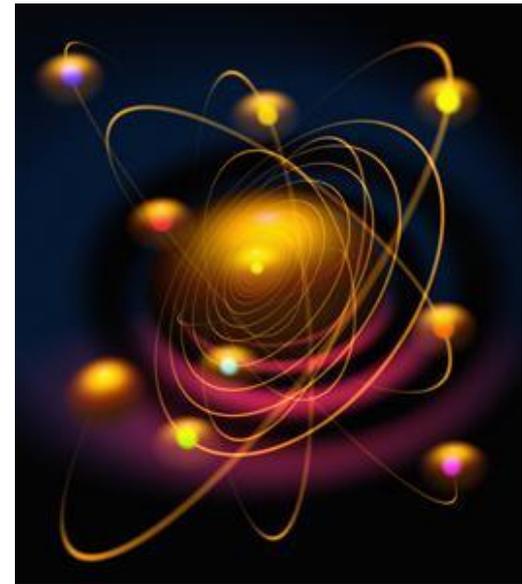


Tema 3: Estructura atómica: La corteza

1. Propiedades de las ondas
 - 1.1. Espectro electromagnético
 - 1.2. Interferencia y difracción
2. Espectros atómicos: líneas espectrales
 - 2.1. Color de la emisión según los átomos
 - 2.2. Espectro de absorción y emisión del hidrógeno
 - 2.3. Series espectroscópicas: serie de Balmer
 - 2.4. Ley de Rydberg
 - 2.5. Ley de Rayleigh-Jeans
 - 2.6. Ley de Planck y espectro de emisión solar. Líneas de Fraunhofer.
 - 2.7. Efecto fotoeléctrico
 - 2.8. Principio de combinación de Ritz
3. El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno
4. Dualidad onda-partícula de la materia
 - 4.1. Difracción y estructura
 - 4.2. Ley de Bragg
5. Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger
 - 5.1. Correcciones de Pauli y Dirac
 - 5.2. La partícula en una caja monodimensional
 - 5.3. Funciones de onda del electrón para el átomo de hidrógeno
 - 5.4. Números cuánticos



Tema 3: Estructura atómica: La corteza

6. Concepto de orbital

6.1. Principio de incertidumbre

7. Orbitales atómicos y números cuánticos

8. Espín del electrón

8.1. Principio de exclusión de Pauli

8.2. Degeneración orbital

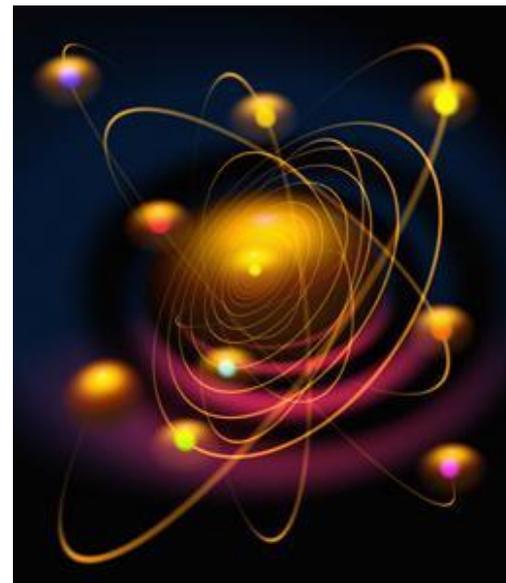
9. Llenado orbital y configuración electrónica

9.1. Principio de Aufbau

9.2. Principio de máxima multiplicidad

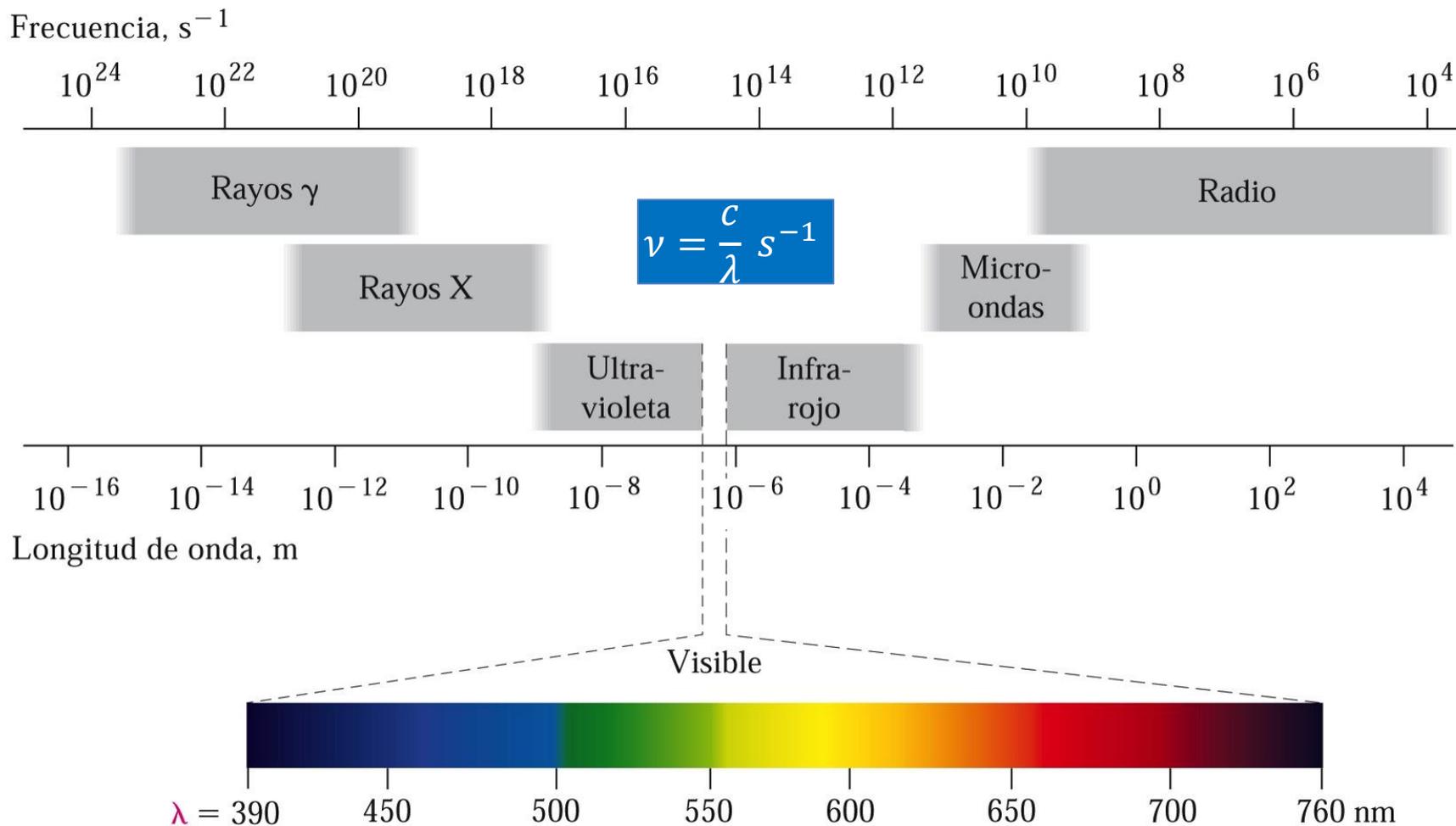
9.3. Configuración electrónica de estados excitados y de iones

9.4. Configuración electrónica y tabla periódica



Estructura atómica: la corteza

Propiedades de las ondas: espectro electromagnético

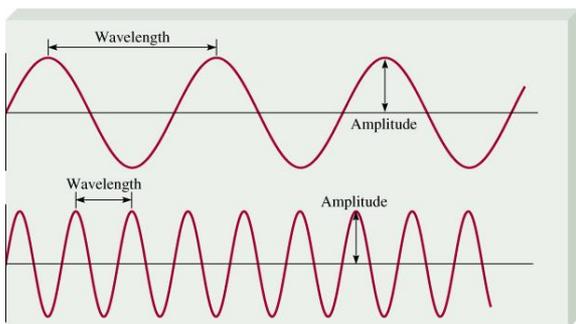


Estructura atómica: la corteza

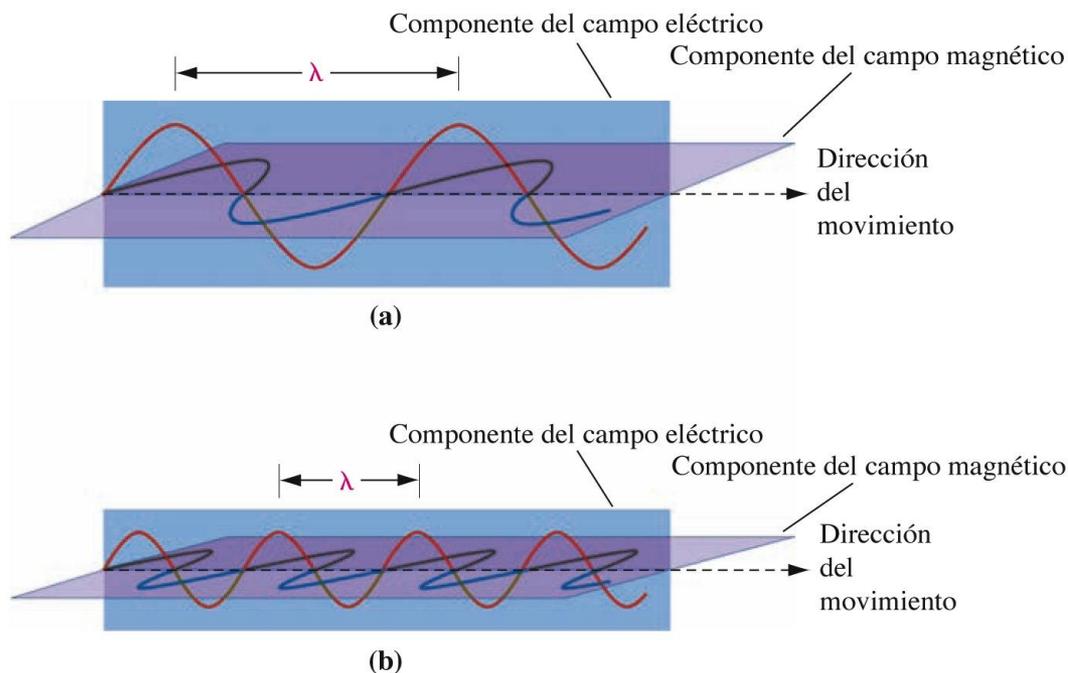
Propiedades de las ondas

Radiación electromagnética: la combinación de un campo eléctrico y otro magnético, oscilantes, ortogonales entre sí, que se propaga a través del espacio en paquetes Cuánticos, sin masa asociada, denominados fotones.

Baja ν



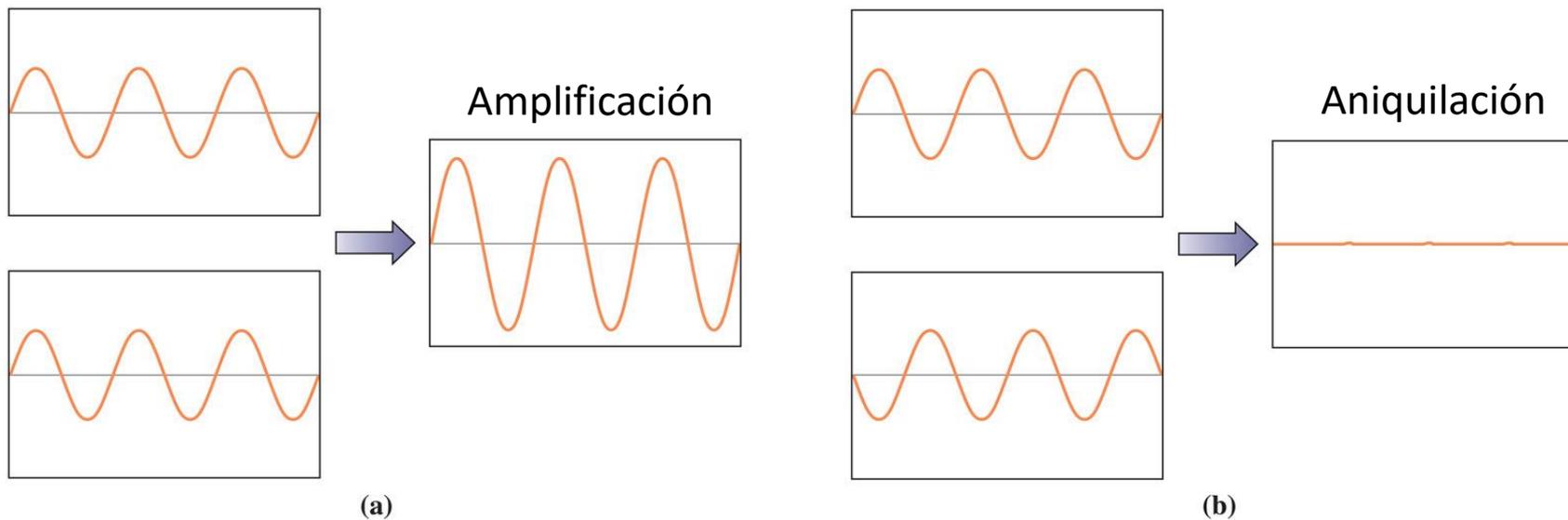
Alta ν



Estructura atómica: la corteza

Propiedades de las ondas: interferencia y difracción

Interferencia de ondas



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

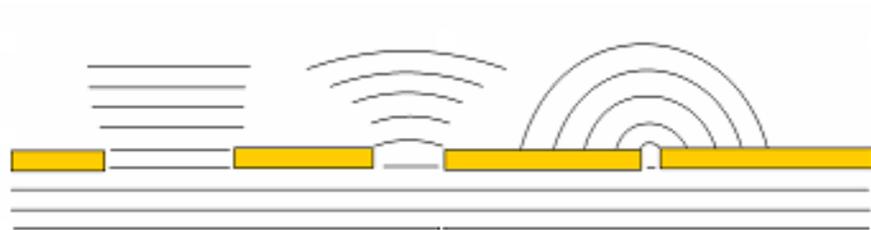


Estructura atómica: la corteza

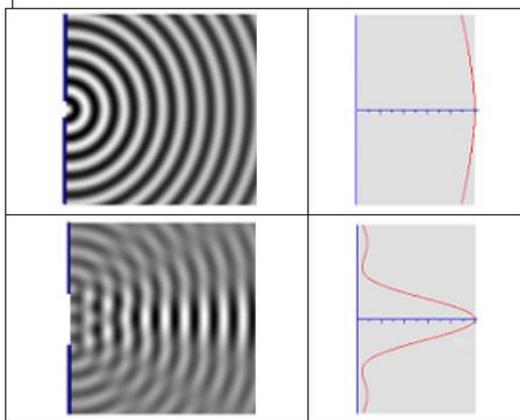
Propiedades de las ondas: interferencia y difracción

Difracción

Sucede cuando una onda encuentra un obstáculo o una rendija, originándose un nuevo frente de onda. La existencia de varios obstáculos originan diferentes frentes de onda que pueden interferir, amplificándose y aniquilándose de manera que generan un patrón de difracción característico. Este fenómeno sucede cuando la longitud de onda de la radiación es mayor o similar a las dimensiones del obstáculo.



programa gratuito Ondas 2.2 de Pedro Rodríguez Porca



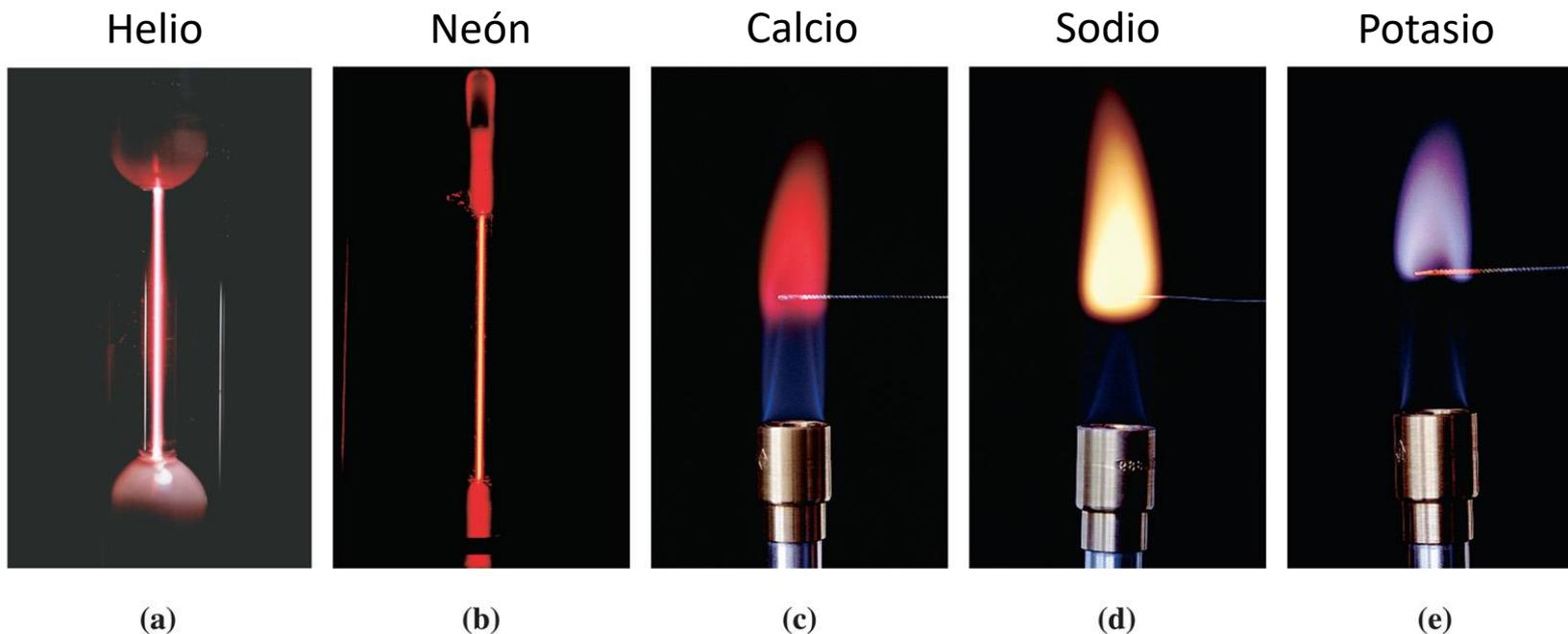
Tamaño de la rendija = longitud de onda

Tamaño de la rendija = 3 veces la longitud de onda



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales



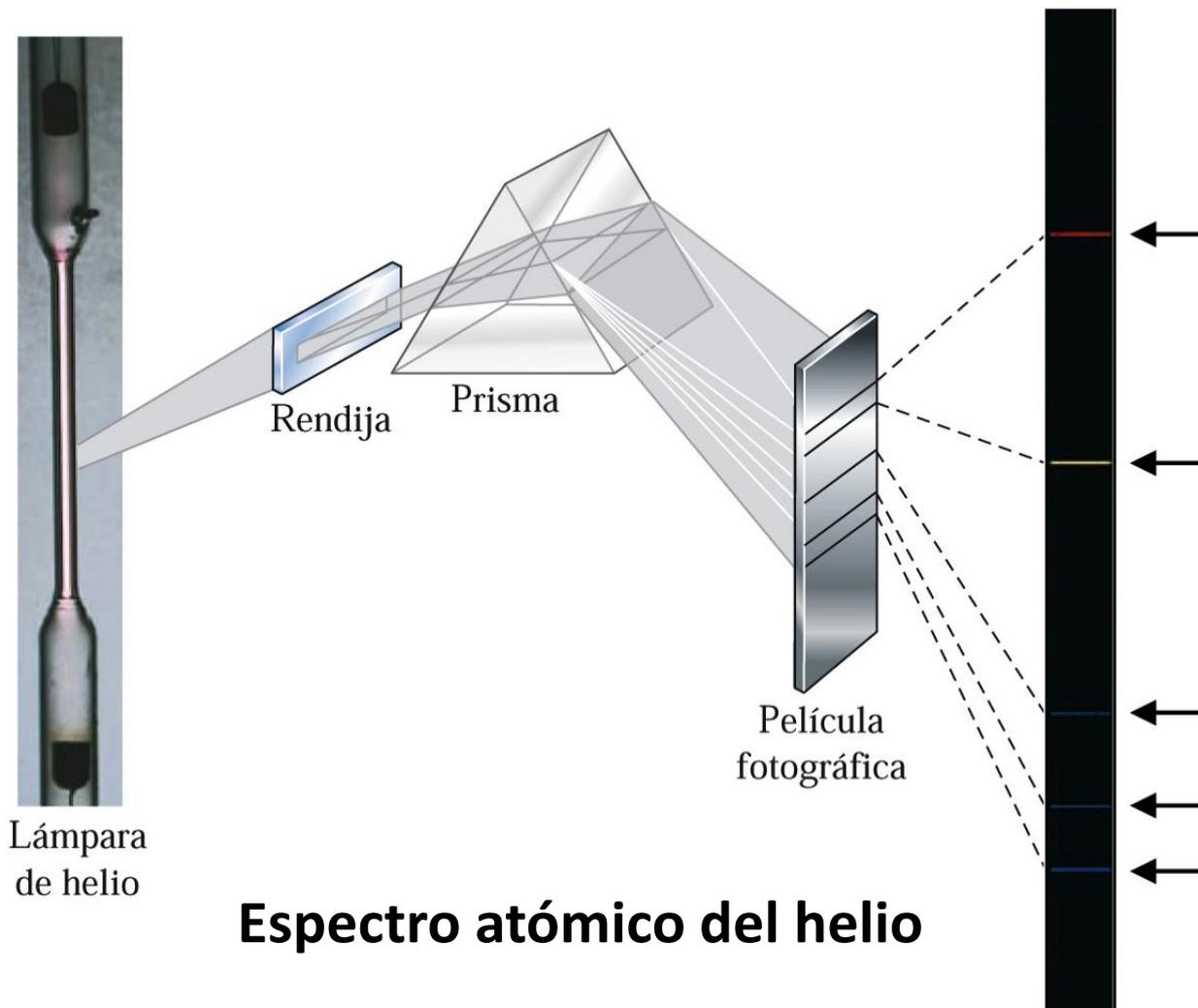
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

En 1850, Bunsen y Kirchhoff, determinan que las líneas espectrales de un elemento incandescente constituyen sus señas de identidad



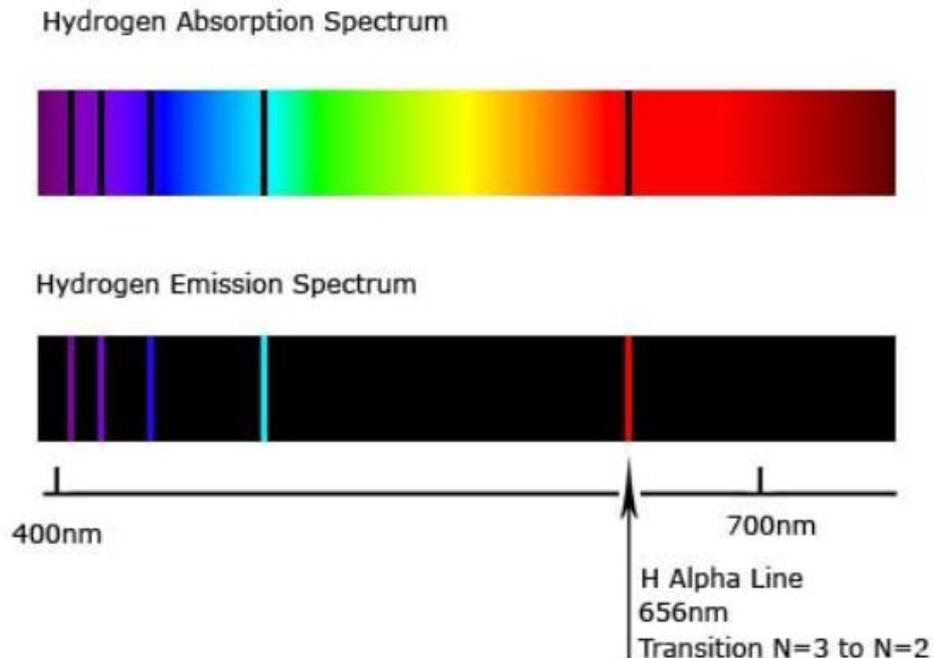
Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales



El espectro del hidrógeno era un problema para la física ya que no había ningún modelo que pudiera predecir la posición de esas líneas ni el por qué de su aparición, aunque sí que eran características de cada elemento. **La energía no se emitía o absorbía de forma continua.**

Las series espectrales corresponden a las transiciones entre diferentes niveles. La primera, la de Balmer (1885), corresponde saltos electrónicos entre niveles $n > 2$ y $n = 2$.



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

A partir de la fórmula deducida por Balmer y de datos de otras series, Rydberg propuso en 1890 la forma final de lo que se denomina **Ley de Rydberg**, una sencilla fórmula empírica que explicaba las líneas espectrales del hidrógeno con gran precisión.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{siendo } n_1 < n_2$$

R_H es la **constante de Rydberg** para el hidrógeno: $10967758,341 \text{ m}^{-1}$, y n_1 y n_2 , los niveles entre los que tienen lugar la transición electrónica (en un primer momento solo eran números enteros sin un significado físico concreto). Para la serie de Balmer, $n_1 = 2$ y $n_2 = 3, 4, 5, 6 \dots$



La de Balmer fue la primera porque entra dentro del visible

Posteriormente se observaron otras series corresponden a transiciones a partir de otro nivel

Lyman (1906): $n_1 = 1$ (UV)

Paschen (1908): $n_1 = 3$ (IR)

Brackett (1922): $n_1 = 4$ (IR)

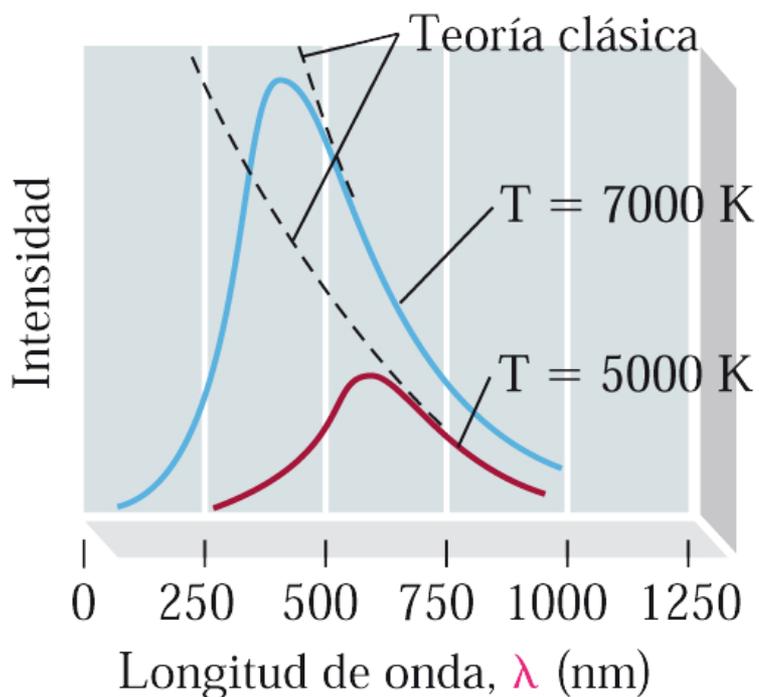
Pfund (1924): $n_1 = 5$ (IR)

En esta época ya se sabía que la energía de los fotones estaba cuantizada, pero aún no había modelo atómico que respaldara con solvencia las observaciones experimentales.



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales



La **ley de Rayleigh-Jeans (1900)** establece una relación entre la intensidad de la radiación del cuerpo negro y su longitud de onda a una temperatura dada.

$$B_{\lambda}(T) = \frac{2ckT}{\lambda^4}$$

El problema es que se predice una energía infinita cuando la longitud de onda se hace muy pequeña, lo que se conoce como **catástrofe ultravioleta**.

La energía, como la materia, es discontinua.

Planck propone en 1900 que la energía de un fotón puede expresarse como:

$$E = h\nu$$



Premio Nobel de física 1918



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

A partir de su constante, en 1901, Planck obtuvo una relación diferente para la intensidad de la radiación del cuerpo negro:

Ley de Planck
(Física cuántica)

$$B_{\lambda}(T) = \frac{2c^2}{\lambda^5} \frac{h}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

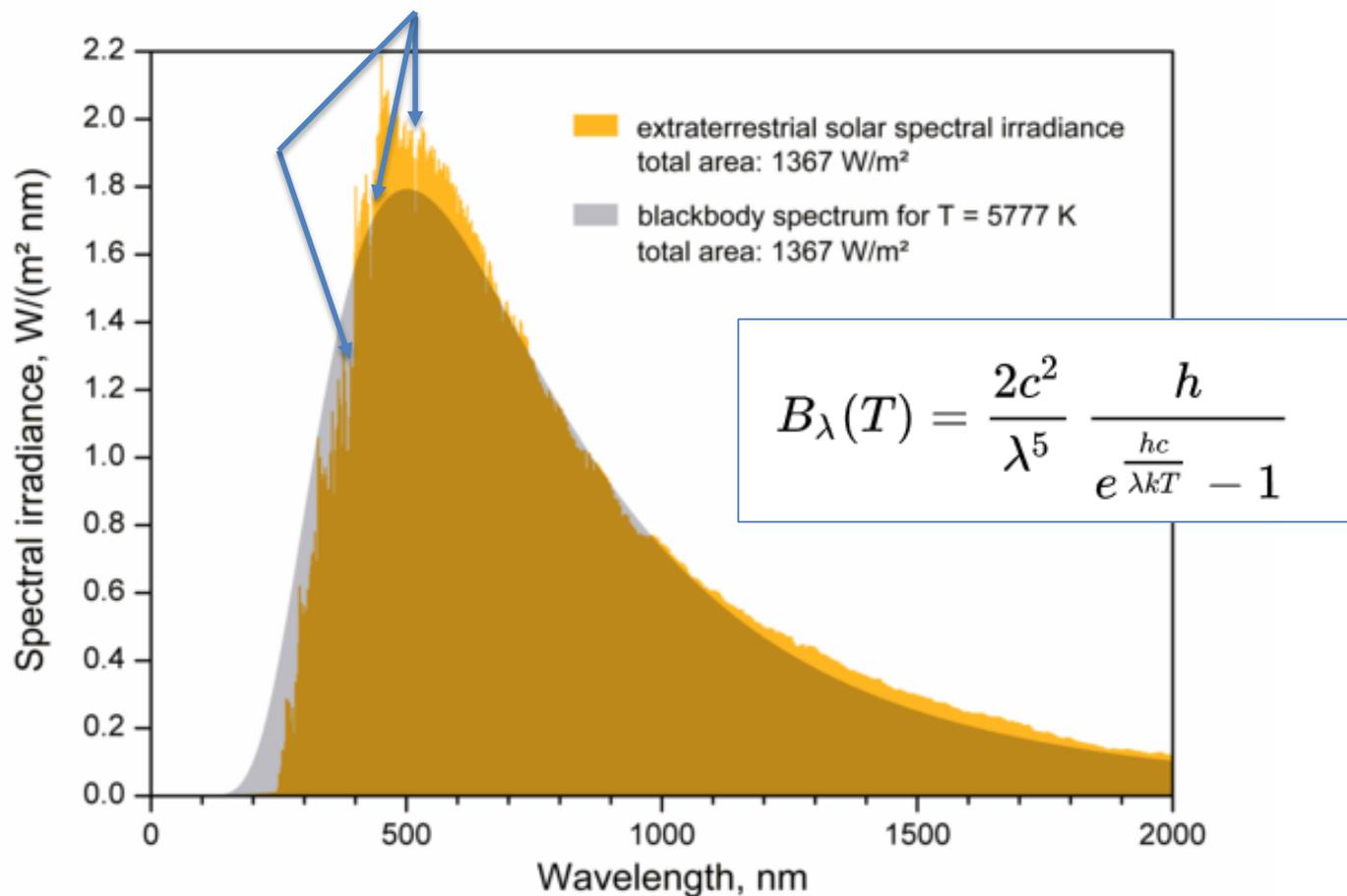
Esta fórmula sigue la ley de Rayleigh-Jeans para longitudes de onda largas, y la ley de Wien (que establece un máximo para cada temperatura) a longitudes de onda pequeñas, por lo que no sufre del problema de la catástrofe ultravioleta.



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

Estas dentelladas son las **líneas de Fraunhofer** quien en 1812 descubrió que al espectro de luz solar le faltan algunas longitudes de onda debido a la absorción por parte de la corona solar y del oxígeno terrestre.

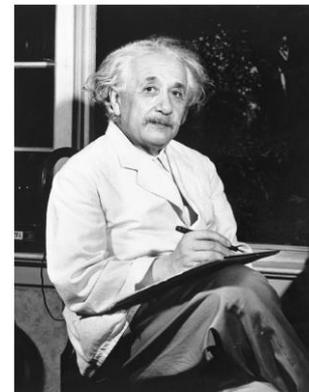


Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

El efecto fotoeléctrico

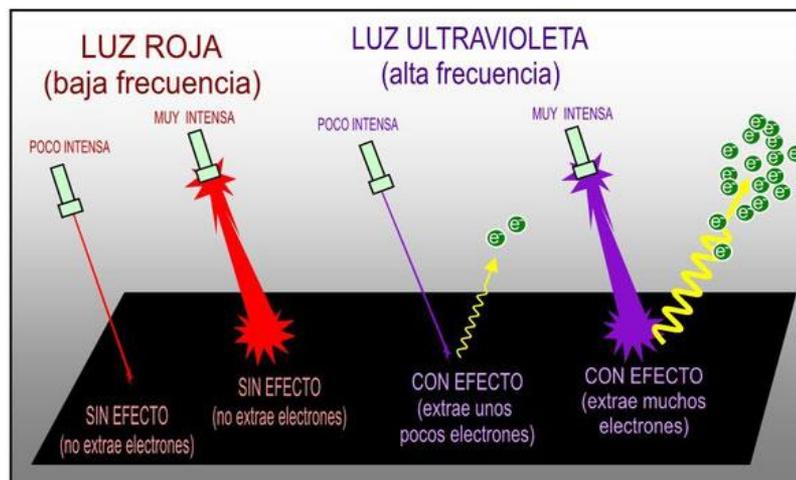
En 1887, Hertz observó que un objeto cargado perdía más rápidamente su carga si se irradiaba con luz UV. Thompson (1897) y Lenard (1902) comprobaron que la energía cinética de los electrones dependía de la luz incidente. Sin embargo, la mecánica ondulatoria no podía explicar este fenómeno ya que debería de funcionar a partir de una intensidad umbral (I_0), independientemente del tipo de radiación incidente. Albert Einstein, en 1905, da una explicación al efecto fotoeléctrico presuponiendo que la luz está formada por cuantos (de energía $h\nu$) con propiedades de partículas.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

a) Hay una frecuencia umbral (ν_0) que hay que superar (depende del material irradiado) para originar la corriente.

b) Una vez superada dicha frecuencia, el número de electrones eyectados sí depende de la intensidad de la fuente.



La energía cinética de los electrones liberados puede calcularse de forma aproximada como:

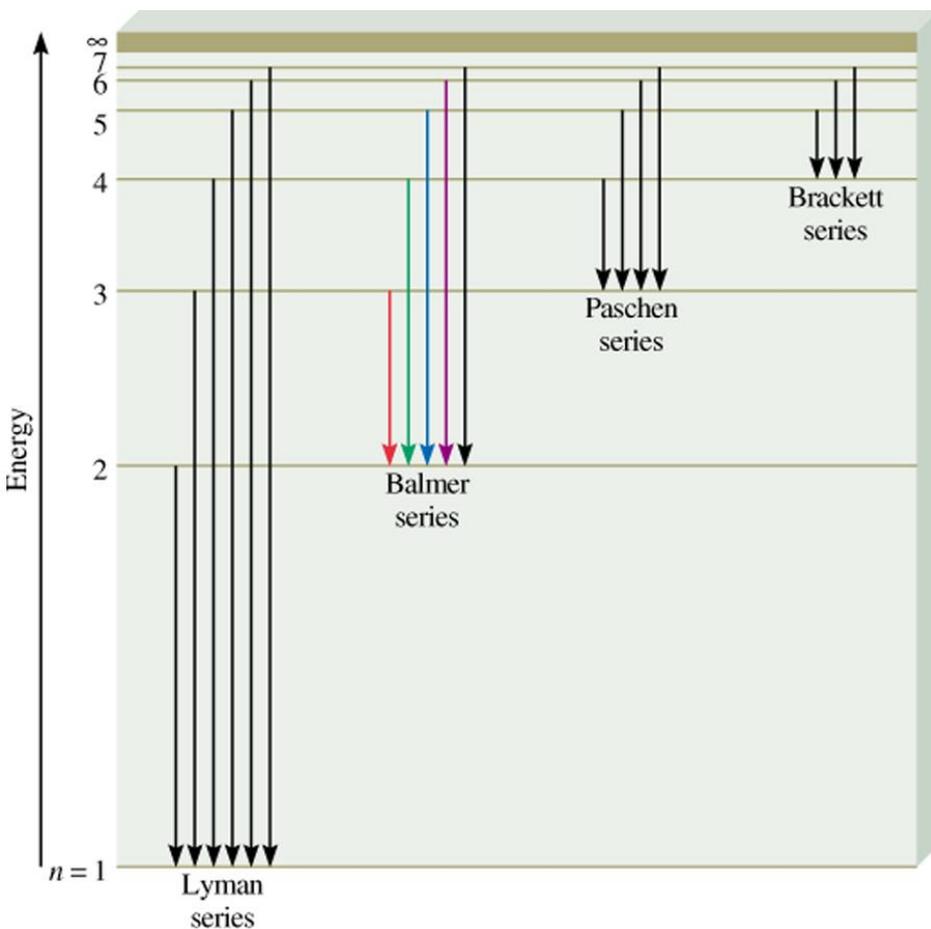
$$E_c = mv^2/2 = h\nu_i - h\nu_0$$



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

Series de emisión del átomo de hidrógeno



El **principio de combinación de Ritz** (1908) establece que el número de ondas ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) de cualquier línea espectral es la diferencia entre dos términos espectrales, presumiendo que el átomo podría encontrarse en diferentes estados excitados:

$$T_n = \frac{-R_H}{n^2}$$

Por lo que $\bar{\nu} = T_2(\text{final}) - T_1(\text{inicial})$ y siguiendo a Planck:

$$\Delta E = hcT_2 - hcT_1 = \frac{-R_H}{n_2^2} - \frac{-R_H}{n_1^2} = h\nu$$

$$\Delta E = hc \cdot R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En 1949 se descubrió que los rayos gamma también seguían este principio, por lo que se supo que los núcleos también presentaban niveles de energía.



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

El átomo de Bohr

Bohr intentaba hacer un modelo atómico capaz de explicar la estabilidad de la materia y los espectros de emisión y absorción discretos que se observan en los gases. Describió el átomo de hidrógeno con un protón en el núcleo, y girando a su alrededor un electrón. El modelo atómico de Bohr partía conceptualmente del modelo atómico de Rutherford y de las incipientes ideas sobre cuantización que habían surgido unos años antes con las investigaciones de Planck y Einstein.

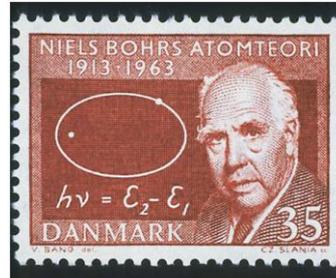
Así, en 1913, Bohr propone su modelo atómico en base a tres postulados:

1. El electrón se mueve en órbitas circulares alrededor del núcleo donde no absorbe ni emite energía. Para mantener la órbita, la fuerza coulombiana debe de ser igual a la centrípeta.

$$k \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{donde } k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

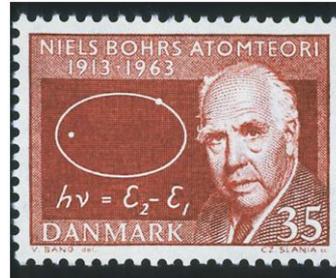
Dado que la energía total del electrón en dicha órbita es la cinética más la potencial:

$$E = -k \frac{Ze^2}{2r}$$



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales



El átomo de Bohr

Bohr intentaba hacer un modelo atómico capaz de explicar la estabilidad de la materia y los espectros de emisión y absorción discretos que se observan en los gases. Describió el átomo de hidrógeno con un protón en el núcleo, y girando a su alrededor un electrón. El modelo atómico de Bohr partía conceptualmente del modelo atómico de Rutherford y de las incipientes ideas sobre cuantización que habían surgido unos años antes con las investigaciones de Planck y Einstein.

Así, en 1913, Bohr propone su modelo atómico en base a tres postulados:

2. El electrón solo tiene un conjunto de órbitas permitidas que son aquellas en las que el momento angular es un múltiplo entero de \hbar .

Como quiera que $r = k \frac{Ze^2}{m_e v^2}$ y $L = m_e v r = n\hbar \rightarrow r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{k m_e Z e^2}$

Radios permitidos con $n = 1, 2, 3$, etc.

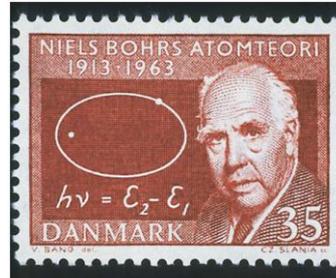
Para la primera órbita ($n = 1$) del átomo de hidrógeno ($Z = 1$):

$$r_1 = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$
$$E_1 = -13.6 \text{ eV (con } E_n = \frac{Z}{n^2} E_1)$$



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales



El átomo de Bohr

Bohr intentaba hacer un modelo atómico capaz de explicar la estabilidad de la materia y los espectros de emisión y absorción discretos que se observan en los gases. Describió el átomo de hidrógeno con un protón en el núcleo, y girando a su alrededor un electrón. El modelo atómico de Bohr partía conceptualmente del modelo atómico de Rutherford y de las incipientes ideas sobre cuantización que habían surgido unos años antes con las investigaciones de Planck y Einstein.

Así, en 1913, Bohr propone su modelo atómico en base a tres postulados:

3. Un electrón solo puede pasar de una órbita permitida a otra absorbiendo o emitiendo fotones cuya energía sea, al menos, la diferencia entre la energía de las órbitas.

$$\Delta E = h\nu = E_f - E_i$$

De donde se sigue que:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{k^2 m_e Z^2 e^4}{2hc\hbar^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

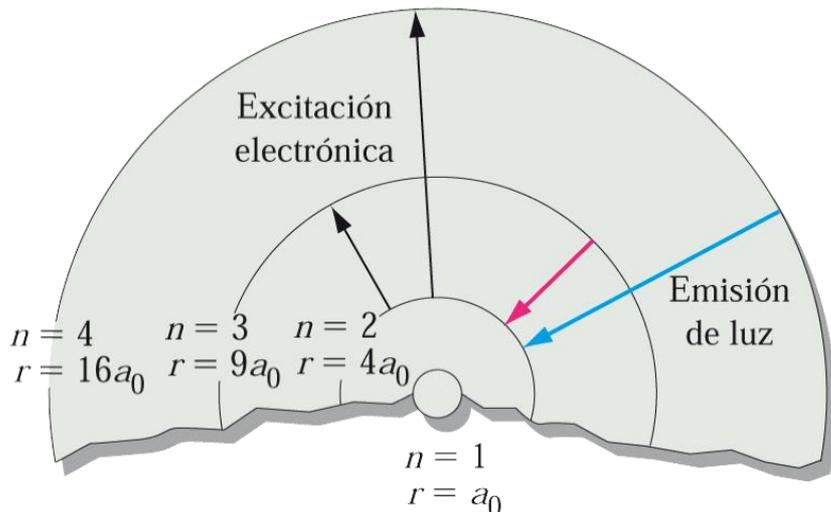
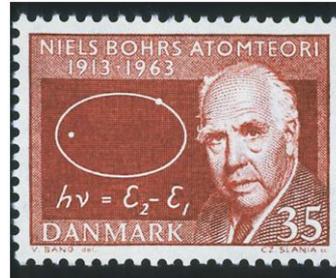
En perfecta concordancia con la fórmula de Rydberg, lo que supuso un éxito para el modelo.



Estructura atómica: la corteza

Espectros atómicos: líneas espectrales

El átomo de Bohr



De forma general:

$$E_n = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad \text{Energía del electrón}$$

$$r = 0.0529 \cdot n^2 \quad \text{Radio de la órbita}$$

$$\lambda = 2\pi a_0 n \quad \text{Longitud de onda}$$

El principal problema del modelo es que solo reproduce bien las líneas espectrales del átomo de hidrógeno.

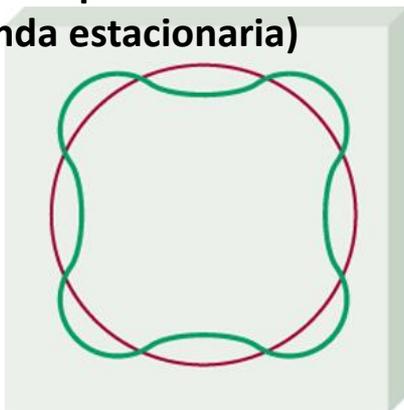
Sommerfeld, en 1916, corrigió el modelo de Bohr suponiendo que la órbita del electrón puede ser elíptica, introduciendo así el número cuántico azimutal, l , que le daría forma a la órbita en función de la excentricidad, considerando así la posibilidad de subniveles (tal y como aparecían en forma de nuevas líneas espectrales con la aparición de espectroscopios de mayor resolución o debido al **efecto Zeeman**). Además, supuso velocidades relativistas para los electrones.



Estructura atómica: la corteza

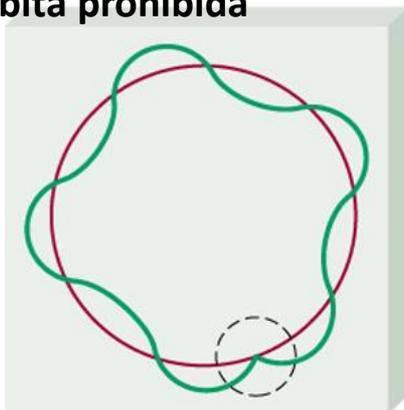
Dualidad onda-partícula

Órbita permitida (onda estacionaria)



(a)

Órbita prohibida



(b)

En 1912, von Laue (Premio Nobel de Física en 1912) determinó la naturaleza ondulatoria de los rayos-X al hacerlos difractar sobre un cristal de sulfato de cobre.

De Broglie (Premio Nobel de Física de 1929), en 1924, observó que los electrones podían difractarse. Dado que esta es una propiedad de las ondas, supuso que los electrones deberían tener una onda asociada a su movimiento, por lo que los electrones, en una órbita, deberían seguir una onda estacionaria:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Donde $p = \gamma mv$ siendo gamma el factor de Lorentz, a tener en cuenta cuando nos movemos a velocidades cercanas a la de la luz. En caso contrario, este factor es aproximadamente 1.

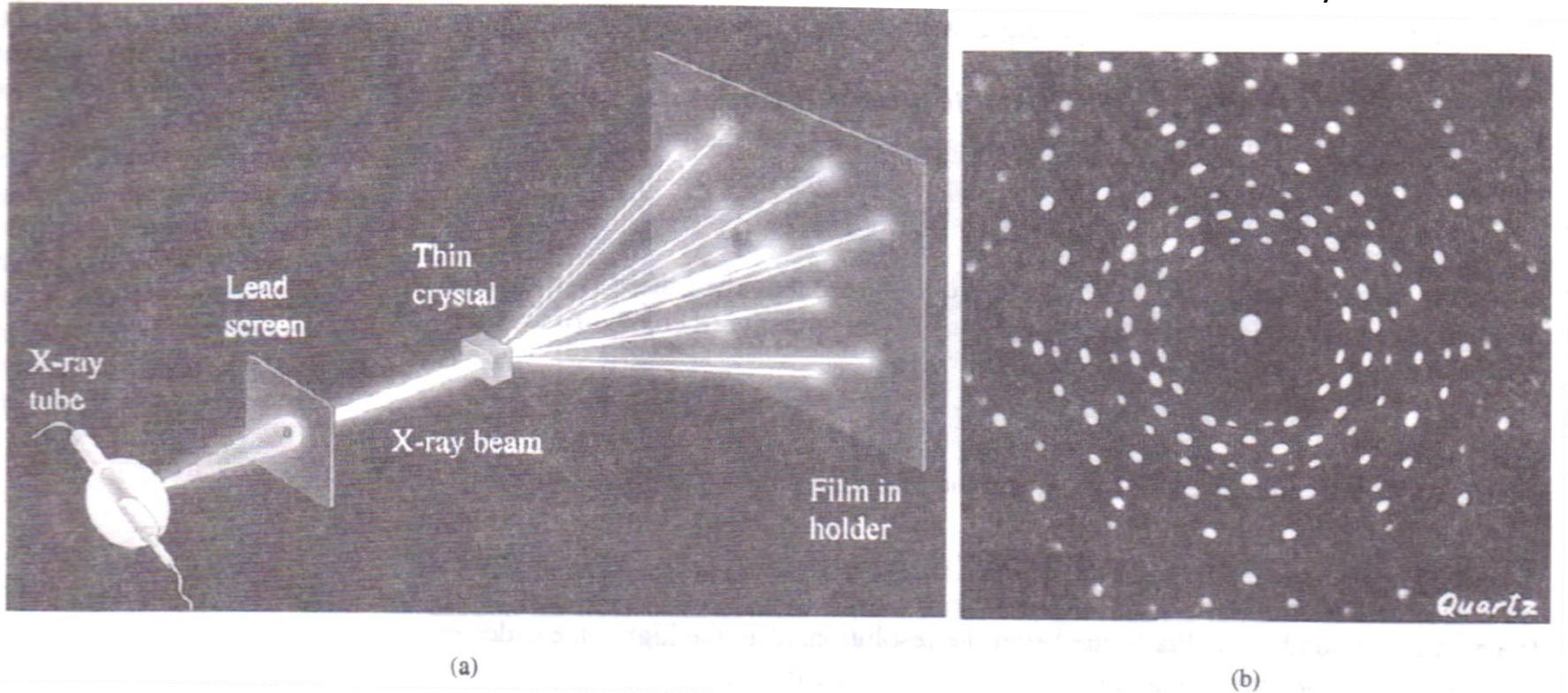
$$\gamma \equiv \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$



Estructura atómica: la corteza

Difracción y estructura

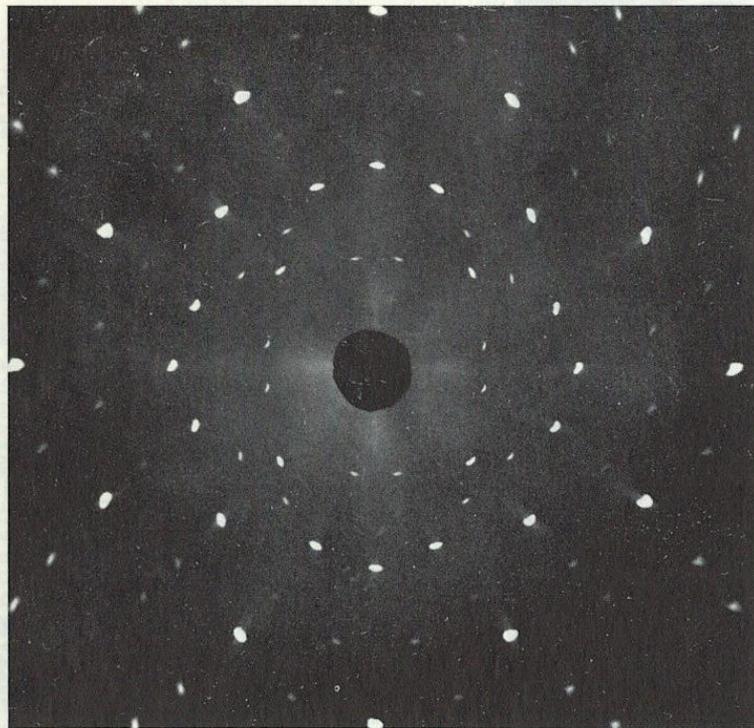
Difracción de rayos X



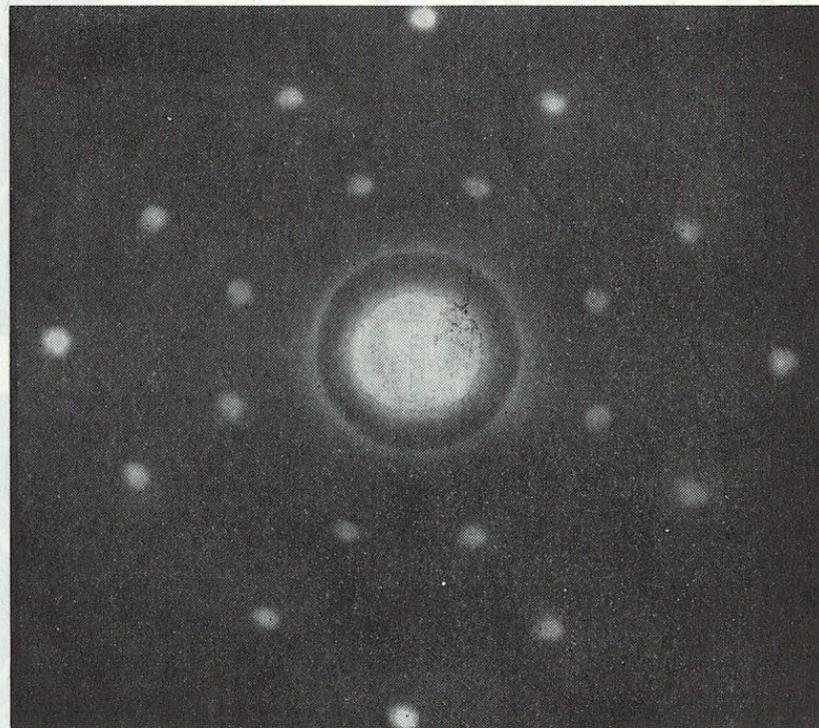
Estructura atómica: la corteza

Difracción y estructura

En 1945, Wollan (y con él un año después Shull, premio Nobel de Física en 1994) difractó neutrones por primera vez.



Difracción de Rayos-X
de un cristal de NaCl



Difracción de neutrones
de un cristal de NaCl



Estructura atómica: la corteza

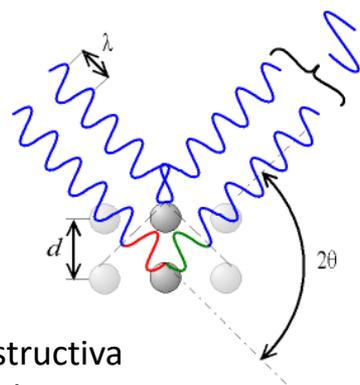
Difracción y estructura

¿Para qué se emplea la difracción de rayos-X, electrones y neutrones?

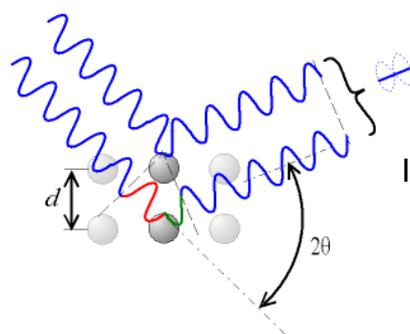
Principalmente para conocer datos estructurales de un compuesto. Los átomos en posiciones fijas en un cristal actúan como obstáculos, difractando la radiación incidente. Esto fue estudiado por los Bragg (padre e hijo) poco tiempo después que von Laue y recibieron el mismo premio Nobel un año más tarde por las aplicaciones prácticas del descubrimiento.

En la difracción en un cristal, la interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la **ley de Bragg** de donde es posible obtener el espaciado entre planos (d) a partir de los puntos de los patrones de difracción que se obtienen al irradiar la muestra bajo un cierto ángulo θ :

$$\text{Ley de Bragg} \quad n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$$



Interferencia constructiva
a cierto ángulo



Interferencia destructiva
a cierto ángulo



Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

Schrödinger, en 1925, y basándose en la naturaleza ondulatoria del electrón según De Broglie, propuso una sencilla pero muy potente ecuación que sentó las bases de la química cuántica actual.

$$\mathcal{H} \psi = \mathcal{E} \psi$$

H es el operador matemático Hamiltoniano, una de cuyas versiones más simples es:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

El laplaciano (∇^2), en coordenadas cartesianas es:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Però la version original no contemplaba ni el espín electrónico ni los efectos relativistas sobre la masa del electrón. Pauli, en 1927, y Dirac en 1928, respectivamente, introducen estas modificaciones para dar lugar a una versión mucho más precisa.



Premio Nobel de Física de 1933 junto a Dirac



Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2\mu}(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r})}_{\text{Energía cinética y potencial en el seno de un campo eléctrico y magnético}} - \underbrace{\frac{e\hbar}{2\mu}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}_{\text{Interacción del espín electrónico con el campo magnético del núcleo}} - \underbrace{\frac{p^4}{8\mu^3 c^2}}_{\text{Efecto relativista sobre la masa del electrón}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4\mu^2 c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p})}_{\text{Interacción del espín electrónico con el momento angular (acoplamiento espín-órbita)}}$$

Energía cinética y potencial en el seno de un campo eléctrico y magnético

Interacción del espín electrónico con el campo magnético del núcleo

Efecto relativista sobre la masa del electrón

Interacción del espín electrónico con el momento angular (acoplamiento espín-órbita)

Más complicada aún resulta si añadimos el núcleo y nuevas interacciones, como campos eléctricos y magnéticos externos, correlación electrónica (interacción entre electrones) o si consideramos también la dependencia con el tiempo. En cualquier caso, esta ecuación solo tiene solución exacta para átomos monoeléctricos. Para los demás casos, es necesario hacer aproximaciones.



Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

ψ

Una función de onda es una forma de representar el estado físico de un sistema de partículas.

Para entender la función de onda se suele proponer inicialmente un ejemplo sencillo, como el de una **partícula en una caja** monodimensional de longitud L. En ella se supone que el potencial es cero, pero infinito en las paredes o fuera de la caja. De esta forma, garantizamos que la partícula no puede salir y que la probabilidad de encontrarla en las paredes sea cero.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula de masa m moviéndose a lo largo de una dirección x con energía E es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Como hemos impuesto que el potencial sea cero en el interior de la caja:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Ecuación que tiene como solución general: $\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$ con A, B, y k constantes.

Cuando $x \rightarrow 0 \Rightarrow \psi(x) \rightarrow 0$, por lo que B = 0, y también si $x \rightarrow L \Rightarrow \psi(x) \rightarrow 0$, por lo que kx solo puede tomar ciertos valores, pudiendo de ahí deducir que $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$. Operando un poco

más puede deducirse el valor de A como $\sqrt{\frac{2}{L}}$.

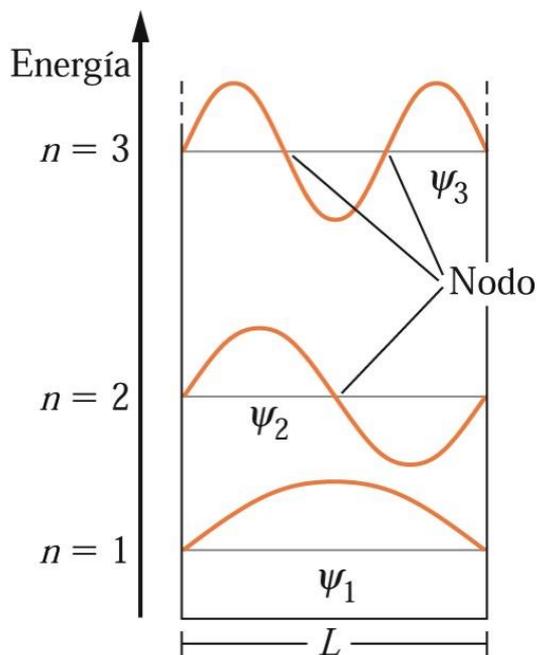


Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

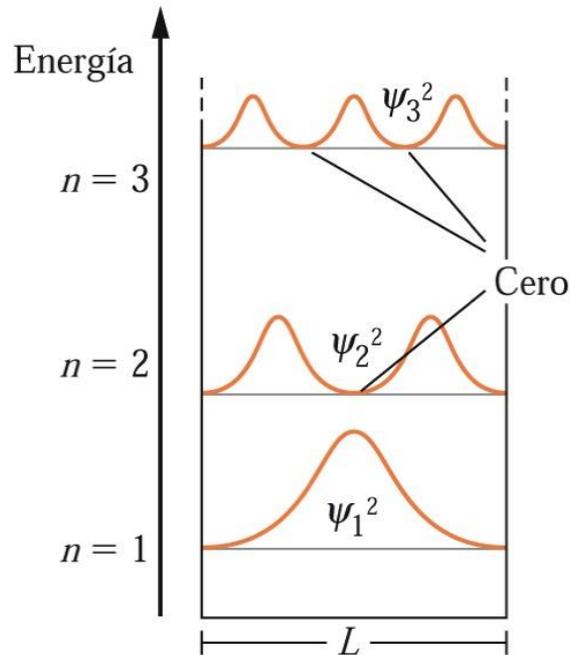
Lo que finalmente lleva a funciones de onda posibles del tipo $\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$

Para las que los valores posibles de energía son $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$$

Las funciones de onda



$$\psi_n^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right)$$

Las probabilidades

En particular $E_1 = \frac{h^2}{32m}$ si $L = 2$

Algunas importantes conclusiones:

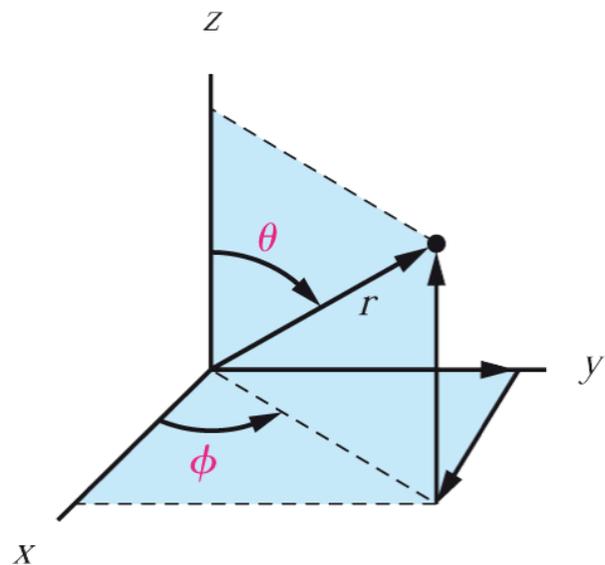
1. La energía está cuantizada
2. La mínima energía (incluso a 0 K) no es cero, excepto si las dimensiones de la caja son infinitas
3. Si la dimensión de la caja es cero estaríamos ante una singularidad
4. La probabilidad de encontrar a la partícula cambia con la energía



Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

El átomo de hidrógeno



Coordenadas polares esféricas

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

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Dada la naturaleza del movimiento electrónico en una esfera, lo ideal es expresarla en coordenadas esféricas, donde las variables son r , θ y ϕ .

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

$R(r)$ es la parte radial de la función de onda
 $Y(\theta, \phi)$ es la parte angular

De la resolución de la ecuación de Schrödinger con este tipo de funciones de onda surge la necesidad de introducir 3 números cuánticos:

n y l , asociados a la parte radial r

l y m_l , asociados a la parte angular θ

m_l , asociado a la parte angular ϕ



Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

En el caso del átomo de hidrógeno, tomamos el Hamiltoniano y la función de onda en coordenadas polares :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

μ es la masa reducida del sistema $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$

$U(r)$ es el potencial electrostático existente entre el protón del núcleo y el electrón de la corteza

$$U(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Las funciones de onda solución de esta ecuación son algo más complejas.



Estructura atómica: la corteza

Función de onda del electrón: la ecuación de Schrödinger

TABLA 8.1 Las funciones de onda angular y radial de un átomo hidrogenoide

Parte angular $Y(\theta, \phi)$	Parte radial $R_{n, \ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2)e^{-\sigma}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos \phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \text{sen}\phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma)\sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	
$Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2\theta \cos 2\phi$	
$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2\theta \text{sen}2\phi$	$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$
$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos \theta \cos \phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos \theta \text{sen}\phi$	



Estructura atómica: la corteza

Números cuánticos

La propia solución de la ecuación de ondas requiere la introducción de números cuánticos. Para describir inequívocamente a un electrón en un átomo son necesarios 4, que pueden variar según se muestra en la siguiente tabla:

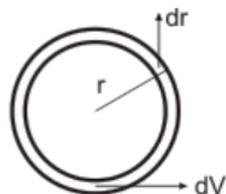
nombre	símbolo	significado orbital	rango de valores	valor ejemplo
número cuántico principal	n	shell o capa	$1 \leq n$	$n = 1, 2, 3\dots$
número cuántico secundario o azimutal (momento angular)	ℓ	subshell o subcapa	$0 \leq \ell \leq n - 1$	para $n = 3$: $\ell = 0, 1, 2$ (<i>s, p, d</i>)
número cuántico magnético, (proyección del momento angular)	m_ℓ	orientación	$-\ell \leq m_\ell \leq \ell$	para $\ell = 2$: $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$
número cuántico proyección de espín	m_s	espín	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	para un electrón, sea: $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$



Estructura atómica: la corteza

Concepto de orbital

Una función de onda no es un observable. Sin embargo, su cuadrado (Ψ^2) es siempre real y positivo y se asocia a la **probabilidad** de encontrar al electrón en una región dada del espacio ya que tiene una dependencia con r que presenta un máximo al ser el resultado del producto de la función de densidad radial y $4\pi r^2$. Por tanto, el concepto clásico de órbita debe redefinirse. Un orbital es, por tanto, una región del espacio en la que existe probabilidad de encontrar al electrón.



$$V = 4\pi r^3/3$$

derivando

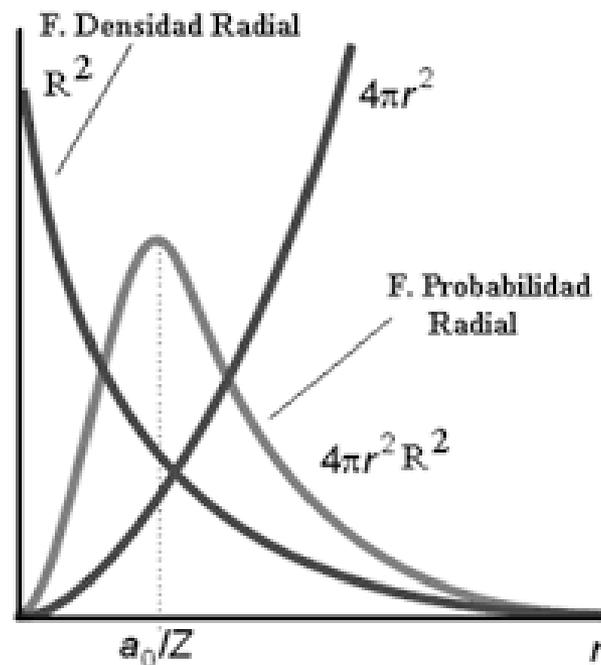
$$dV = 4\pi r^2 dr$$

Multiplicando a ambos lados por $R^2(r)$
(parte radial de la función de onda)

$$R^2(r)dV = 4\pi r^2 R^2(r)dr$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^2(r) \sin\theta d\theta d\phi r^2 dr = 4\pi r^2 R^2(r) dr$$

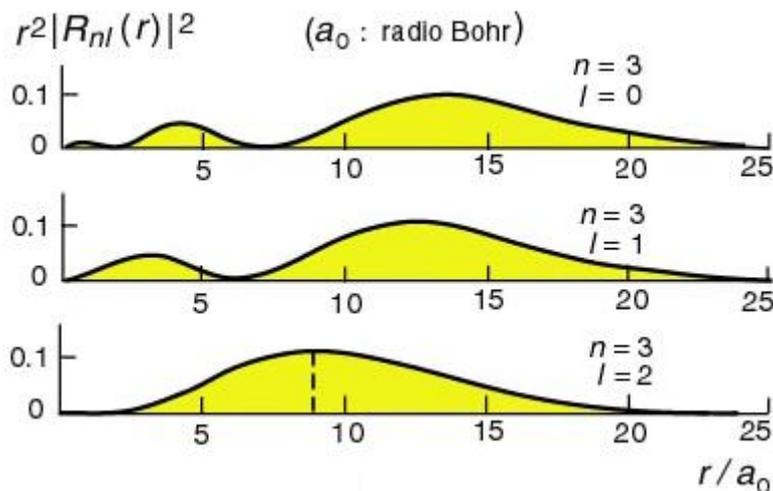
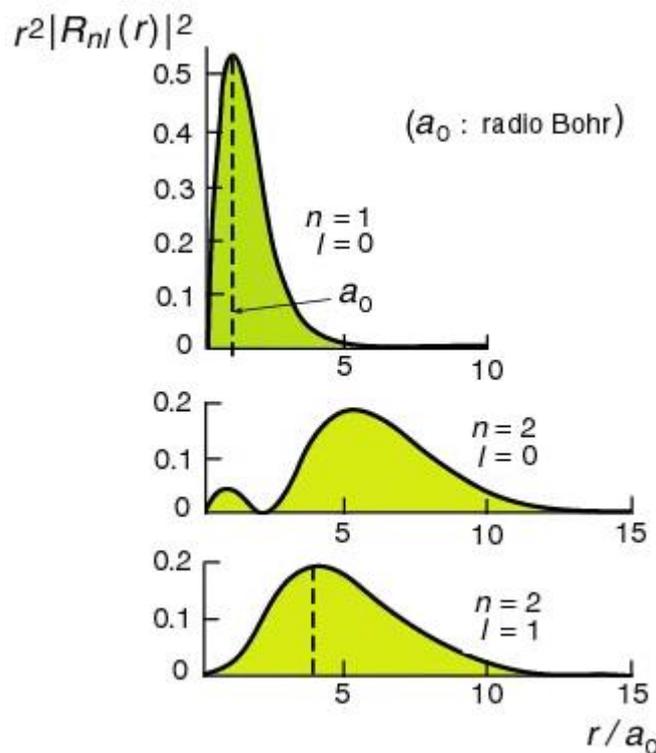
En el caso del átomo de hidrógeno la máxima probabilidad coincide con el radio de Bohr (a_0)



Estructura atómica: la corteza

Concepto de orbital

Por tanto, un orbital es una región del espacio en la que existe probabilidad de encontrar a un electrón. Dicha probabilidad la podemos calcular como el cuadrado de la función de onda entre los límites del espacio que uno considere. La representación de un orbital no contiene el 100% de la densidad electrónica ya que si no deberían de ser casi infinitos (teóricamente).



Estructura atómica: la corteza

Principio de incertidumbre

Debido a la propia naturaleza probabilística del electrón en su orbital, no podemos conocer con absoluta certeza su posición y su cantidad de movimiento de forma simultánea. Esto fue enunciado por Heisenberg en 1925, y se deriva directamente del comportamiento de los sistemas cuánticos. Puede expresarse matemáticamente como:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Así, las medidas de la posición y de la cantidad de movimiento variarán de acuerdo con una cierta distribución de probabilidad característica del estado cuántico del sistema.

Este principio es aplicable a cualquier sistema cuántico, no solo al electrón. Por otro lado, aunque es calculable también para un sistema clásico, no tiene mucho sentido hacerlo ya que los sistemas clásicos no se rigen por la cuántica.

La consecuencia es que no es posible determinar ambas magnitudes simultáneamente.



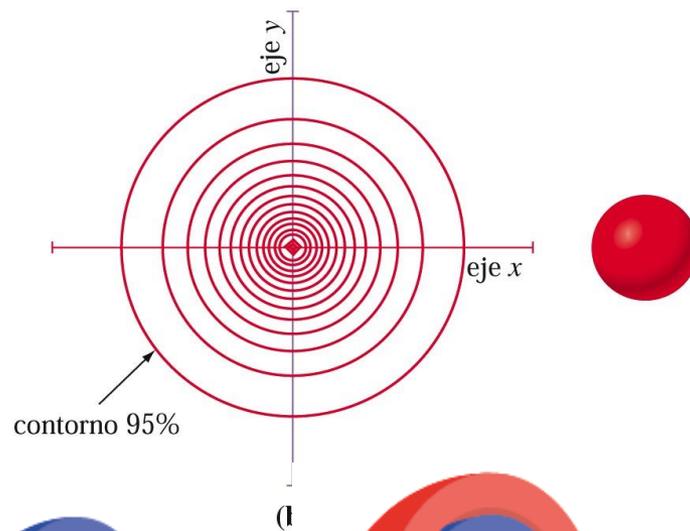
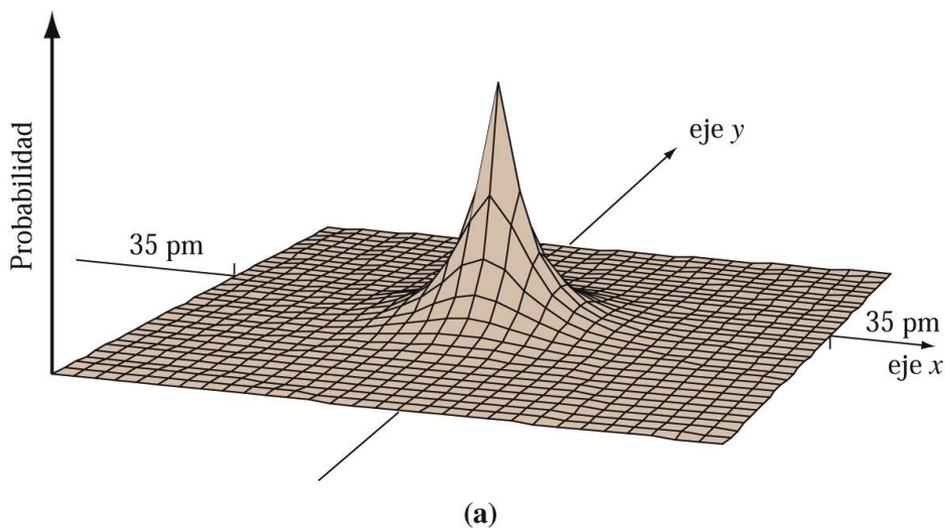
Estructura atómica: la corteza

Orbitales atómicos y números cuánticos

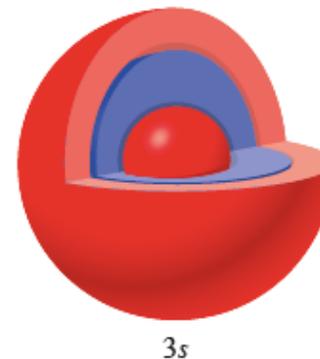
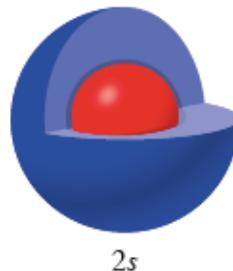
Orbitales atómicos

$$\psi(1s) = R(r) \times Y(\theta, \phi) = \frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{3/2}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



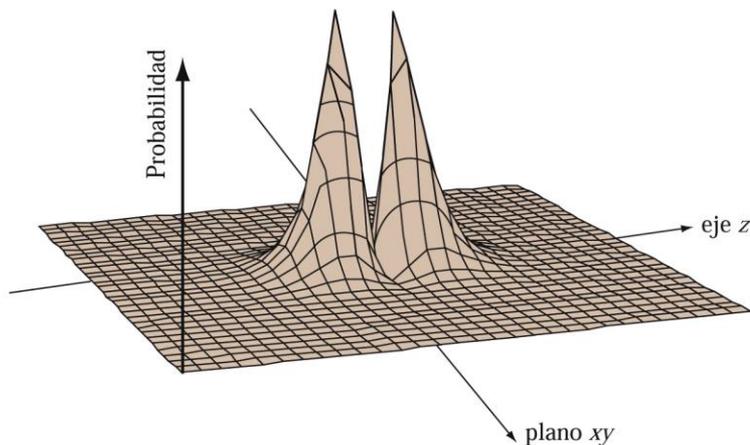
Representaciones tridimensionales de un 95% de la densidad de probabilidad electrónica de los orbitales 1s, 2s y 3s



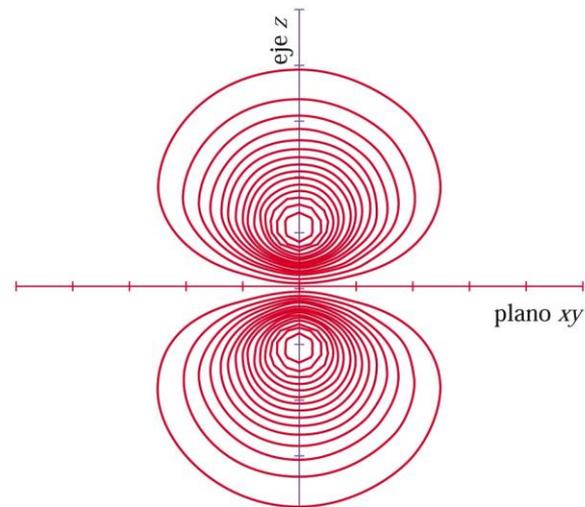
Estructura atómica: la corteza

Orbitales atómicos y números cuánticos

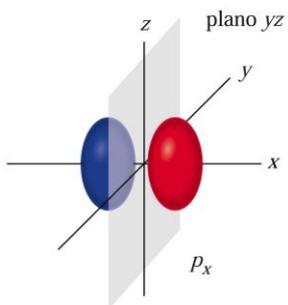
Orbitales atómicos



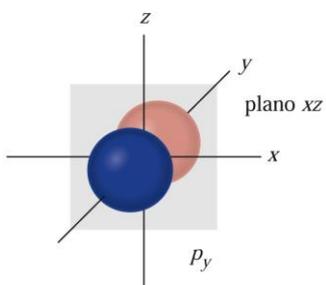
(a)



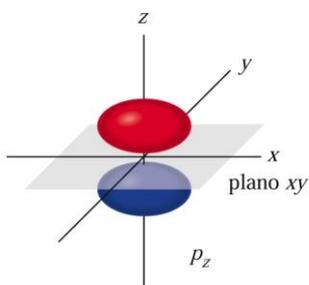
(b)



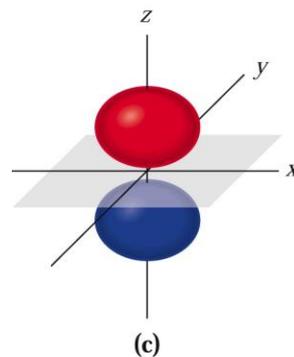
p_x



p_y



p_z



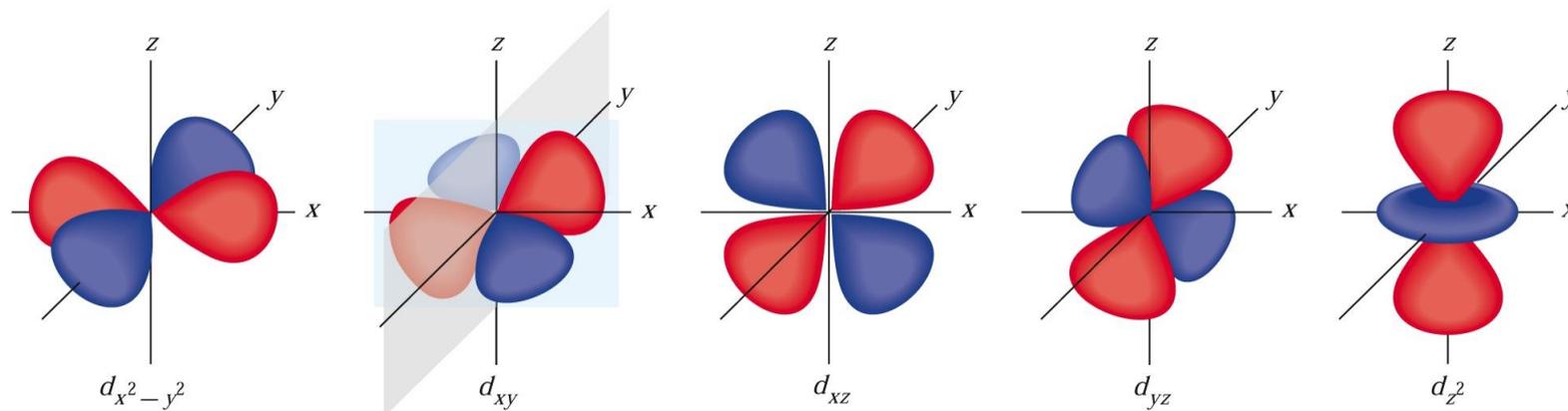
(c)



Estructura atómica: la corteza

Orbitales atómicos y números cuánticos

Orbitales atómicos



Representaciones de los cinco orbitales d



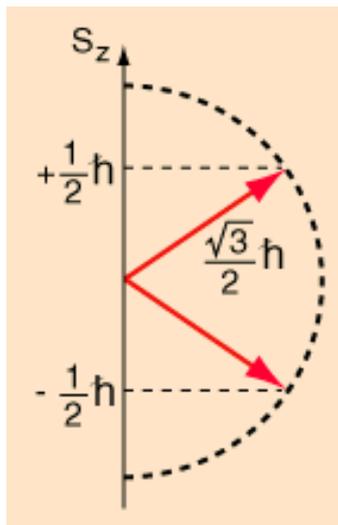
Estructura atómica: la corteza

Espín del electrón

El espín (como la carga) **es una propiedad intrínseca** de las partículas elementales. Siempre ha de ser un múltiplo de $\hbar/2$. En este caso supone la existencia de un momento angular intrínseco del electrón, cuya proyección sobre un eje fijo, nos da dos posibles valores: $\hbar/2$ y $-\hbar/2$. El valor del momento de espín total (S) es igual a:

$$\hbar \cdot \sqrt{s(s + 1)} \text{ con } s = \frac{1}{2}$$

$$\text{Siendo } S_z = m_s \hbar \text{ con } m_s = \pm \frac{1}{2}$$



Estructura atómica: la corteza

Espín del electrón

Los fermiones tienen espín semientero, y los bosones entero de formas que las funciones de onda que los describen son antisimétricas respecto del intercambio de partículas en el primer caso, y simétricas en el segundo. Es decir:

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= \psi(2,1), \text{ cuando } s = 0, 1, 2, \dots \text{ (bosones).} \\ \psi(1,2) &= -\psi(2,1), \text{ cuando } s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \text{ (fermiones).}\end{aligned}$$

En el caso del electrón, si hubiera dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales implicaría que la función de onda sería nula. De ahí surge el **principio de exclusión de Pauli**.

De esta forma, cada orbital puede albergar dos electrones como mucho. Un tercero estaría obligado a repetir números cuánticos por lo que se coloca en un nivel superior de energía. Como compensación, los niveles se van acercando más al núcleo para ganar energía electrostática.



Estructura atómica: la corteza

Degeneración orbital

Se denomina **degeneración orbital** al hecho de que diferentes orbitales (funciones de onda o autofunciones) presenten un mismo valor de energía (autovalor). Una partícula en una caja monodimensional o un oscilador armónico monodimensional, por ejemplo, no presenta estados degenerados ya que cada autofunción está asociada a un autovalor diferente (en un problema bidimensional sí que hay estados degenerados).

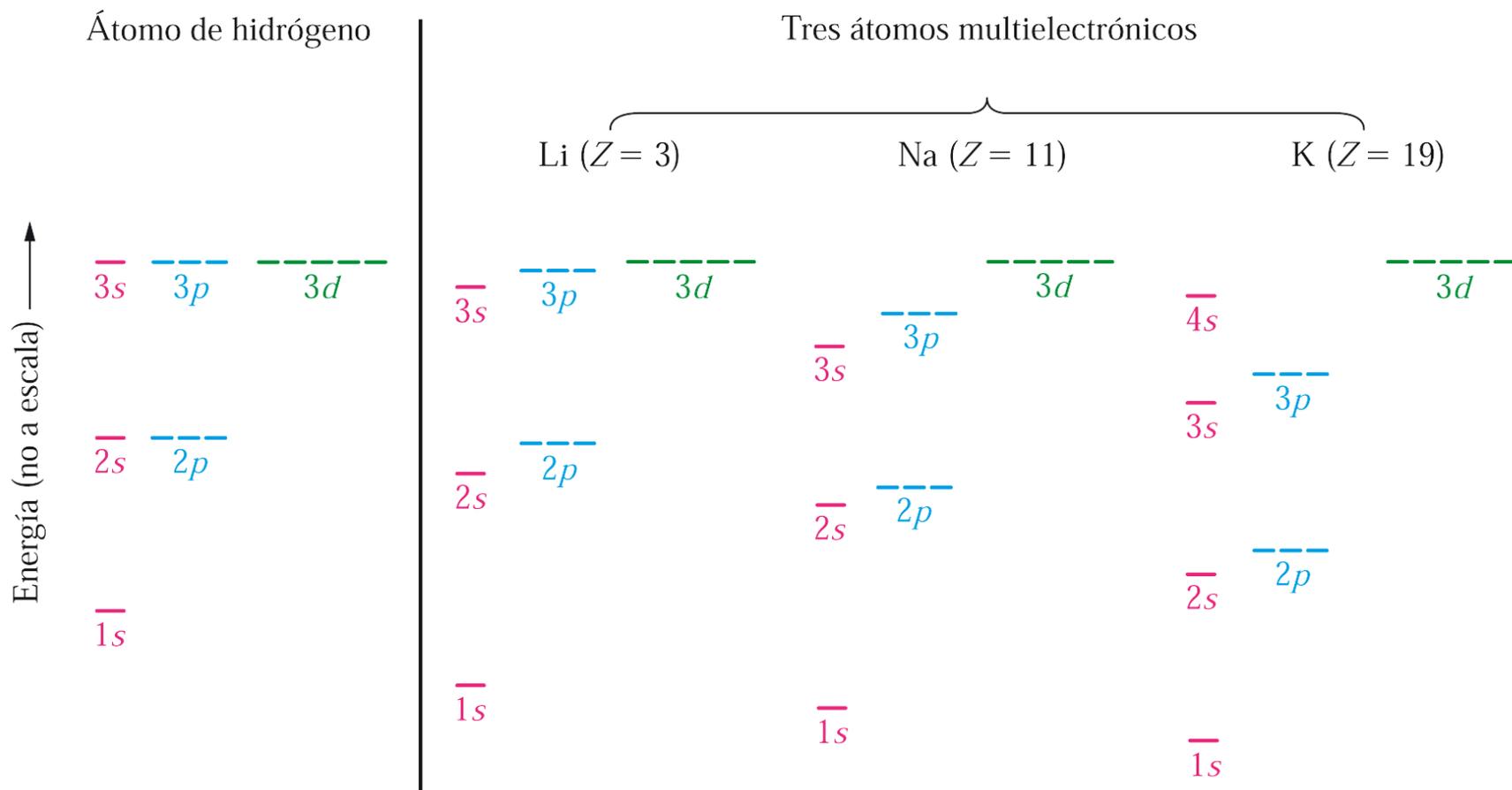
$$\hat{H}\psi_n^k = E_n \psi_n^k \quad \text{Siendo } k \text{ la degeneración}$$

En el átomo de hidrógeno (o hidrogenoides en general) los diferentes subniveles dentro de cada nivel están degenerados (la degeneración siendo igual a n^2) porque la energía solo depende del número cuántico n : sin embargo, cuando se tiene en cuenta la interacción del espín electrónico con la órbita o con el espín nuclear se observa que se rompe la degeneración. En átomos polielectrónicos, además, está la propia interacción electrónica y el efecto de apantallamiento que evitan dicha degeneración. Por supuesto, la aplicación de campos eléctricos (**efecto Stark**) o magnéticos (**efecto Zeeman**) externos rompen dicha degeneración ya que los niveles electrónicos interactúan con el campo de forma diferente.



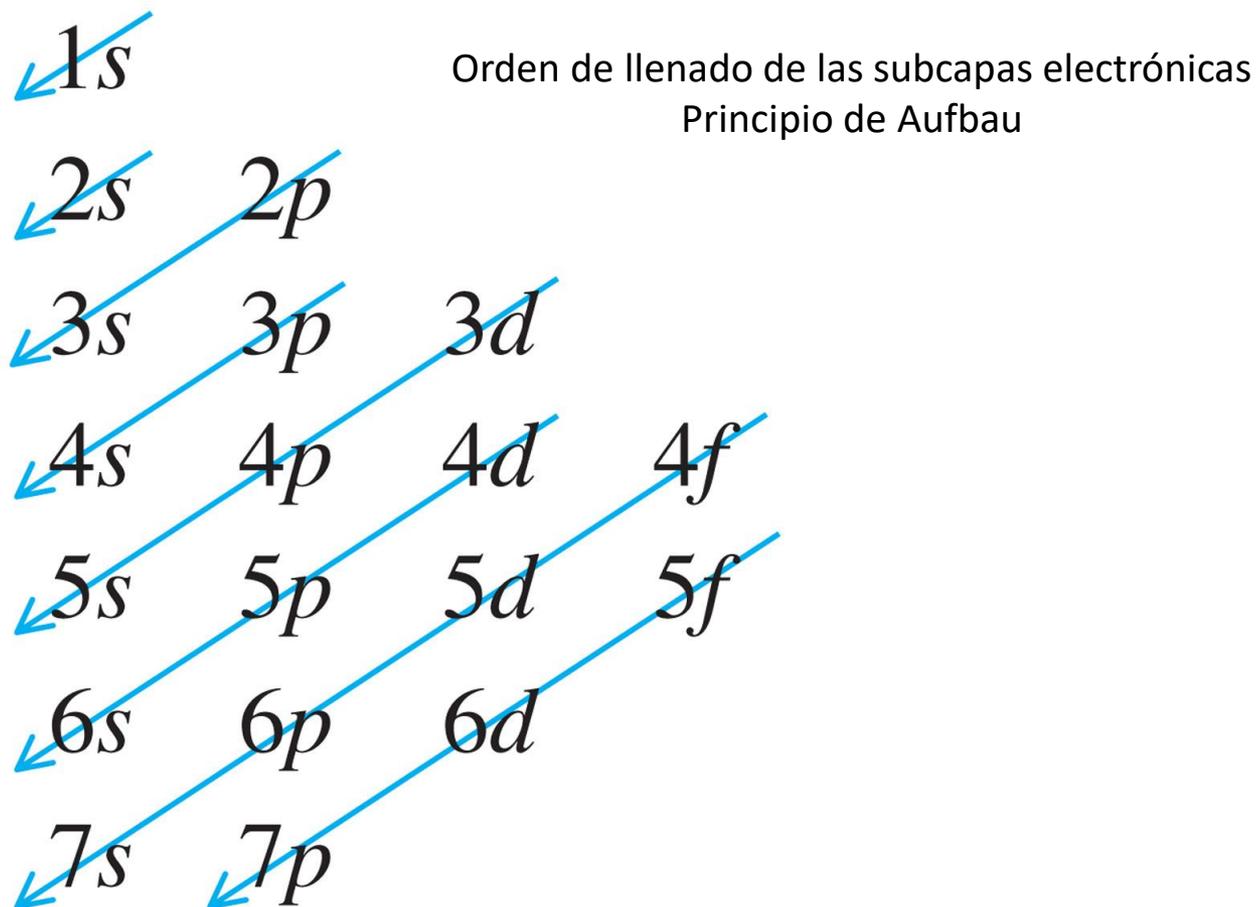
Estructura atómica: la corteza

Degeneración orbital

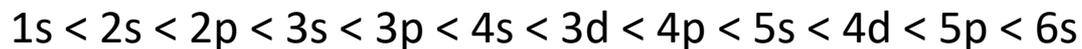


Estructura atómica: la corteza

Llenado orbital: configuraciones electrónicas



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Estructura atómica: la corteza

Llenado orbital: configuraciones electrónicas

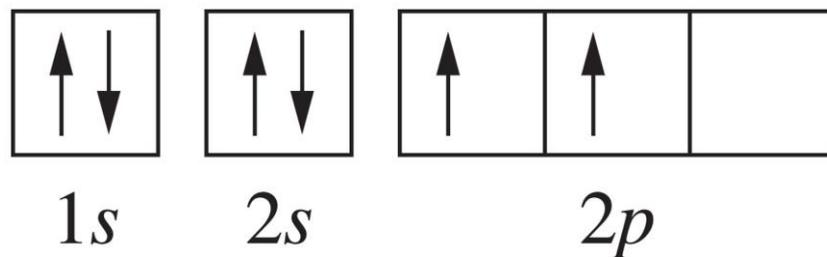
Una configuración electrónica representa una forma estructurada de llenado electrónico de capas y subcapas donde se representan los orbitales ordenados por orden creciente de energía y los electrones presentes en cada uno de ellos.

notación *spdf* (condensada) $1s^2 2s^2 2p^2$

notación *spdf* (expandida) $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

Principio de máxima multiplicidad: Hund en 1927 enuncia que en un átomo con Orbitales degenerados, los electrones se irán disponiendo ocupando primero Orbitales vacíos antes que aparearse, manteniendo sus espines paralelos en una Configuración más estable.

Diagrama de orbitales



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Estructura atómica: la corteza

Llenado orbital: configuraciones electrónicas

Sc:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	↑					<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^14s^2$
↑										
↑↓										
Ti:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	↑	↑				<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^24s^2$
↑	↑									
↑↓										
V:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr></table>	↑	↑	↑			<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^34s^2$
↑	↑	↑								
↑↓										
Cr:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑	↑	↑	↑	↑	<table border="1"><tr><td>↑</td></tr></table>	↑	$[\text{Ar}]3d^54s^1$
↑	↑	↑	↑	↑						
↑										
Mn:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑	↑	↑	↑	↑	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^54s^2$
↑	↑	↑	↑	↑						
↑↓										
Fe:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^64s^2$
↑↓	↑	↑	↑	↑						
↑↓										
Co:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^74s^2$
↑↓	↑↓	↑	↑	↑						
↑↓										
Ni:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑						
↑↓										
Cu:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑</td></tr></table>	↑	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
↑										
Zn:	[Ar]	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	<table border="1"><tr><td>↑↓</td></tr></table>	↑↓	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
↑↓										

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

El método Aufbau del Sc al Zn

Las sutiles diferencias energéticas balanceando máxima multiplicidad, energía de apareamiento y energía orbital llevan a las configuraciones características de la primera serie de transición con sus dos conocidas excepciones: Cr y Cu.



Estructura atómica: la corteza

Llenado orbital: configuraciones electrónicas

Una configuración electrónica también permite saber si estamos ante un estado excitado o ante un ión.

Por ejemplo, la configuración electrónica más estable para el He ($Z = 2$) tendrá a sus dos electrones, correspondientes al átomo neutro, en los niveles más bajos de energía y se representará por:



Un estado excitado supone que uno de sus dos electrones es promovido **a niveles superiores** de energía. Así, la configuración electrónica para el primer nivel excitado podría escribirse así:



Una configuración resultante del principio de máxima multiplicidad **no corresponde a un estado excitado** porque los electrones se mueven a orbitales de igual energía.

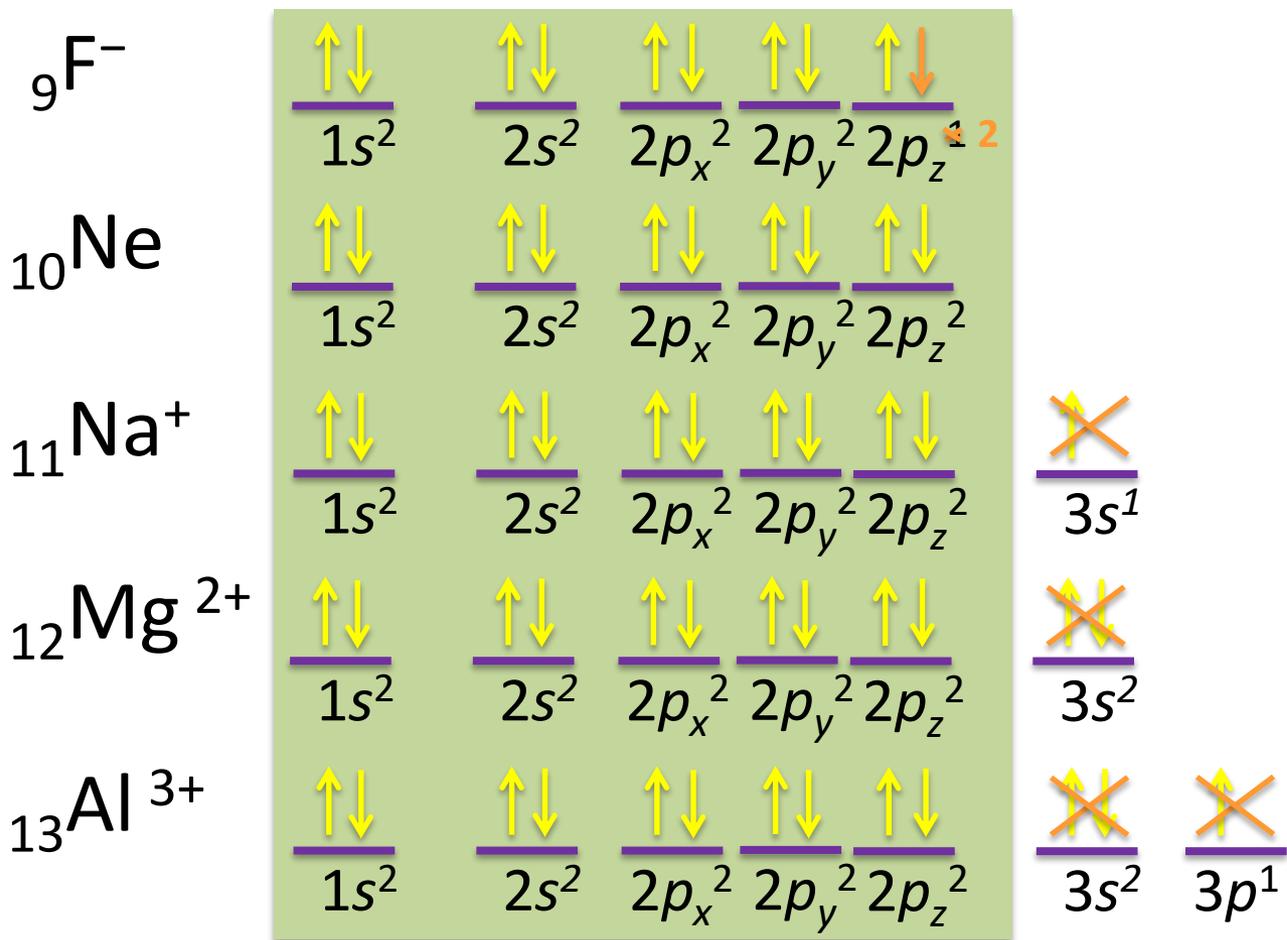
Para el caso de iones, depende de si el átomo final ha perdido (catión) o ganado (anión) electrones. Si tuviésemos que indicar la configuración electrónica del He^+ o del He^- , deberíamos escribir:



Estructura atómica: la corteza

Llenado orbital: configuraciones electrónicas de iones

Se calcula la del elemento neutro eliminando los electrones sobrantes o faltantes según la carga indicada. Puede haber iones de diferentes elementos que respondan a la misma configuración electrónica. Se dice entonces que son **isoelectrónicos**.



Estructura atómica: la corteza

Configuraciones electrónicas y tabla periódica

Elementos de los grupos principales

Bloque s 1												Bloque p						18				
1 1s												2 1s										
H	2											5	6	7	8	9	10					
3 4 2s		Elementos de transición										B	C	N	O	F	Ne					
Li	Be											13	14	15	16	17	18					
11 12 3s		Bloque d										Al	Si	P	S	Cl	Ar					
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
19 20 4s												31	32	33	34	35	36					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
37 38 5s												49	50	51	52	53	54					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
55 56 6s												81	82	83	84	85	86					
Cs	Ba	La-Lu*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
87 88 7s												87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111
Fr	Ra	Ac-Lr†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg												

Elementos de transición interna

Bloque f															
*	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
†	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

