | xz |

Orbitales np:

- el tamaño aumenta en la serie: $2p < 3p < 4p \dots$
- el número de nodos radiales de las funciones np viene dado por $n-2 = n - l - 1$



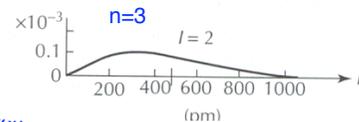
- el número de nodos angulares es siempre l

Orbitales d. Función radial

Parte radial orbitales 3d:

- $R(r)_{3d}$ es siempre > 0
 - $r=0 \Rightarrow R(r)_{3d} = 0$
 - $r \rightarrow 0 \Rightarrow R(r)_{3d} \rightarrow 0$
- No hay nodos radiales

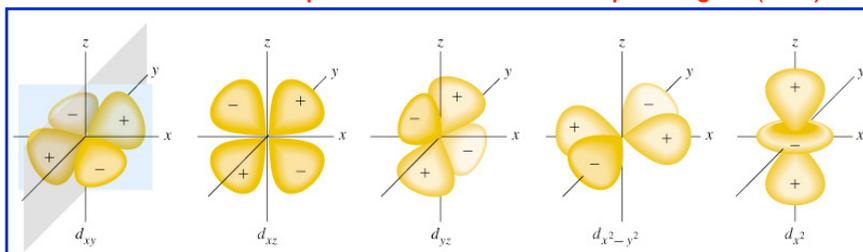
$$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma r/2}$$



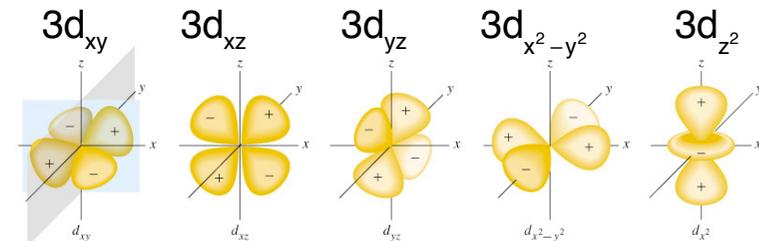
Parte angular:

- presentan 2 superficies nodales angulares

Orbitales 3d: Presentan 2 superficies nodales debido a la parte angular ($l=2$).



Orbitales d

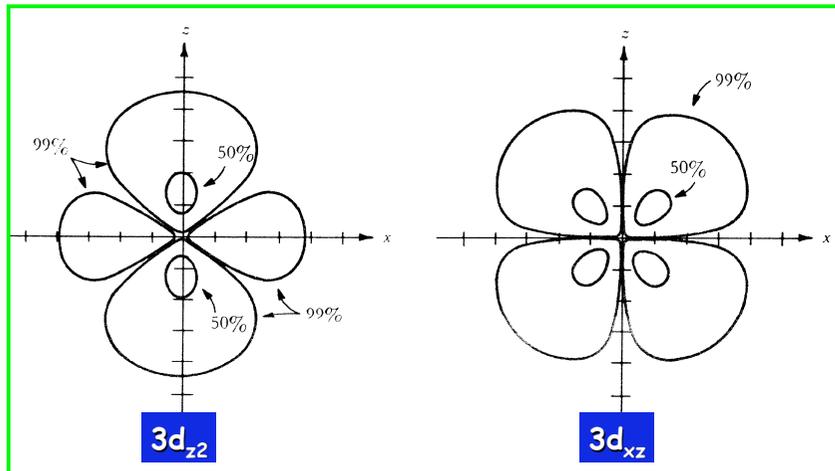


Las designaciones xy, xz, etc se relacionan con el número cuántico m_l . El número de superficies nodales es igual al número cuántico l . Para los orbitales 3d hay dos superficies nodales angulares (las del orbital d_{z^2} son cónicas)

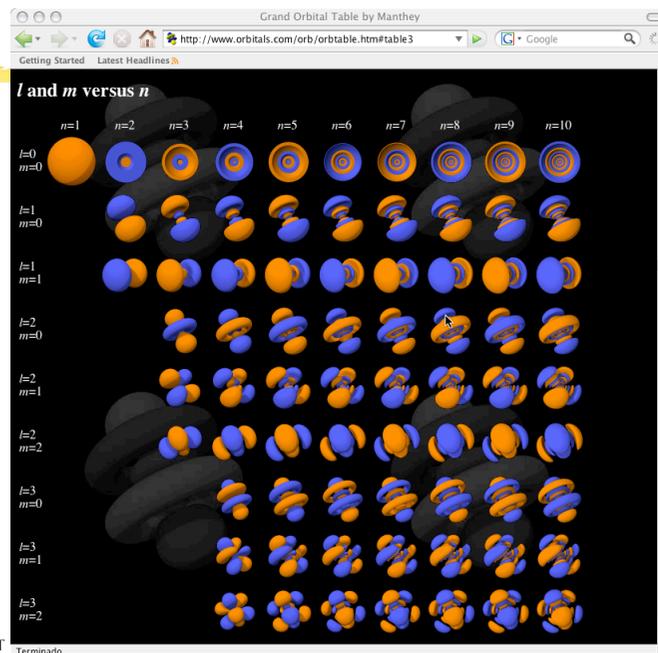
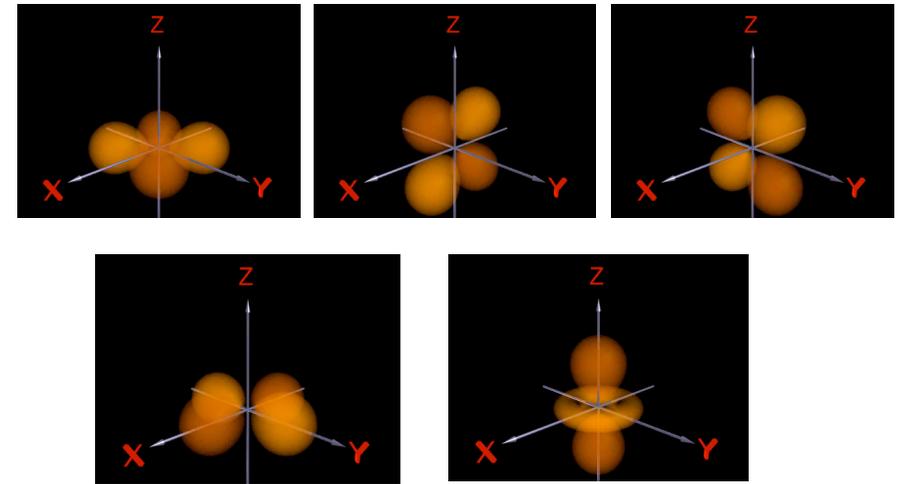
| función | planos nodales |
|----------------|-------------------|
| $3d_{xy}$ | XZ, YZ |
| $3d_{xz}$ | XY, YZ |
| $3d_{yz}$ | XY, XZ |
| $3d_{x^2-y^2}$ | Bisectrices: XY-Z |
| $3d_{z^2}$ | Superficie cónica |

Orbitales d

- Diagramas de contorno en el plano xz de los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{xz}$



Orbitales d

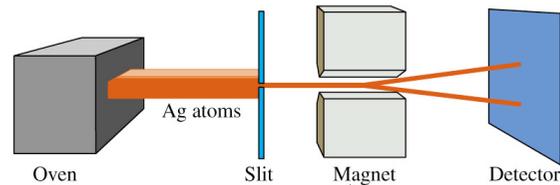


6.- El cuarto número cuántico

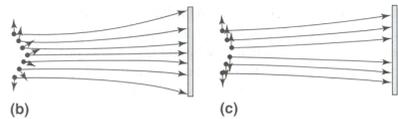
Espín electrónico

Espin electrónico

Experimento de Stern-Gerlach (1921)



campo magnético no uniforme

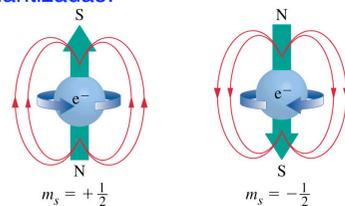
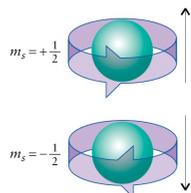


Experimento de Stern-Gerlach

- Se vaporiza plata en un horno y los átomos se hacen pasar a través de un campo magnético
- **Observación:** El haz de átomos se desdobra en dos.
- **Explicación:**
 - ◆ Un electrón, debido a su espín, genera un campo magnético.
 - ◆ Un par de electrones con espines opuestos no tiene campo magnético neto.
 - ◆ En un átomo de Ag, 23 electrones tienen un tipo de espín y 24 del tipo opuesto. La dirección del campo magnético neto producido depende solamente del espín desapareado.
 - ◆ En un haz de átomos de Ag existe la misma probabilidad de que el electrón desapareado tenga espín $+1/2$ que $-1/2$. El campo magnético inducido por los átomos interactúa con el campo magnético externo, no uniforme, desdoblándose el haz de átomos de Ag en 2 haces.

Espín electrónico

- Espín (del inglés spin):
- El electrón posee momento angular de rotación intrínseco:
 - ◆ de naturaleza mecánico-cuántica
 - ◆ no depende del estado orbital
 - ◆ es una magnitud vectorial
 - $|\text{m.a.s.}| = (h/2\pi)[s(s+1)]^{1/2}$;
 - s es el número cuántico de espín $= 1/2$
- Direcciones del vector m.a.s. están cuantizadas:
 - ◆ $m_s(h/2\pi)$
 - ◆ $m_s = +1/2$ ó $-1/2$



Visualización del espín del electrón
 Dos electrones con espines opuestos
 generan campos magnéticos opuestos que
 se anulan entre sí.

Tabla de orbitales atómicos

| | $\ell=0$ $m=0$ | $\ell=1$ $m=0$ $m=1$ | $\ell=2$ $m=0$ $m=1$ $m=2$ | $\ell=3$ $m=0$ $m=1$ $m=2$ $m=3$ |
|-------|-------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| $n=1$ | | | | |
| $n=2$ | | | | |
| $n=3$ | | | | |
| $n=4$ | | | | |

<http://www.orbitals.com/orb/>



Fin



NOBEL PRIZE WINNERS--NUCLEAR PHYSICS:

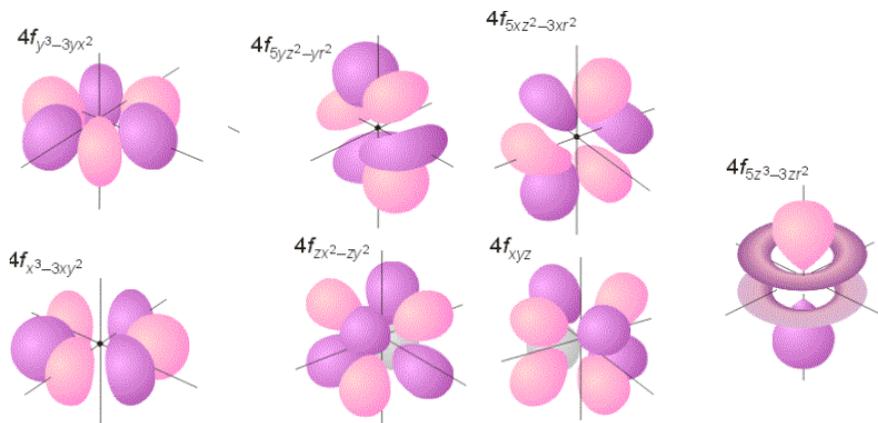
The 1982 Nobel Stamps issue illustrates the theme nuclear physics and honours five winners of the Nobel Prize in Physics. They were rewarded for their work in developing a new atomic theory--quantum mechanics. The Laureates are: NIELS BOHR, Denmark (1922), ERWIN SCHRÖDINGER, Austria (1933), LOUIS DE BROGLIE, France (1929), PAUL DIRAC, England (1933) and WERNER HEISENBERG, Germany (1932).



Para saber mas...

Orbitales f

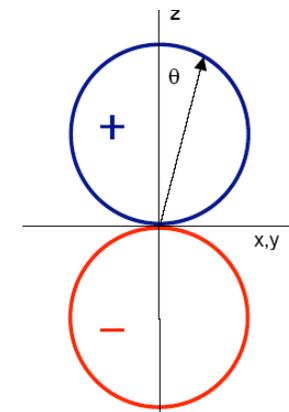
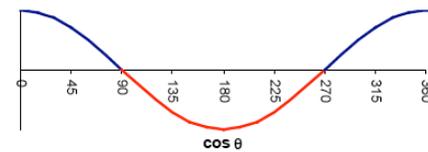
Orbitales f



Orbital 2p_z. Representacion de la parte angular

The 2p_z orbital

The angular component $Y(p_z) \propto \cos\theta$



- Two lobes, separated by *angular node*
- p_z oriented along z-axis: node is xy plane
- p_x and p_y oriented along x- and y-axes
- For Ψ , two lobes have *different phase*
- For Ψ^2 , lobes must always be (+)