

BIBLIOGRAFÍA:

- * “Química. Curso Universitario” B.M. Mahan y R.J. Myers
- * “Química Física” I.N. Levine
- * “Química Física” T. Engel y P.Reid
- * “Introducción al enlace químico” S. Tolosa Arroyo
- * “Química General” R.H. Petrucci, W.S. Harwood y F.G. Herring
- * “Química: La Ciencia Básica ”M.D. Reboiras
- * “Fundamentos de Química General” J.L. Lozano y J.L. Vigata

CONTENIDOS DEL TEMA:

- 3.1. Ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno
- 3.2. Funciones de onda del átomo de hidrógeno.
- 3.3. Función de distribución radial.
- 3.4. Átomos polielectrónicos.

Repaso: Número atómico y configuración electrónica, derivación e integración.

3.1.- ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

- * Además de ser una comprobación de la Mecánica Cuántica, el estudio teórico del átomo de hidrógeno es importante ya que sirve de base para el estudio y predicción del comportamiento del electrón en sistemas más complejos (átomos polielectrónicos y moléculas).
- * En la Mecánica Cuántica no hay que postular la existencia de números cuánticos, surgen al aplicar el postulado, más general, de que “la ecuación de Schrödinger describe correctamente el comportamiento de cualquier sistema atómico”.

- * **Sistema átomo de hidrógeno:** Sistema de 2 partículas en el que un núcleo, de carga $+Z \cdot e$, y un electrón, de carga $-e$, interactúan según la Ley de Coulomb. (Átomos hidrogenoides: para H, $Z=1$; para He^+ , $Z=2$, para Li^{2+} , $Z=3$).

El movimiento interno se puede reducir a un problema de una sola partícula de masa reducida μ , como se vio en el tema anterior.

La energía potencial de atracción entre núcleo y electrón, viene determinada por la ley de

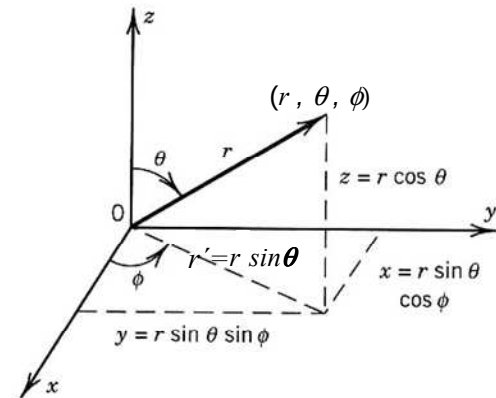
Coulomb: $V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, donde r es la distancia entre el núcleo y el electrón.

V depende sólo de r , $V(r)$, es decir, depende de las coordenadas relativas, $V(x,y,z)$, y es independiente del tiempo. Así, al aplicar la ecuación de Schrödinger independiente del

tiempo:
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right] + V(x,y,z)\psi = E\psi.$$

Y aplicando la función de energía potencial:
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

Como se ha comentado, V tiene simetría esférica, depende de r , por lo que es más sencillo resolver la ecuación de Schrödinger si se utiliza, en lugar de coordenadas cartesianas, un sistema de coordenadas esféricas polares:



r : Módulo del vector $\vec{r}$ que une el origen de coordenadas con el punto. $0 \leq r \leq \infty$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

θ : Ángulo entre el vector $\vec{r}$ y el eje z .

ϕ : Ángulo entre la proyección del vector $\vec{r}$ sobre el plano xy y el eje x .

$$\left. \begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ z &= r \cos \theta \\ y &= r' \sin \phi = r \sin \theta \sin \phi \\ x &= r' \cos \phi = r \sin \theta \cos \phi \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 0 &\leq r \leq \infty \\ 0 &\leq \theta \leq \pi \\ 0 &\leq \phi \leq 2\pi \end{aligned}$$

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

La ecuación de Schrödinger para el hidrógeno en coordenadas esféricas polares es la siguiente:

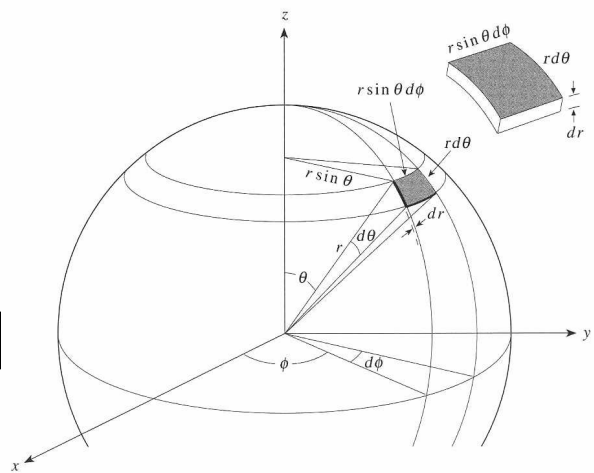
$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \hbar^2 \underbrace{\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right]}_{\text{Parte angular}} + 2\mu r^2 [V(r) - E] \psi = 0$$

Parte de la ecuación depende sólo de r y parte sólo de θ y ϕ , por lo tanto se puede aplicar el método de separación de variables y buscar soluciones del tipo:

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

Así la función de onda para el átomo de hidrógeno, ψ , puede expresarse como producto de 2 funciones: una depende sólo de r y se denomina parte radial, R , y la otra depende de θ y ϕ y se denomina parte angular, χ , ésta se descompone a su vez en el producto de 2 funciones, que dependen cada una de una variable independiente: $\chi(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$.

- * Las soluciones representadas por: $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$ contienen 3 números cuánticos (n, l, m_l), es decir, cada solución posible viene determinada por la asignación de 3 números enteros a la función solución general. Estos números cuánticos aparecen de forma análoga al caso del sistema de “la partícula en una caja de potencial” (debido a las condiciones de contorno del sistema).



- * Al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se obtiene que las funciones resultantes sólo existen para valores de energía determinados por la expresión:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad \left(a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{e^2 \pi \mu} \right)$$

La energía, en los átomos hidrogenoides, está cuantizada solamente por el **número cuántico principal**, n , y es independiente de los otros 2 números cuánticos, l y m_l , por lo que habrá *niveles de energía degenerados*. El **estado fundamental** de los átomos hidrogenoides se corresponde con $n=1$, para el hidrógeno: $E_I = -13.6$ eV. Los valores obtenidos se corresponden con los deducidos por el modelo atómico de Bohr.

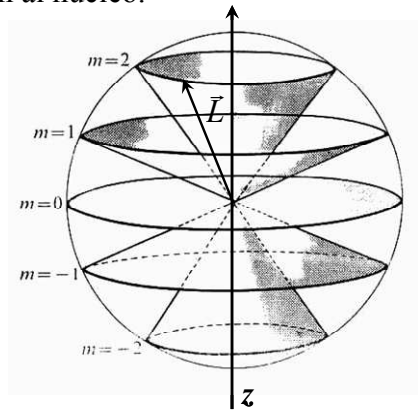
Las funciones de onda, soluciones de la ecuación de Schrödinger para el hidrógeno e hidrogenoides, se suelen llamar **orbitales**.

- * **Números cuánticos:** Hay 3 números cuánticos para definir los orbitales y un cuarto número cuántico relacionado con el “espín” del electrón.

+ **Número cuántico principal, n :** ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Es el único que interviene en la expresión de la energía (ver más arriba) para los niveles energéticos del átomo de hidrógeno e hidrogenoides. No tiene nada que ver con el momento angular, más bien es responsable de precisar la distancia media del electrón al núcleo.

+ **Número cuántico azimutal, l :** ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$).

Describe el momento angular del electrón en el átomo, $\vec{L}$, mediante la ecuación: $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$. Los valores permitidos de l están limitados por el valor de n , ya que si el electrón tiene momento angular, implica energía cinética, la cual no puede superar a la energía total.



+ **Número cuántico magnético, m_l :** ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$).

Describe el valor de la componente z del momento angular, L_z , esto es, la orientación del vector $\vec{L}$: $L_z = \hbar \cdot m_l$. Lógicamente los valores de m_l están condicionados por el valor de l , ya que la componente z no puede ser mayor que el momento angular total.

+ **Número cuántico magnético del espín del electrón, m_s :** ($m_s = \pm 1/2$). Describe el momento angular intrínseco del electrón, denominado “espín”. Se puede imaginar como una rotación del electrón alrededor de su propio eje, pero esta descripción no tiene por qué ser cierta, ni siquiera se sabe cómo es la estructura de un electrón.

- * La distribución del electrón alrededor del núcleo viene descrita por una función de onda (orbital) que está determinada por los 3 números cuánticos: n , l y m_l . El “espín” del electrón se especifica por el 4º número cuántico m_s . Este espín se predice al plantear la ecuación relativista mecanocuántica para un sistema unielectrónico (Dirac, 1928); en la versión no relativista de la mecánica cuántica de Schrödinger que se está explicando, la existencia del espín del electrón debe añadirse a la teoría como un postulado adicional.
- * Como el valor de n restringe los valores posibles de l y el valor de l , a su vez, restringe los valores permitidos de m_l , solamente son posibles ciertas combinaciones de los números cuánticos que describen correctamente los diferentes estados del sistema. En general, el número de combinaciones posibles de números cuánticos con el mismo valor de n es $2n^2$.

Nomenclatura de los posibles orbitales:

Orbital	n	l	m_l	Orbital	n	l	m_l
1s	1	0	0	3p _y	3	1	± 1
2s	2	0	0	3p _z	3	1	0
2p _x	2	1	± 1	3d _{x²-y²}	3	2	± 2
2p _y	2	1	± 1	3d _{xz}	3	2	± 1
2p _z	2	1	0	3d _{z²}	3	2	0
3s	3	0	0	3d _{yz}	3	2	± 1
3p _x	3	1	± 1	3d _{xy}	3	2	± 2

$m_s = +1/2$: electrón α ($\uparrow$ “up”)

$m_s = -1/2$: electrón β ($\downarrow$ “down”)

- * El estado de energía más bajo o **estado fundamental** del átomo de hidrógeno viene determinado por los números cuánticos: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$. El estado fundamental del átomo de hidrógeno tiene degeneración doble.
Otras combinaciones de los números cuánticos corresponden a estados de mayor energía, a **estados electrónicos excitados**.
- * El cambio de distribución de un electrón alrededor del núcleo se llama **transición entre orbitales**. Las transiciones entre orbitales son las que dan lugar a la aparición de las líneas espectrales en los espectros atómicos.

3.2.- FUNCIONES DE ONDA DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el hidrógeno e hidrogenoides se suelen llamar **orbitales** y vienen representadas por: $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$.

La densidad de probabilidad es:
$$P_{n,l,m_l} = |\psi_{n,l,m_l}|^2 = |R_{n,l}(r) \cdot \chi_{l,m_l}(\theta, \phi)|^2$$

Y la probabilidad de encontrar el electrón en elemento de volumen $d\tau$ es:

$$|\psi_{n,l,m_l}|^2 d\tau = |R(r) \cdot \chi(\theta, \phi)|^2 d\tau = |R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Un orbital es una **función de onda espacial** de un electrón. Suele representarse como una superficie de densidad de probabilidad constante que encierra una gran probabilidad (por ej. 90%) de encontrar al electrón.

Partes angular y radial de las funciones de onda del átomo de hidrógeno			
(l, m_l)	Parte angular $\chi(\theta, \phi)$	(n, l)	Parte radial $R(r)$
$(0, 0)$	$\chi(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$(1, 0)$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
$(1, \pm 1)$	$\chi(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$(2, 0)$	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
$(1, \pm 1)$	$\chi(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$	$(2, 1)$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$(1, 0)$	$\chi(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$		
$(2, 0)$	$\chi(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$		
$(2, \pm 1)$	$\chi(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$(3, 0)$	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma/2}$
$(2, \pm 1)$	$\chi(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$(3, 1)$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/2}$
$(2, \pm 2)$	$\chi(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$(3, 2)$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$(2, \pm 2)$	$\chi(d_{xy}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$		

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

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

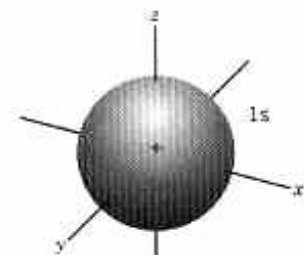
* Todos los orbitales de un mismo tipo (s, p ó d) tienen el mismo comportamiento angular (igual χ) independientemente del número cuántico principal, n , que posean, es decir, χ depende de los números cuánticos l y m_l .

* La parte radial, R , depende de n y l , pero es independiente de m_l .

Para encontrar la función de onda, ψ , de un estado particular, basta con multiplicar las partes angular y radial apropiadas.

* **Orbitales tipo s:**

$$\begin{aligned} \psi(1s) &= R(1s) \cdot \chi(s) & |\psi(1s)|^2 &= |R(1s)|^2 \cdot |\chi(s)|^2 \\ \psi(2s) &= R(2s) \cdot \chi(s) & |\psi(2s)|^2 &= |R(2s)|^2 \cdot |\chi(s)|^2 \\ \psi(3s) &= R(3s) \cdot \chi(s) & |\psi(3s)|^2 &= |R(3s)|^2 \cdot |\chi(s)|^2 \end{aligned}$$



La parte angular para los orbitales tipo s es común, $\chi(s)$, y no depende de las coordenadas angulares, θ y ϕ , es una constante. Esto da lugar a que los orbitales s tengan **simetría esférica**.

La parte radial, $R(ns)$, varía dependiendo del valor de n , pero en todos ellos aparece un valor máximo para $r=0$, en el propio núcleo, y un factor exponencial que hace que $R(ns)$ tienda a cero cuando r tiende a infinito.

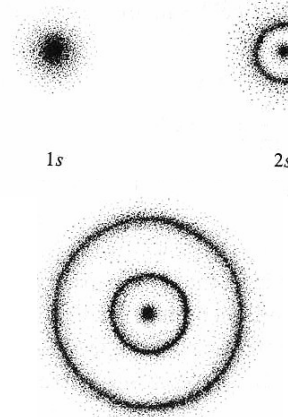
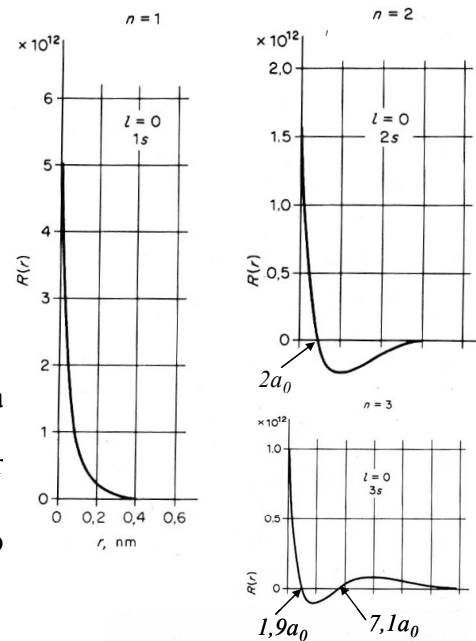
$$R(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

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

Nodos radiales: son valores de r para los que la densidad de probabilidad, $|\psi|^2$, es cero. Para encontrar dichos nodos se puede ver para qué valores $|R|^2 = 0$, o también $R=0$. El número de nodos radiales = $n-l-1$.

También es interesante conocer los puntos de máxima densidad de probabilidad de encontrar al electrón, es decir, para qué coordenadas $|\psi|^2$ toma valores máximos. En el caso de los orbitales tipo s , al ser la parte angular constante, los valores máximos de $|\psi(ns)|^2$ serán los mismos que para $|R(ns)|^2$. Se observa que el máximo valor se da para $r=0$, y para los orbitales $2s$ y $3s$ aparecen máximos locales (en un número igual a $n-1$).



* Orbitales tipo p:

$$\psi(2p_x) = R(2p) \cdot \chi(p_x) \quad |\psi(2p_x)|^2 = |R(2p)|^2 \cdot |\chi(p_x)|^2$$

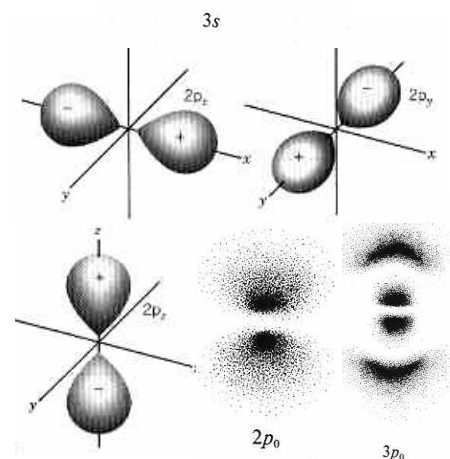
$$\psi(2p_y) = R(2p) \cdot \chi(p_y) \quad |\psi(2p_y)|^2 = |R(2p)|^2 \cdot |\chi(p_y)|^2$$

$$\psi(2p_z) = R(2p) \cdot \chi(p_z) \quad |\psi(2p_z)|^2 = |R(2p)|^2 \cdot |\chi(p_z)|^2$$

$$\psi(3p_x) = R(3p) \cdot \chi(p_x) \quad |\psi(3p_x)|^2 = |R(3p)|^2 \cdot |\chi(p_x)|^2$$

$$\psi(3p_y) = R(3p) \cdot \chi(p_y) \quad |\psi(3p_y)|^2 = |R(3p)|^2 \cdot |\chi(p_y)|^2$$

$$\psi(3p_z) = R(3p) \cdot \chi(p_z) \quad |\psi(3p_z)|^2 = |R(3p)|^2 \cdot |\chi(p_z)|^2$$



Para los orbitales tipo p la parte angular no es una constante y depende de las coordenadas angulares por lo que no tienen simetría esférica. Se pueden definir los **nodos angulares**: como superficies del espacio donde la densidad de probabilidad es cero debido a que la parte angular es cero (*planos nodales*). El número de planos nodales es igual a l .

El número de nodos radiales es $n-l$:

Para los orbitales $2p$, $R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$, será cero para $r=0$

Para los orbitales $3p$, $R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) \frac{2Zr}{3a_0} e^{-Zr/3a_0}$,

será cero para $r=0$ y para $r=6a_0/Z$

Los nodos angulares, $\chi(p_{x,y,z}) = 0$:

$$\chi(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi \rightarrow \begin{cases} \sin\theta = 0 \\ \text{ó} \\ \cos\phi = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \theta = 0, \pi \Rightarrow \text{Eje } z \\ \text{ó} \\ \phi = \pi/2, 3\pi/2 \Rightarrow \text{Plano } yz \text{ (1 plano nodal)} \end{cases}$$

Calcule los planos nodales para los otros dos casos.

Los orbitales p_x , p_y y p_z presentan las mismas superficies de densidad de probabilidad, pero con diferentes orientaciones. Son orbitales degenerados energéticamente, pero en presencia de un campo magnético externo al átomo dependiendo cada una de las orientaciones se producirán pequeñas diferencias de energía debidas al efecto del campo magnético externo.

Para conocer los puntos de máxima densidad de probabilidad de encontrar al electrón, es decir, los valores máximos de $|\psi(np)|^2$, habrá que determinar los puntos en los que la parte radial al cuadrado y la parte angular al cuadrado tengan valores máximos de forma simultánea: Ejemplo para el orbital $2p_x$:

$$|\psi(2p_x)|^2 = |R(2p)|^2 \cdot |\chi(p_x)|^2:$$

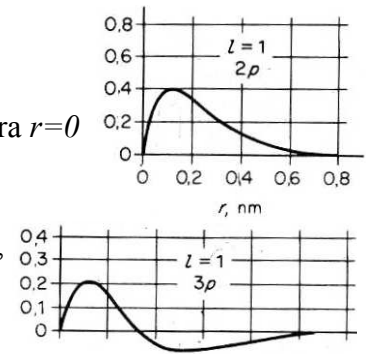
$$|R(2p)|^2 = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 \cdot r^2 \cdot e^{-Zr/a_0}:$$
 Para calcular el/los valor/es de r para los que $|R(2p)|^2$ es

máxima, se obtienen los valores para los que su primera derivada se hace cero, y de esos valores los que den un valor negativo en su segunda derivada serán máximos. Para el $2p$ hay un único valor de r para los que $|R(2p)|^2$ es máxima, $r=2a_0/Z$.

$$|\chi(p_x)|^2 = \left(\frac{3}{4\pi}\right) \cdot \sin^2\theta \cdot \cos^2\phi:$$
 Se realiza de forma análoga, mediante el cálculo de la

primera y segunda derivadas; en algunos casos, como en éste se puede obtener los máximos mediante un razonamiento lógico. $|\chi(p_x)|^2$ va a tomar valores máximos para los puntos que tengan como coordenadas: $\theta=\pi/2$ rad (plano xy) y $\phi=0, \pi$ rad (plano xz), esto es, los puntos que se encuentren a la vez en el plano xy y en el plano xz , es decir, los puntos del eje x .

Por lo tanto, $|\psi(2p_x)|^2$ será máximo para los puntos en el eje x y con un valor de $r=2a_0/Z$.



*** Orbitales tipo d:**

$$\psi(3d_{z^2}) = R(3d) \cdot \chi(d_{z^2})$$

$$\psi(3d_{xz}) = R(3d) \cdot \chi(d_{xz})$$

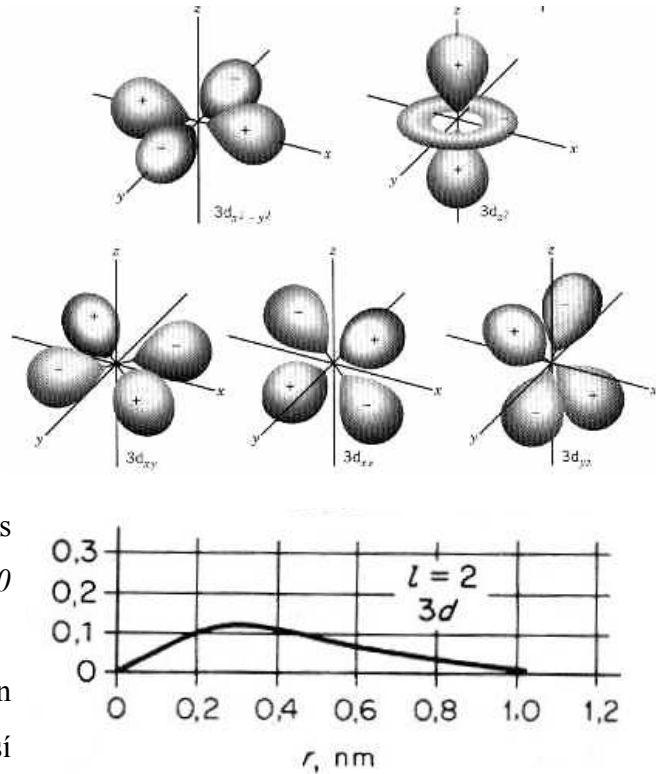
$$\psi(3d_{yz}) = R(3d) \cdot \chi(d_{yz})$$

$$\psi(3d_{x^2-y^2}) = R(3d) \cdot \chi(d_{x^2-y^2})$$

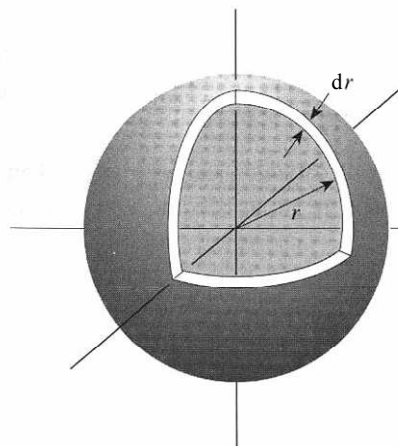
$$\psi(3d_{xy}) = R(3d) \cdot \chi(d_{xy})$$

Como los orbitales p , los 5 orbitales $3d$ son energéticamente degenerados, y están orientados en el espacio porque dependen de los ángulos, la parte angular no es constante. Presentan un nodo radial ($n-l$): $r=0$. Tienen 2 nodos, o planos, angulares (l).

Es conveniente que se calculen y determinen los planos nodales para cada orbital; así como también determinar los puntos de máxima probabilidad de encontrar al electrón ($|\psi(3d)|^2$ máxima).

**3.3.- FUNCIÓN DE DISTRUBUCIÓN RADIAL.**

Función de distribución radial: Es la probabilidad total de encontrar el electrón en un elemento diferencial de capa esférica, es decir, a una distancia del núcleo entre r y $r+dr$, es decir, dentro de un diferencial de volumen esférico.



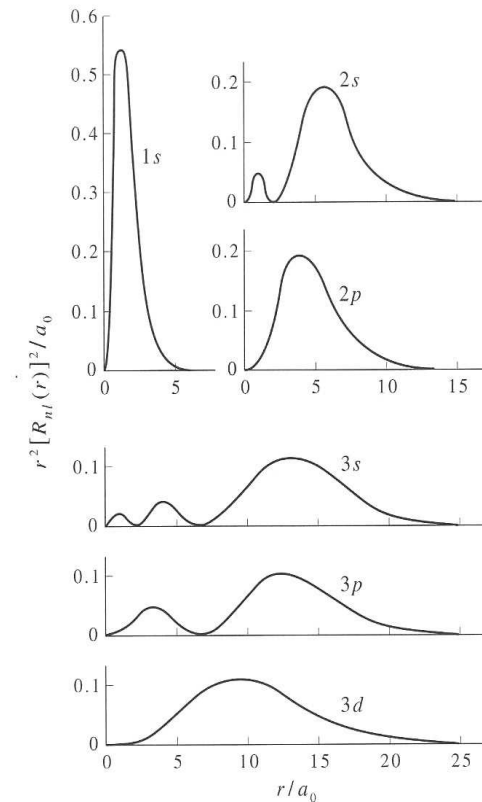
Se obtiene sumando la densidad de probabilidad para todos los ángulos:

$$\underbrace{\int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta}_{=1} \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2 d\phi}_{=1} \cdot |R(r)|^2 r^2 dr = r^2 |R(r)|^2 dr$$

Así, la función de distribución radial es: $|R(r)|^2 \cdot r^2$

- La probabilidad de encontrar al electrón muy cerca del núcleo es pequeña, porque en esta región r^2 es pequeño.
- El máximo de las curvas de distribución radial corresponde a las distancias al núcleo en que es más probable que se encuentre el electrón.

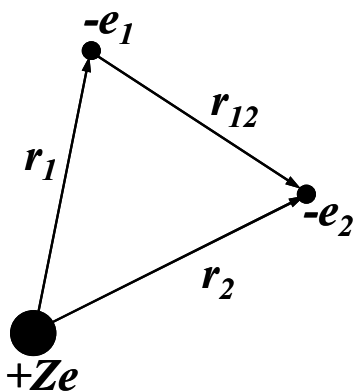
- La distancia del electrón al núcleo en el máximo de las curvas de distribución radial en las que sólo hay 1 máximo (1s, 2p, 3d, ...) es exactamente igual al radio de la correspondiente órbita calculada por la Teoría de Bohr ($n^2 a_0 / Z$).
- En promedio, el electrón 2s se encuentra a más distancia del núcleo que el 1s, por lo que va a tener una mayor energía.
- La probabilidad total de encontrar al electrón muy cerca del núcleo, para igual n , disminuye al aumentar l . (*Penetración en el núcleo*).



3.4.- ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.

La aplicación de la Mecánica Cuántica a los átomos polielectrónicos es un procedimiento matemático muy complejo. Para un átomo con N electrones, su ecuación de Schrödinger tendrá $3N$ coordenadas, además hay que tener en cuenta la atracción coulombica del núcleo hacia todos y cada uno de los electrones, así como las repulsiones de cada electrón con todos los restantes. Esto implica que la solución de la ecuación de Schrödinger para los átomos polielectrónicos es inviable, por lo que es necesario el uso de **modelos aproximados**.

* **Ejemplo:** Átomo de helio; el sistema consta de 3 partículas: por el núcleo (carga $+Ze$) y por dos electrones, e_1 y e_2 , (carga $-e$).



La función de onda depende de 6 variables:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

La energía potencial se puede desglosar en 3 aportaciones:

- Atracción del e_1 por el núcleo: $V_1 = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r_1$
- Atracción del e_2 por el núcleo: $V_2 = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r_2$
- Repulsión entre los 2 electrones: $V_{12} = +e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{12}$

$$V = V_1 + V_2 + V_{12} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

El hamiltoniano viene dado por el término de energía cinética de cada uno de los dos electrones y por los tres términos desglosados de la energía potencial:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Si se pudiera ignorar V_{12} se podrían escribir dos ecuaciones de Schrödinger independientes, una para cada electrón, y la energía del átomo de helio y su función de onda serían:

$$E(\text{He}) = E_1 + E_2 \quad \psi(\text{He}) = \psi_1 \cdot \psi_2$$

Esto es un modelo de aproximación que se denomina **aproximación orbital**. En este modelo se supone que las funciones de onda de un átomo polielectrónico, con N electrones, pueden escribirse como el producto de N funciones de onda monoeléctricas (de átomos hidrogenoides), ya que se consideran a los N electrones independientes unos de otros. Es una aproximación demasiado simple para calcular energías reales (ej: la energía así calculada para el He es de $-1.74 \cdot 10^{-17}$ J, mientras que la experimental es de $-1.26 \cdot 10^{-17}$ J), ya que el componente de energía potencial de repulsión entre electrones es cuantitativamente bastante importante. Para evitar estas diferencias **Slater** introduce unos valores modificados de Z y n : son los *valores efectivos* Z^* y n^* , variando las expresiones de la energía y de la parte radial de las funciones de onda para hidrogenoides (para más detalles, ver “Introducción al enlace químico” de S. Tolosa en el Tema 2, apartado 2.4).

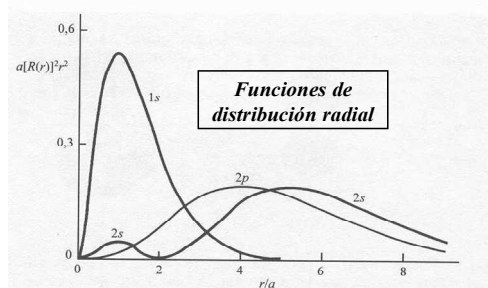
La aproximación orbital tiene gran importancia porque nos permite describir la estructura electrónica de un átomo de forma cualitativa con gran acierto, mediante la descripción de su **configuración**, es decir, indicando los orbitales hidrogenoides ocupados por los electrones pertenecientes al átomo. Por lo general, cuando se habla de la configuración electrónica de un átomo, se hace referencia al estado de mínima energía (**estado fundamental**).

- Para un átomo en su estado fundamental los electrones tenderán a ocupar los orbitales, estados, de menor energía que estén disponibles; es lo que se conoce como **Principio de “Building-Up”, de “Aufbau”, o de mínima energía**.
- El número máximo de electrones que pueden ser descritos por un mismo orbital (igual ψ) viene determinado por el **Principio de exclusión de Pauli**: “En un átomo no pueden existir 2 electrones con idénticos valores para los cuatro números cuánticos (n , l , m_l y m_s)”. Los electrones que ocupan el mismo orbital (igual ψ) pero presentan diferente valor de m_s se denominan electrones apareados.
- Mientras que para el átomo de hidrógeno los orbitales 2s y 2p tienen la misma energía, para los átomos polielectrónicos no es así, siendo el orbital 2s de menor energía que el 2p; la razón de este hecho está relacionada con el **apantallamiento de la carga nuclear** por los otros electrones. Este apantallamiento es el resultado de la repulsión entre electrones (componente V_{12} de la energía potencial). (*Modificación de Slater*)

En los átomos polielectrónicos, la energía de los orbitales de un mismo nivel energético (igual n) viene determinada en “gran medida” por el **carácter penetrante** de los diferentes

tipos de orbitales. Por lo general, cuanto mayor sea el carácter penetrante de un orbital, menor será el apantallamiento de la carga nuclear y, por tanto, menor la energía de ese orbital. Vamos a comentar este hecho con un ejemplo, el átomo de litio ($Z=3$):

El átomo de Li tiene 2 electrones descritos por el orbital 1s, que se van a encontrar la



+ **carácter penetrante** -
 ← **ns np nd** →
 - **apantallamiento** +
 →
 - **energía del orbital** +

mayor parte del tiempo próximos al núcleo, como se deduce de la función de distribución radial; mientras que los electrones descritos por los orbitales 2s y 2p están la mayor parte lejos del núcleo. Para el átomo de Li, la presencia de los 2 electrones internos del orbital 1s, debido a las repulsiones electrón-electrón, va a producir una menor atracción neta del núcleo por el tercer electrón situado en 2s ó 2p (*carga nuclear efectiva* Z_{ef}). Como se observa de la función de

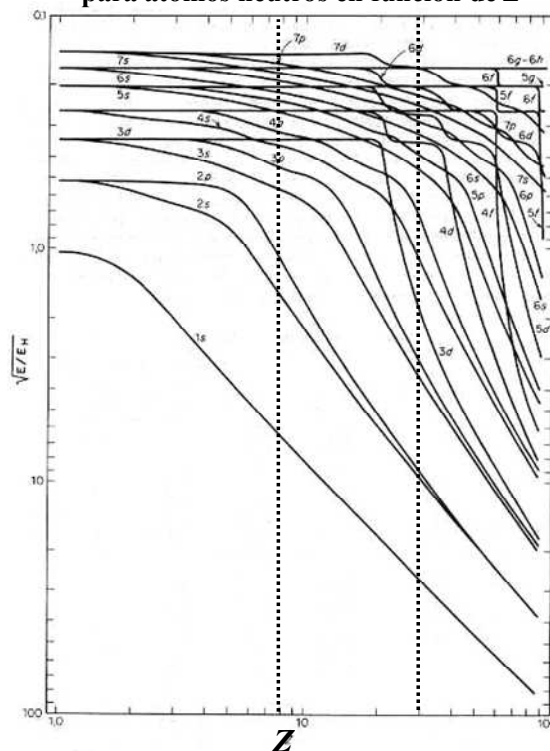
distribución radial, para el orbital 2s el electrón tiene un pequeño aumento de probabilidad cerca del núcleo, lo que da lugar a que este electrón **penetre** más en la zona de los electrones internos 1s que un electrón 2p. Esto da como resultado un apantallamiento y una energía menores para un electrón 2s que un 2p en el caso de un átomo de Li.

- * En realidad, la naturaleza del apantallamiento de la carga nuclear es más compleja y depende del número de electrones existentes en el átomo, por lo que el orden creciente de energía de los orbitales hidrogenoides puede variar de un tipo de átomo a otro, según su número de electrones.

- * De todas formas, para poder recordar el orden creciente de energía de los orbitales para muchos de los casos se puede describir una regla nemotécnica conocida como **regla $n+l$** :

- + La energía aumenta cuanto mayor sea $n + l$.
- + Para el caso de orbitales con el mismo valor de $n+l$, la energía será mayor cuanto mayor sea el valor de n .

Orden de energía de los orbitales para átomos neutros en función de Z



+ Para $Z=8$: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$
 + Para $Z=30$: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 5s \dots$

* **Regla de máxima multiplicidad de Hund:**

“Cuando varios electrones ocupan orbitales degenerados, éstos se disponen, en lo posible, ocupando orbitales diferentes y con los spines desapareados”. Se aplica cuando se debe decidir cómo ocupar orbitales degenerados.

- * **Otra regla nemotécnica:** Cuando, siguiendo el “orden normal” de llenado, se dan configuraciones $(n-1)d^4 ns^2$ ó $(n-1)d^9 ns^2$ la configuración de menor energía será $(n-1)d^5 ns^1$ ó $(n-1)d^{10} ns^1$.