

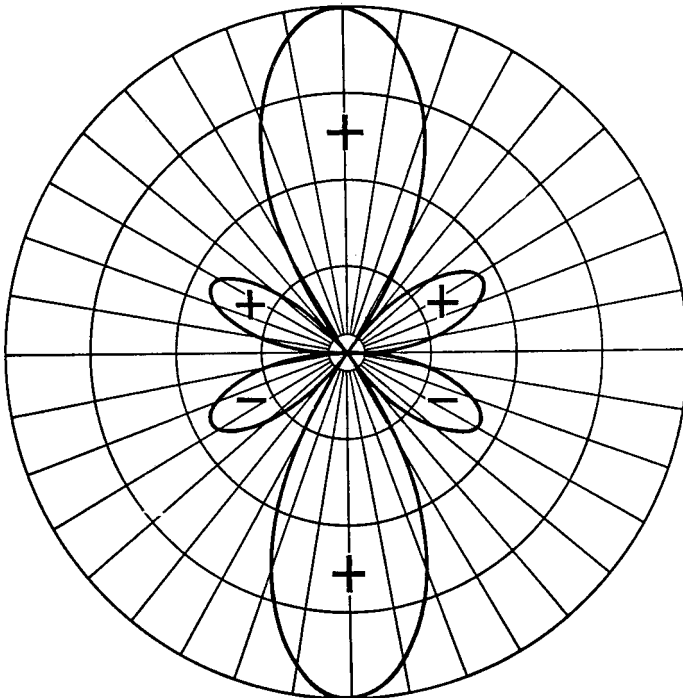
7

[471]

El átomo de hidrógeno

No cabe duda de que en la ecuación de Schrodinger se está muy cerca del fundamento matemático para resolver el problema completo de la estructura atómica y molecular.

G. N. LEWIS (1933)



7.0 INTRODUCCION

El átomo de hidrógeno constituye uno de los pocos sistemas de interés químico que admite una solución exacta de la ecuación de Schroedinger. Para todos los demás átomos sólo es factible obtener soluciones aproximadas, que muchas veces se apoyan en el conocimiento de la solución para el hidrógeno. Por ello, este ejemplo constituye uno de los pilares sobre los que descansa la química cuántica. Muchas de las teorías modernas de «corte» químico parten, fundamentalmente, del conocimiento de la solución de dos sistemas monoeléctricos: el átomo de hidrógeno y la molécula-ion H_2^+ . Esta es la razón por la que dedicamos todo un capítulo de este texto al más simple de los átomos. Lograr una interpretación extensa y correcta sobre las funciones de onda del hidrógeno permite dar un paso firme hacia el entendimiento global de la distribución y comportamiento electrónicos en átomos y moléculas más complejas.

En la primera sección presentamos, escuetamente, las funciones de onda electrónicas¹ y sus correspondientes valores de energía. Como dichas funciones dependen de tres coordenadas, una radial y dos angulares, en las secciones 7.2 y 7.3 se efectúan los análisis de cada una de ellas, buscando las características que adquiere la densidad de probabilidad electrónica para cada uno de los estados cuánticos del hidrógeno. En la sección 7.4 se integran ambos análisis al presentar diagramas de curvas de nivel, tanto de densidad electrónica como de probabilidad acumulativa. Finalmente, en la sección 7.5, además de discutir sobre el momento angular del electrón en el hidrógeno, vamos un poco más allá de la mecánica cuántica de Schroedinger y presentamos cómo incorporar el espín dentro de las funciones de onda.

Después de este capítulo debe quedar claro por qué la mecánica cuántica fue aceptada inmediatamente después de su presentación. Además de que los números cuánticos de la teoría antigua aparecen en forma natural, se da explicación a multitud de hechos espectroscópicos cuya interpretación previa había sido imposible.

7.1 LAS FUNCIONES DE ONDA DEL HIDROGENO

En esta sección introducimos las soluciones de la ecuación de Schroedinger para el átomo de hidrógeno. Aunque el procedimiento de solución es evitado, se dan los aspectos fundamentales para poder dar interpretación física a las funciones de onda resultantes, lo cual se aborda en las siguientes secciones de este capítulo.

Para iniciar, se familiariza al lector con el sistema de coordenadas esféricas polares. Inmediatamente, se esboza el procedimiento de solución y se hace

¹ Nos abocaremos exclusivamente a las funciones de los llamados «estados ligados», cuya energía es negativa, y no a los «estados de dispersión», donde el electrón no está «atrapado» por el núcleo.

hincapié en cómo aparecen los tres números cuánticos n , l y m . Después de presentar las primeras funciones de onda, se obtiene el valor de la energía electrónica para el estado basal, el cual resulta idéntico al del átomo de Bohr. Finalmente, se introduce el sistema de unidades atómicas que, aunque no se recomienda su empleo dentro del SI, es ampliamente utilizado actualmente.

7.1.1 Coordenadas esféricas polares

Las coordenadas esféricas polares $\{r, \theta, \phi\}$ son las coordenadas «naturales» para tratar el caso del átomo de hidrógeno. Como veremos en la siguiente sección, la introducción de este sistema de coordenadas permite resolver más fácilmente la ecuación de Schroedinger en este caso. Además, las funciones de onda del hidrógeno se expresan, generalmente, en estas coordenadas, por lo que resulta indispensable conocerlas, lo cual es el propósito de la presente sección.

Para introducirnos al tema, trabajaremos primero por analogía con las coordenadas «terrestres». Para la localización de un punto sobre la superficie de la Tierra se hace uso de dos ángulos, el de latitud y el de longitud. Estos están íntimamente relacionados con los empleados por las coordenadas esféricas polares: ϕ y θ .

— Ángulo ϕ

Este ángulo es el mismo que se emplea en la Tierra para medir la longitud. Esta está definida por el ángulo formado por dos meridianos de la Tierra, siendo uno de ellos el de Greenwich, y otro aquél que pasa por el punto que desea situarse (x en la figura 7.1). Así, un ángulo dado ϕ hace las veces de un meridiano terrestre. Todos los puntos de ese meridiano tienen a ϕ como longitud. Los posibles valores de ϕ van de 0° a 360° .

— Ángulo θ

En coordenadas esféricas polares es el ángulo formado por la parte positiva del eje polar (eje z) y el radio vector que está dirigido hacia el punto (x) que desea situarse (véase Fig. 7.2).

Como puede observarse, un cierto ángulo θ representa un paralelo sobre la superficie terrestre.

Existe una pequeña diferencia entre la latitud terrestre y el ángulo θ , ya que la primera se mide a partir del ecuador, con valores positivos para el hemisferio Norte y negativos para el Sur. Por su parte, θ se mide desde el eje polar, y toma valores entre 0° y 180° .

En la figura 7.3 queda enfatizado el hecho de que un ángulo ϕ determina un meridiano, A , y un cierto ángulo θ un paralelo, B . Por ello, cada pareja (θ, ϕ) determina unívocamente un punto sobre la superficie terrestre.

Olvidándonos ahora de la Tierra, si un punto cualquiera del espacio se encuentra sobre la superficie de una cierta esfera, de radio r , centrada en el

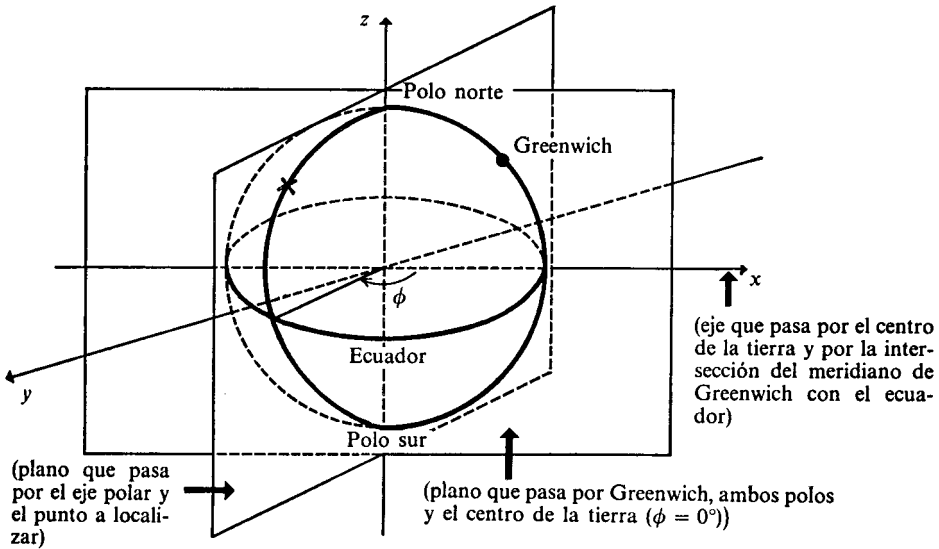


Figura 7.1 Situando los ejes cartesianos x, y, z como se indica, el ángulo ϕ de las coordenadas esféricas polares coincide con la longitud terrestre.

origen, los ángulos θ y ϕ especifican la línea recta que, partiendo del origen, pasa por el punto en cuestión.

Es evidente que para situar, mediante coordenadas esféricas, a cualquier punto del espacio tridimensional basta especificar, además de θ y ϕ , el radio r de la esfera que contiene al punto.

— **Distancia r**

Es la distancia del origen al punto a localizar (x), o sea, el tamaño del radio vector.

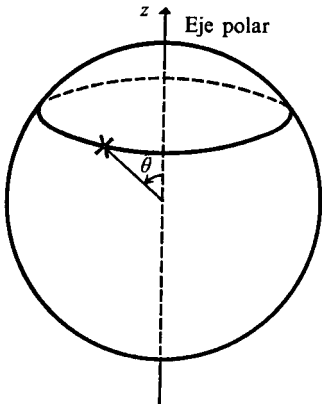


Figura 7.2 En coordenadas esféricas polares, el ángulo θ se mide desde el eje polar y determina un paralelo terrestre.

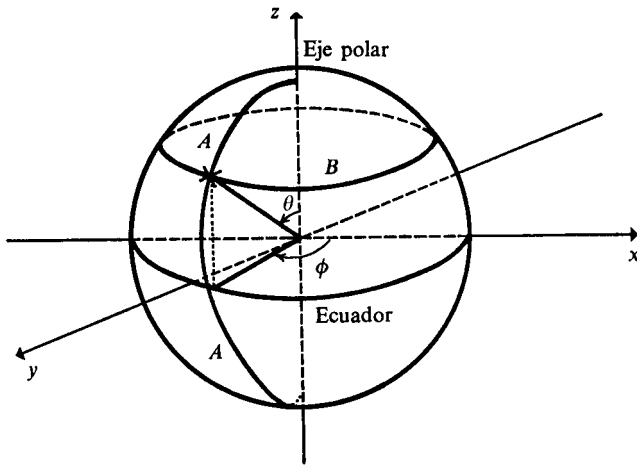


Figura 7.3 Un paralelo y un meridiano terrestres (*B* y *A*) bastan para localizar un punto. Por tanto, θ y ϕ determinan la dirección, desde el origen, hacia donde se encuentra el punto.

Una vez conocido r , sabemos sobre qué esfera se encuentra el punto. Al especificar θ se reducen los grados de libertad, y ahora el punto puede encontrarse sólo en un paralelo específico de dicha esfera. Finalmente, el conocimiento de ϕ determina un meridiano con el que se logra determinar totalmente el punto en cuestión.

En la figura 7.4 se muestran los lugares geométricos determinados cuando una sola de las coordenadas se especifica.

La relación entre las coordenadas esféricas polares (r, θ, ϕ) y las coordenadas cartesianas (x, y, z) de cualquier punto en el espacio puede obtenerse fácilmente. Para ello presentamos la figura 7.5.

Ya que r representa la distancia del origen al punto, es claro que

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{7-1}$$

pues r es la diagonal del paralelepípedo con lados de magnitud x, y, z .

Del triángulo con lados z, r, B obtenemos la relación

$$\cos \theta = z/r \tag{7-2}$$

ya que se trata de un triángulo rectángulo donde z es el cateto adyacente a θ y r es la hipotenusa.

Similarmente, del triángulo rectángulo con lados de longitud A, x, y obtenemos

$$\operatorname{tg} \phi = y/x \tag{7-3}$$

En esta última, ϕ toma valores entre 0 y 90° para puntos cuya proyección se tenga en el primer cuadrante ($x > 0, y > 0$), entre 90° y 180° para $x < 0, y > 0$

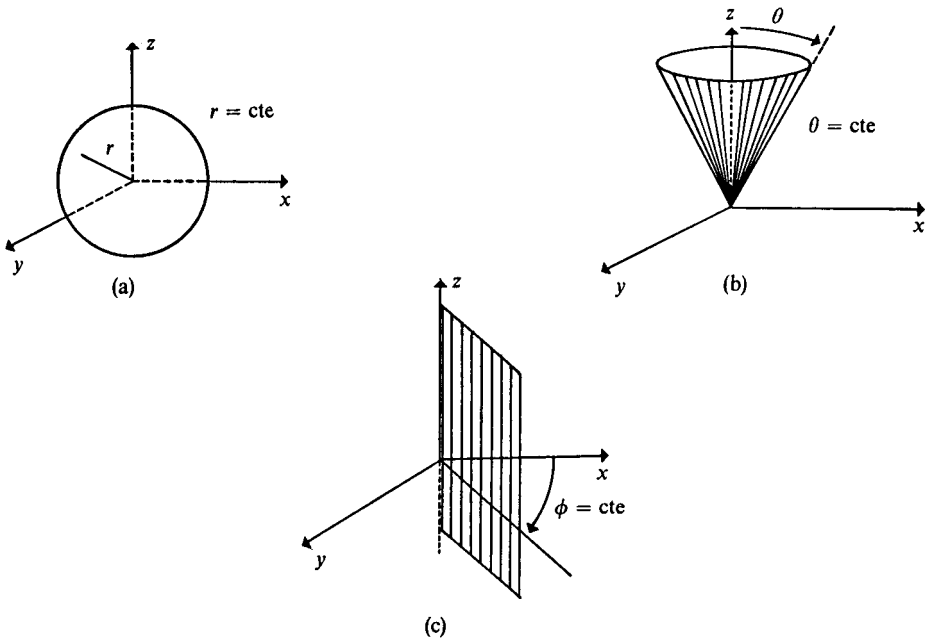


Figura 7.4 (a) El lugar geométrico de los puntos para los que r es constante, resulta ser una esfera. (b) Todos los puntos para los que el ángulo θ es constante, están contenidos en un cono (sin base). (c) Todos los puntos en este hemiplano tienen el mismo valor de ϕ . La intersección de estos tres lugares geométricos se da en un solo punto del espacio.

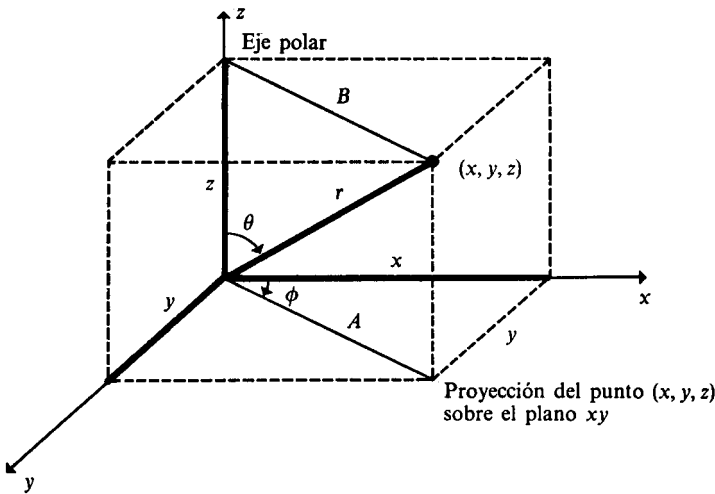


Figura 7.5 Relación entre las coordenadas cartesianas y esféricas polares para un punto del espacio.

(segundo cuadrante), entre 180° y 270° para puntos en el tercer cuadrante ($x < 0, y < 0$) y, finalmente, entre 270° y 360° para $x > 0, y < 0$ (cuarto cuadrante). Lo anterior es importante, ya que la función tangente sólo es univaluada en un intervalo de 180° .

Las expresiones (7-1) a (7-3) permiten obtener las coordenadas esféricas polares de un punto dadas sus coordenadas cartesianas x, y, z . La relación inversa se obtiene a continuación.

Directamente de (7-2) tenemos

$$z = r \cos \theta \tag{7-4}$$

Del triángulo rectángulo con lados B, r, z (véase que $A = B$) obtenemos

$$B = A = r \sin \theta \tag{7-5}$$

Similarmente, de aquél con lados A, x, y ,

$$x = A \cos \phi \tag{7-6}$$

$$y = A \sin \phi \tag{7-7}$$

Sustituyendo A de la ecuación (7-5) en estas dos últimas,

$$x = r \sin \theta \cos \phi \tag{7-8}$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \tag{7-9}$$

(7-4), (7-8) y (7-9) son las ecuaciones deseadas para la transformación inversa de coordenadas polares a cartesianas.

Mediante dos ejemplos, mostramos los dos tipos de transformación.

Ejemplo 7.1 Transforme el punto $(2, -4, 1)$ de coordenadas cartesianas a esféricas polares.

Solución Empleando (7-1), (7-2) y (7-3), obtenemos

$$r = \sqrt{2^2 + (-4)^2 + 1^2} = \sqrt{21} = 4.583$$

$$\cos \theta = 1/\sqrt{21} = 0.2182, \text{ de donde } \theta = \text{ang cos } 0.2182 = 77.39^\circ$$

$$\text{tg } \phi = -4/2 = -2, \text{ de donde } \phi = 296.56^\circ, \text{ pues } x > 0, y < 0$$

Ejemplo 7.2 Transforme ($r = 3, \theta = 20^\circ, \phi = 182^\circ$) a coordenadas cartesianas.

Solución Aplicando las ecuaciones (7-4), (7-8) y (7-9), obtenemos el siguiente resultado:

$$z = 3 \cos 20^\circ = 2.819$$

$$x = 3 \sin 20^\circ \cos 182^\circ = -1.025$$

$$y = 3 \sin 20^\circ \sin 182^\circ = -0.036$$

Finalmente, ya que también la utilizaremos en las secciones que siguen, presentamos la expresión de la diferencial de volumen en estas coordenadas:

$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \tag{7-10}$$

Esta ecuación puede racionalizarse con la figura 7.6.

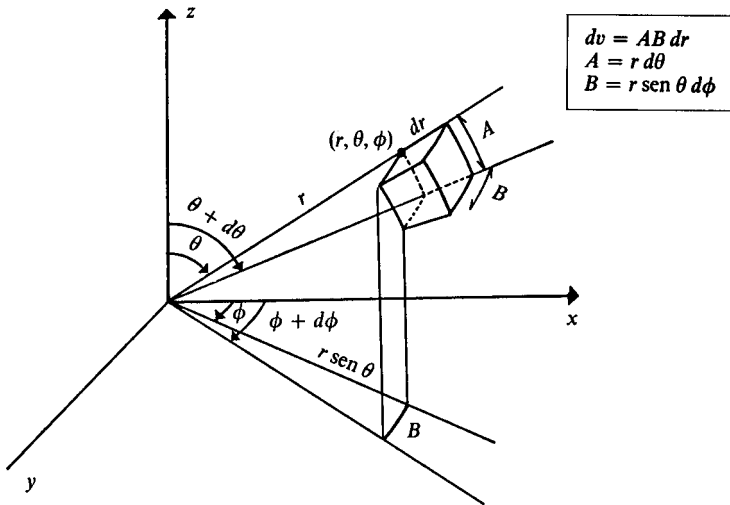


Figura 7.6 Diferencial de volumen «cúbica» en coordenadas esféricas polares. El «cubo» de la figura es semejante al que se obtendría al cortar un pequeño pedazo de papaya. Si es suficientemente pequeño, su volumen se puede aproximar por el producto de la longitud de sus tres lados. Los arcos de circunferencia *A* y *B* tienen una longitud igual a radio (distancia del arco al origen) por apertura de ángulo, expresada en radianes.

7.1.2 Procedimiento de solución. Aparición de tres números cuánticos

El objeto modelo que representará a un átomo de hidrógeno consiste de un núcleo, de masa *M* y carga² *Ze* (*Z* = 1 para el H), y un electrón, con masa *m_e* y carga *-e*, separados ambos una distancia *r*. Ambas partículas se consideran como cargas puntuales.

En el operador hamiltoniano habrá que incorporar, ahora, dos términos de energía cinética, uno para cada partícula, así como la energía potencial de atracción eléctrica entre ambas. Cualquier otro tipo de interacción que pudiera existir en el átomo de hidrógeno real se ignorará.

El operador de energía cinética del núcleo será

$$\hat{E}_{cN} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 \tag{7-11}$$

donde

$$\nabla_N^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \tag{7-12}$$

representa el laplaciano tomado respecto a las coordenadas nucleares (*x_N*, *y_N*, *z_N*).

² Recordemos que *e* es el valor absoluto de la carga electrónica.

El correspondiente operador para el electrón, con coordenadas (x_e, y_e, z_e) , es

$$\hat{E}_{c_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \tag{7-13}$$

donde, similarmente,

$$\nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \tag{7-14}$$

La energía potencial electrostática será la misma que empleamos en el capítulo 3 [Ec. (3-56)] en el modelo de Bohr, o sea³,

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \tag{7-15}$$

Sumando los ingredientes de (7-11), (7-13) y (7-15), tenemos el hamiltoniano modelo para nuestro átomo de hidrógeno. Así, la ecuación de Schroedinger que se va a resolver es, denominando E_T al valor propio de \hat{H} ,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = E_T \Psi \tag{7-16}$$

Además, Ψ deberá ser una función de seis coordenadas, a saber, $(x_N, y_N, z_N, x_e, y_e, z_e)$, para que los operadores actúen sobre ella.

Schroedinger mostró, como es común en física matemática, que un cambio de estas seis coordenadas por otro conjunto de seis, definidas adecuadamente, conduce a la separación de (7-16) en dos partes: una que expresa y determina el movimiento traslacional del átomo y otra, fundamentalmente electrónica, que describe el movimiento relativo del electrón respecto al núcleo. Resumiendo, la función de onda Ψ puede expresarse como un producto de una función Ψ_N , que depende de las coordenadas del centro de masa del átomo (X, Y, Z) respecto a un origen arbitrario, por una función ψ , electrónica, de las coordenadas relativas del electrón (x, y, z) , como si el núcleo estuviera fijo en el origen (Fig. 7.7),

$$\Psi(x_N, y_N, z_N, x_e, y_e, z_e) = \Psi_N(X, Y, Z)\psi(x, y, z) \tag{7-17}$$

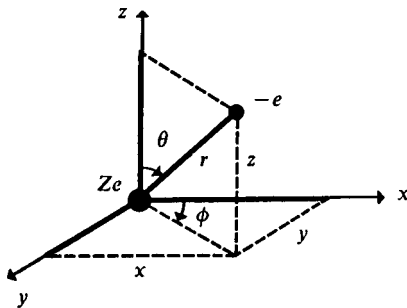


Figura 7.7 Coordenadas relativas del electrón respecto al núcleo.
 Cartesianas: (x, y, z) .
 Esféricas polares: (r, θ, ϕ) .

³ κ es la constante de la ley de Coulomb, $\kappa = 8.98755 \times 10^9 \text{ J/C}^2 \text{ m}$.

Como la energía potencial (7-15) depende de la distancia entre núcleo y electrón, es más conveniente emplear un sistema de coordenadas esféricas polares, ya que con ello V depende de una sola coordenada, lo que permite una solución más simple.

La parte de la función de onda Ψ de mayor interés para el químico es la electrónica, es decir, la función ψ . La razón de ello es que, al final de cuentas, los mayores responsables de la naturaleza y razón del enlace químico son los electrones y no el movimiento traslacional de los átomos. Por tanto, aquí nos restringiremos al análisis de la función electrónica.

Al sustituir la ecuación (7-17) en la (7-16) empleando las coordenadas adecuadas, puede demostrarse que se obtiene la siguiente expresión para la parte electrónica de la ecuación de Schroedinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi \quad (7-18)$$

donde μ es la masa reducida del sistema electrón-núcleo⁴, o sea,

$$\mu = \frac{m_e M}{M + m_e} \simeq m_e \quad (7-19)$$

y E se conoce como la energía electrónica, y difiere de E_T en (7-16) en que ésta contiene, además, la energía cinética del átomo. Como ya hemos mencionado, el laplaciano ∇^2 debe expresarse en función de las coordenadas esféricas polares introducidas en la figura 7.7.

Cualquiera que tenga cierta idea sobre lo difícil que a veces resulta resolver ciertas ecuaciones diferenciales en una variable, podrá entender que la solución de (7-18) no es en absoluto sencilla, pues se trata de una ecuación diferencial en varias variables. Desgraciadamente, no es posible presentar aquí una solución detallada de dicha ecuación, pues para ello es necesario conocer aspectos esenciales acerca de la solución de ecuaciones diferenciales parciales, así como cierta dosis de teoría de funciones especiales.

Para dar una idea de lo complicado de la situación, reescribimos a continuación la ecuación (7-18), expresando el laplaciano en coordenadas esféricas polares y reorganizándola:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \\ + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (7-20)$$

Ya que no detallaremos la solución de (7-20), por lo menos describiremos brevemente el proceso a seguir y nos dedicaremos en otra sección a analizar la

⁴ Para el hidrógeno ($Z = 1$), $\mu = 9.10458 \times 10^{-31}$ kg.

función de onda que se obtiene como resultado, intentando extraer de ella la mayor cantidad de información posible, aquella que pueda sernos útil para comprender el comportamiento de los electrones en los átomos y su influencia en el enlace químico.

La función de onda electrónica $\psi(r, \theta, \phi)$ admite ser representada como el producto de tres funciones, cada una de ellas dependiente de una sola de las coordenadas esféricas polares, es decir,

$$\psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R(r)}_{\text{Parte radial}} \underbrace{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}_{\text{Parte angular}} \tag{7-21}$$

Al sustituir el producto (7-21) en la ecuación (7-20) se desemboca en un conjunto de tres ecuaciones diferenciales ordinarias (en una variable), que citaremos un poco más adelante. Como en los ejemplos de la sección 6.6, *existen condiciones a la frontera que conducen a la cuantización de la energía y a la aparición de números cuánticos*. Para la función $R(r)$, la condición a la frontera se refiere a que la probabilidad de encontrar electrones muy lejos del núcleo debe ser cero, para lo cual $\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0$. Por otra parte, similarmente a lo mostrado en la sección 6.6.5, las condiciones a la frontera para las funciones angulares se refieren al requisito de ser univaluadas, es decir, $\Theta(\theta) = \Theta(\theta + 2\pi)$ y $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$.

Al igual que en los ejemplos simples desarrollados en el capítulo precedente, la imposición de cada condición a la frontera introduce un número cuántico.

La sustitución del producto (7-21) en la ecuación de Schroedinger (7-20) permite obtener, en su lugar, tres ecuaciones diferenciales ordinarias para cada una de las funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$. Esta es la ventaja de haber empleado coordenadas esféricas polares, pues resulta mucho más cómodo manejar ecuaciones ordinarias, aunque sean tres, que una parcial.

La ecuación correspondiente a la función $\Phi(\phi)$ resulta ser

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \tag{7-22}$$

donde la constante m aparece en el proceso de separación de la ecuación diferencial parcial en la terna de ecuaciones ordinarias. Ahora bien, debe hacerse notar que (7-22) es idéntica a (6-127), la que obtuvimos al final del capítulo anterior para la partícula en el círculo de potencial. Por tanto, la solución de (7-22) debe ser del tipo (6-132). Además, como $\Phi(\phi)$ debe ser univaluada, *m sólo puede tomar valores enteros*, al igual que el número cuántico M de la partícula en el círculo de potencial.

Para obtener la función $\Theta(\theta)$ debe resolver la ecuación

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -l(l + 1) \tag{7-23}$$

donde, en principio, el lado derecho representa una constante cualquiera. Sin embargo, como $\Theta(\theta)$ también debe ser univaluada, resulta ser que ello ocurre sólo cuando *la l del lado derecho toma valores enteros entre 0 y |m|*. Es decir, la ecuación (7-23) tiene soluciones para cualquier valor de *l*, pero entre éstas, las únicas univaluadas son aquellas con $l = 0, 1, \dots, |m|$.

Finalmente, la última ecuación a resolver es aquella de $R(r)$,

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 2\mu}{\hbar^2} \left(E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) = l(l + 1) \tag{7-24}$$

En (7-24) se impone la condición a la frontera para $R(r)$, referente a que tienda a cero para distancias grandes del núcleo. *De aquí aparece un tercer número cuántico, n, y surge, además, la restricción de que el número cuántico l no puede tomar valores más que entre 0 y n - 1*, pues para valores mayores no existen soluciones que satisfagan las condiciones a la frontera impuestas.

Como la función $\Phi(\phi)$ se obtiene al resolver (7-22), existirá una solución para cada valor de *m*. Tendremos una $\Theta(\theta)$ para cada pareja de valores de *l* y *m*, como es claro de (7-23). Finalmente, cada función radial $R(r)$ obtenida de (7-24) dependerá también de los valores de dos números cuánticos, *n* y *l*. Así, podemos representar el producto (7-21) introduciendo estas consideraciones como subíndices, para expresar la función de onda electrónica como

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{7-25}$$

Tendremos una función de onda para cada terna de números cuánticos que satisfagan las condiciones

$$\begin{aligned} n &\geq 1, \text{ es decir, } n = 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, (n - 1) \\ m &= l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l + 1, -l \end{aligned} \tag{7-26}$$

pues en cualquier otro caso no pueden satisfacerse las condiciones a la frontera.

Las funciones de onda del hidrógeno (7-26) reciben también el nombre de orbitales atómicos.

Ejemplo 7.3 Indique el número de funciones de onda que pueden construirse para un valor de $n = 2$.

Solución Para $n = 2$, de acuerdo con la segunda de las relaciones (7-26), *l* sólo puede tomar los valores $l = 0, 1$. En el primer caso *m* sólo puede valer $m = 0$, mientras que para $l = 1$, $m = -1, 0, 1$. Es decir, pueden obtenerse las cuatro funciones de onda siguientes:

$$\begin{aligned} \psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) &= R_{2,0}(r)\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi) \\ \psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi) &= R_{2,1}(r)\Theta_{1,1}(\theta)\Phi_1(\phi) \\ \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) &= R_{2,1}(r)\Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\phi) \end{aligned}$$

y

$$\psi_{2,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r)\Theta_{1,-1}(\theta)\Phi_{-1}(\phi)$$

Podemos observar que la función radial de la primera es diferente a la de las otras tres, que tienen la misma descripción radial.

PROBLEMA 7.1 Indique qué funciones de onda pueden construirse para un valor de $n = 4$.

Podríamos preguntarnos ahora: ¿y qué forma adquiere la función radial $R_{2,1}(r)$ o la función angular $\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi)$, citadas en el ejemplo 7.3? La respuesta es fácil de dar; lo difícil, como mencionamos con anterioridad, es obtenerlas.

A continuación, se tabulan algunas de las funciones radiales y angulares para el átomo de hidrógeno. Podrá verse claramente que involucran funciones conocidas, como polinomios, exponenciales, senos y cosenos. El valor a'_0 es el radio de Bohr calculado con la masa reducida, μ , o sea:

$$a'_0 = \frac{\hbar^2}{\kappa\mu e^2} = a_0 \frac{m_e}{\mu} = 52.946 \text{ pm} \tag{7-27}$$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a'_0}\right) e^{-Zr/2a'_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a'_0}\right) e^{-Zr/2a'_0}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left[2\left(\frac{Zr}{a'_0}\right)^2 - 18\left(\frac{Zr}{a'_0}\right) + 27\right] e^{-Zr/3a'_0}$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left[6 - \left(\frac{Zr}{a'_0}\right)\right]\left(\frac{Zr}{a'_0}\right) e^{-Zr/3a'_0}$
3	2	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}}\left(\frac{Z}{a'_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a'_0}\right)^2 e^{-Zr/3a'_0}$

Tabla 7.1 Funciones radiales del hidrógeno.

l	m	$\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
1	1	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$
1	-1	$(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
2	1	$(15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
2	-1	$(15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
2	2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$
2	-2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

Tabla 7.2 Funciones angulares del hidrógeno.

7.1.3 La energía electrónica en el átomo de hidrógeno

Hemos mostrado las soluciones a la ecuación electrónica (7-18) sin demostrar que, en efecto, lo son. En esta sección tenemos un doble propósito: verificar que la función de onda más simple, la ψ_{100} , resuelve (7-18) y obtener el valor de E , la energía electrónica que le corresponde.

Previamente, introduciremos la notación simbólica que acostumbra emplearse para denotar a las funciones de onda. Cada una está caracterizada por los números n , l y m , pero es usual simbolizar, con letras, los valores de l .

l	SIMBOLO	SIGNIFICADO
0	s	Sharp (exacta)
1	p	Principal (principal)
2	d	Difuse (difusa)
3	f	Fundamental (fundamental)
4	g	Ninguno
5	h	Ninguno
⋮	⋮	⋮

Tabla 7.3 Símbolos para los valores de l .

Esta simbología (Tabla 7.3) proviene de la notación para las series espectrales (Sec. 4.3.1).

Así, nos referiremos a la función $2p_1$ como aquella con $n = 2$, $l = 1$ y $m = 1$, o bien a la $3d_{-2}$ como la definida por $n = 3$, $l = 2$ y $m = -2$. En el caso de orbitales s , donde $l = 0$ y m no tiene otro posible valor más que cero, se evita el subíndice que especifica a m . Por tanto, el orbital $4s$ será aquél con $n = 4$, $l = 0$ y $m = 0$.

Para construir la función de onda electrónica $1s$ tomaremos la función radial $R_{1,0}(r)$ y la angular $\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\phi)$ y las multiplicaremos, como lo indica (7-25):

$$\psi_{100} = 2 \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} \quad (7-28)$$

Vemos que el orbital $1s$ no depende explícitamente de los ángulos θ y ϕ , sino sólo de r . A continuación, demostraremos que ψ_{100} es solución de la ecuación electrónica. Para ello, tomaremos la expresión (7-20), pero ya que las derivadas respecto a los ángulos valen cero, en este caso debe satisfacerse

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \psi_{100} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{100} = 0 \quad (7-29)$$

Rearreglando (7-28), podemos escribir

$$\psi_{100} = \frac{Z}{a'_0} \left(\frac{Z}{\pi a'_0} \right)^{1/2} e^{-Zr/a'_0} \quad (7-30)$$

Sustituyendo (7-30) en (7-29) mostraremos que la función $1s$ es una solución adecuada de la ecuación electrónica y hallaremos el valor de E asociado a ella.

Para empezar, con objeto de simplificar la notación, usaremos

$$\alpha = \frac{Z}{a'_0} \left(\frac{Z}{\pi a'_0} \right)^{1/2} \quad \text{y} \quad \gamma = \frac{Z}{a'_0} \quad (7-31)$$

de tal forma que

$$\psi_{100} = \alpha e^{-\gamma r} \quad (7-32)$$

Ahora, tomemos la derivada de ψ_{100} con respecto a r :

$$\frac{d\psi_{100}}{dr} = -\alpha\gamma e^{-\gamma r} \quad (7-33)$$

y multipliquemos la ecuación (7-33) en ambos lados por r^2 :

$$r^2 \frac{d\psi_{100}}{dr} = -r^2 \alpha\gamma e^{-\gamma r} \quad (7-34)$$

El siguiente paso es calcular la derivada, con respecto a r , de (7-34):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (-r^2 \alpha\gamma e^{-\gamma r}) &= -\alpha\gamma (-r^2 \gamma e^{-\gamma r} + 2r e^{-\gamma r}) = \alpha e^{-\gamma r} (\gamma^2 r^2 - 2\gamma r) = \\ &= \psi_{100} (\gamma^2 r^2 - 2\gamma r) \end{aligned} \quad (7-35)$$

Multipliquemos la ecuación (7-35) en ambos lados por $\frac{1}{r^2}$ y tenemos que

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_{100}}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \psi_{100} (\gamma^2 r^2 - 2\gamma r) = \psi_{100} \left(\gamma^2 - \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (7-36)$$

Sustituyendo (7-36) en (7-29), tenemos

$$\left(\gamma^2 - \frac{2\gamma}{r} \right) \psi_{100} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{100} = 0 \quad (7-37)$$

Multiplicando la ecuación (7-37) por $(\psi_{100})^{-1}$ nos queda

$$\gamma^2 - \frac{2\gamma}{r} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \kappa \frac{Ze^2}{r} \right) = 0 \quad (7-38)$$

Haciendo álgebra para despejar E de esta ecuación y sustituyendo γ por su valor en (7-31), llegamos a

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{2Z}{r} \left(\frac{\kappa\mu e^2}{\hbar^2} - \frac{1}{a'_0} \right) - \frac{Z^2}{a'^2_0} \right] \quad (7-39)$$

De la definición de a'_0 (7-27) podemos cancelar el primer término entre los paréntesis cuadrados y sustituir

$$\frac{\hbar^2}{\mu} = a'_0 \kappa e^2$$

para obtener, finalmente,

$$E = -\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a'_0} \quad (7-40)$$

El resultado es idéntico al del estado basal del átomo de Bohr [véase Sec. 3.3.1, Ec. (3-41)].

PROBLEMA 7.2

- a) A partir de las tablas 7.1 y 7.2, construya las funciones orbitales $2s$ y $2p_0$ del hidrógeno.
- b) Sustituya estas funciones en (7-20) para demostrar que son soluciones de ésta, con un valor de la energía electrónica igual a

$$E = -\frac{1}{4} \left(\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a'_0} \right)$$

como el de la órbita $n = 2$ del átomo de Bohr.

La expresión general para la energía electrónica de cualquier función orbital $\psi_{n,l,m}$ resulta ser

$$E = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a'_0} \right) \quad (7-41)$$

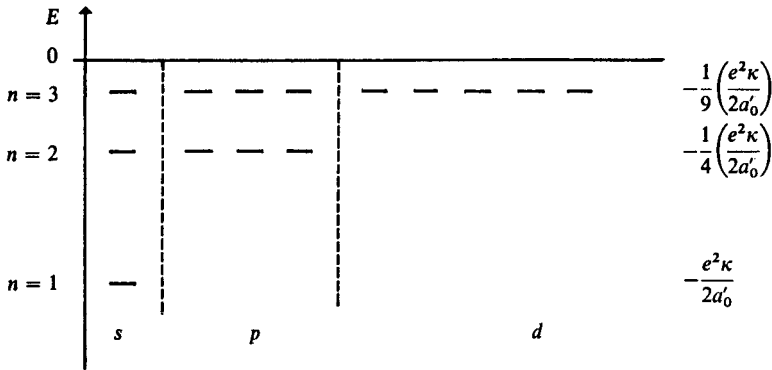


Figura 7.8 Diagrama de energía para el átomo de hidrógeno. (Primeros tres niveles.)

Vemos que la energía es independiente de los valores de los números cuánticos \$l\$ y \$m\$. Entonces, las funciones \$2s\$ y \$2p\$ resultan ser degeneradas, al igual que los estados \$3s\$, \$3p\$ y \$3d\$.

El hecho de que la expresión de Schroedinger coincida con la de Bohr indica que la mecánica cuántica hace las mismas predicciones acertadas sobre el espectro electrónico del átomo de hidrógeno (Secs. 3.1 y 3.3).

En nuestro resultado *no ha hecho su aparición el espín electrónico*. Cuando el objeto modelo se modifica introduciendo consideraciones relativistas, según lo desarrolló Dirac en 1928, el espín aparece en forma natural. Como el espín es un momento magnético intrínseco del electrón, aparecen también otro tipo de interacciones magnéticas que en la ecuación (7-16) no se consideraron. El resultado de estos efectos magnéticos resulta ser pequeño en el caso del hidrógeno, pero, entre otras cosas, rompe la degeneración presente en el diagrama energético de la figura 7.8, y con ello se logra explicar la estructura fina del espectro electrónico del hidrógeno (Sec. 3.5.2). Al emplear «matemática del espacio-tiempo» (teoría relativista), y ser cuatro las coordenadas (tres espaciales y una temporal), aparecen cuatro números cuánticos, uno de ellos relacionado con el espín. Sobre este tema profundizaremos un poco más en la sección 7.5.

PROBLEMA 7.3

- a) Demuestre que para un valor dado de \$n\$ y \$l\$ se tienen \$2l + 1\$ estados \$\psi_{n,l,m}\$ degenerados.
- b) Demuestre que para un valor dado de \$n\$ se tienen

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)$$

estados cuánticos degenerados.

- c) Por inducción matemática, muestre que el resultado en b) vale exactamente \$n^2\$.

7.1.4 Unidades atómicas

Para trabajar cómodamente las ecuaciones de la mecánica cuántica se acostumbra usar el sistema de unidades atómicas. Este no forma parte del sistema internacional de unidades, pero en la etapa de transición por la que atravesamos resulta conveniente conocerlo, pues muchos resultados se reportan aún en estas unidades.

Las unidades de masa y carga se eligen, precisamente, como la masa en reposo y la carga del electrón. La de longitud se toma como la distancia al núcleo para la primera órbita de Bohr, a_0 .

La unidad de tiempo se escoge para que la constante de Planck entre 2π resulte valer uno. Para ello, basta tomar como la unidad de velocidad a aquella para el electrón en la primera órbita de Bohr [véase Ec. (3-34)]:

$$v_0 = \kappa e^2 / \hbar$$

La unidad temporal será, entonces, el tiempo necesario para recorrer la unidad de longitud a una velocidad unitaria.

Finalmente, la unidad de energía se toma como la energía electrostática de repulsión entre dos electrones separados la unidad de longitud.

Resumiendo, se presentan en la tabla 7.4 los factores de conversión entre las unidades atómicas y las del sistema internacional.

1 u.a. de carga	=	e	=	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
1 u.a. de masa	=	m_e	=	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
1 u.a. de longitud	=	a_0	=	$5.2917 \times 10^{-11} \text{ m}$
1 u.a. de velocidad	=	v_0	=	$2.1877 \times 10^6 \text{ m/s}$
1 u.a. de tiempo	=	a_0/v_0	=	$2.4189 \times 10^{-17} \text{ s}$
1 u.a. de energía	=	$\kappa e^2/a_0$	=	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$

Tabla 7.4 Factores de conversión y definición de las unidades atómicas.

La unidad atómica de energía recibe el nombre especial de *hartree*, en honor del físico Douglas R. Hartree.

Ya que \hbar vale 1 (u.a. de energía)(u.a. de tiempo), el operador de la energía cinética toma la forma simple

$$\hat{E}_c = -\nabla^2/2$$

Igualmente, el operador de la energía potencial en el hidrógeno resulta ser

$$\hat{V} = 1/r$$

donde r está expresado en radios de Bohr (a_0).

En forma similar, se reducen todas las expresiones usuales de la mecánica cuántica.

Ejemplo 7.4 Expresar la velocidad de la luz en unidades atómicas.

Solución Empleando el factor de transformación para velocidad de la tabla 7.4, tenemos

$$c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s} \left(\frac{1 \text{ u.a.}}{2.187 \times 10^6 \text{ m/s}} \right) = 137.04 \text{ u.a.}$$

Todo lo que indica el resultado anterior es que la luz viaja unas 137 veces más rápido que el electrón en la primera órbita de Bohr.

PROBLEMA 7.4 Reemplazando el valor de $a'_0 = a_0(m_e/\mu)$, obtenga el valor de la energía para los estados electrónicos del hidrógeno, expresado en hartrees.

Respuesta Expresando la masa reducida, μ , en unidades atómicas,

$$E = -\frac{\mu}{2n^2} \text{ (hartrees)} = -\frac{0.499728}{n^2} \text{ (hartrees)}$$

PROBLEMA 7.5 Obtenga, en unidades atómicas, el momento angular del electrón del modelo de Bohr, para $n = 1$.

Respuesta 1 u.a. de momento angular = (1 u.a. de masa)(1 u.a. de velocidad)(1 u.a. de longitud).

7.2 ANALISIS DE LA PARTE RADIAL DE LA FUNCION DE ONDA

Resulta de profundo interés extraer toda la información posible de la función de onda del hidrógeno. Entre otras cosas, es importante analizar la densidad de probabilidad para el electrón y los valores precisos o promedio de otras variables, como la distancia al núcleo, el momento angular, la energía cinética, etc. Para iniciar la primera parte del estudio, la del cuadrado de la función de onda, vemos que éste es una función de las tres coordenadas esféricas polares, pues de (7-25) se sigue que la densidad de probabilidad $\rho(r, \theta, \phi)$ es

$$\rho(r, \theta, \phi) = |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 = R_{n,l}^2(r)\Theta_{l,m}^2(\theta)|\Phi_m(\phi)|^2 \quad (7-42)$$

Tal vez el lector no estaba familiarizado con estas coordenadas hasta su arribo a la sección 7.1.1. De cualquier forma, el análisis de una función que toma valores en cada punto del espacio tridimensional no resulta simple.

En general, cuando deseamos visualizar el comportamiento de una función dada procedemos a graficarla. Por desgracia, en este caso ello es imposible, en sentido estricto, pues necesitaríamos cuatro ejes, tres para las coordenadas y uno para los valores de la función. Sin embargo, existen recursos para efectuar el análisis deseado. El primero consiste en tomar cada porción de la densidad de probabilidad (7-42) y estudiarla por separado. En esta sección procederemos con la función radial $R_{n,l}^2(r)$ y en la 7.3 con las angulares. Después habrán de integrarse ambos análisis para concluir sobre la forma de la densidad de probabilidad, ρ . Además, incorporaremos en esta misma sección el estudio de

algunas funciones y propiedades que sólo se refieren o involucran a la coordenada radial, r .

7.2.1 Función 1s. Densidad de probabilidad

La función 1s es aquella que tiene asociado el menor valor de la energía electrónica y corresponde, por tanto, al estado basal del átomo de hidrógeno. La densidad de probabilidad para este estado, tomado de (7-30) y sustituido en (7-42), es

$$\rho_{1s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0} \quad (7-43)$$

Puede observarse que, para un valor dado de r , la densidad de probabilidad es la misma, independientemente de los valores que puedan tomar θ y ϕ . Así, podemos elaborar la gráfica de ρ como función de la variable r . El resultado se muestra en la figura 7.9 para $Z = 1$.

PROBLEMA 7.6 ¿Cuál es el valor de la densidad de probabilidad 1s sobre el núcleo del átomo, dado en pm^{-3} ?

Respuesta $2.14 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3} = 2.14 \text{ \AA}^{-3}$

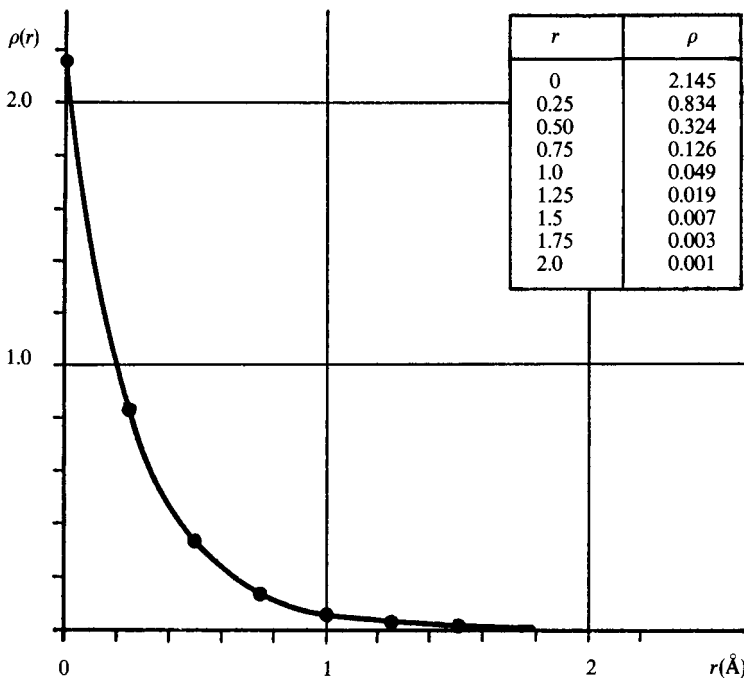


Figura 7.9 Densidad de probabilidad para la posición del electrón en el orbital 1s. Como r se da en angströms, ρ tiene unidades de \AA^{-3} (probabilidad por angström cúbico).

De lo tratado en la sección 6.4.1 [Ec. (6-55)], la densidad de probabilidad está relacionada con la probabilidad por medio de la expresión

$$\rho = \frac{dP}{dV}$$

Así, para obtener la probabilidad de que el electrón se encuentre en cierto volumen, v , habrá que integrar

$$dP = \rho dV \tag{7-44}$$

es decir,

$$P(V) = \int_V \rho dV \tag{7-45}$$

Ejemplo 7.5 Verifique que la probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier punto del espacio es la unidad. Es decir, evalúe (7-45) para $V = \textit{todo el espacio (TE)}$.

Solución La integral del lado derecho de (7-45) se torna, en este caso, en una triple integral que abarca todos los puntos del espacio, es decir, todos los posibles valores de las coordenadas. Así, r tomará valores entre 0 y ∞ , θ entre 0 y π , y ϕ entre 0 y 2π . Sustituyendo estos límites de integración, la densidad de probabilidad $1s$ de (7-43) y la diferencial de volumen «cúbica» (7-10), en (7-45), tenemos

$$P(TE) = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a'_0}\right)^3 e^{-2Zr/a'_0} r^2 \text{sen } \theta dr d\theta d\phi$$

Esta integral puede evaluarse como sigue:

$$P(TE) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a'_0}\right)^3 \left[\int_0^{\infty} r^2 e^{-2Zr/a'_0} dr \right] \left[\int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta \right] \left[\int_0^{2\pi} d\phi \right] \tag{7-46}$$

Las integrales angulares son inmediatas, y resultan

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \tag{7-47}$$

$$\int_0^{\pi} \text{sen } \theta d\theta = -\cos \theta \Big|_0^{\pi} = -(-1) - (-1) = 2 \tag{7-48}$$

Así, la parte angular contribuye con 4π , lo cual siempre sucede cuando se integra una función que sólo depende de r .

Para evaluar la integral radial de una tabla de integrales tenemos que

$$\int x^2 e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \left[x^2 - \frac{2x}{\alpha} + \frac{2}{\alpha^2} \right] \tag{7-49}$$

Al aplicar (7-49) a nuestro caso, donde $\alpha = -2Z/a'_0$, obtenemos

$$\int_0^{\infty} r^2 e^{-2Zr/a'_0} dr = \frac{e^{-2Zr/a'_0}}{-2Z/a'_0} \left[r^2 + \frac{2r}{2Z/a'_0} + \frac{2a_0'^2}{4Z^2} \right]_0^{\infty}$$

Si se usa el teorema fundamental del cálculo y se recuerda que el límite $r \rightarrow \infty$ el producto de una exponencial por un polinomio tiende a cero si el exponente es negativo,

$$\int_0^\infty r^2 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{1}{4} \left(\frac{a_0'}{Z} \right)^3 \tag{7-50}$$

Finalmente, sustituyendo (7-47), (7-48) y (7-50) en (7-46), alcanzamos el resultado deseado:

$$P(TE) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0'} \right)^3 \left[\frac{1}{4} \left(\frac{a_0'}{Z} \right)^3 \right] 4\pi$$

$$P(TE) = 1$$

Cuando el volumen donde se desea evaluar la probabilidad de encontrar al electrón es suficientemente pequeño, puede suponerse que los valores de $\rho(r, \theta, \phi)$ son prácticamente constantes e iguales para todos los puntos dentro de ese volumen; así que ρ puede sacarse de la integral. Si denominamos ΔV al pequeño volumen y (r_1, θ_1, ϕ_1) a algún punto del interior, podemos dar por buena la aproximación

Si $\Delta V \rightarrow 0$
 y $(r_1, \theta_1, \phi_1) \in \Delta V$ $P(\Delta V) \cong \rho(r_1, \theta_1, \phi_1) \Delta V$

(7-51)

Consideremos cinco pequeños cubos, de volumen $\Delta V = 0.008 \text{ \AA}^3$, colocados como sigue: uno sobre el núcleo del hidrógeno y los otros cuatro con su centro a 0.5, 0.75, 1.0 y 1.25 \AA del núcleo. La disposición de los cubitos se ha esquematizado en la figura 7.10.

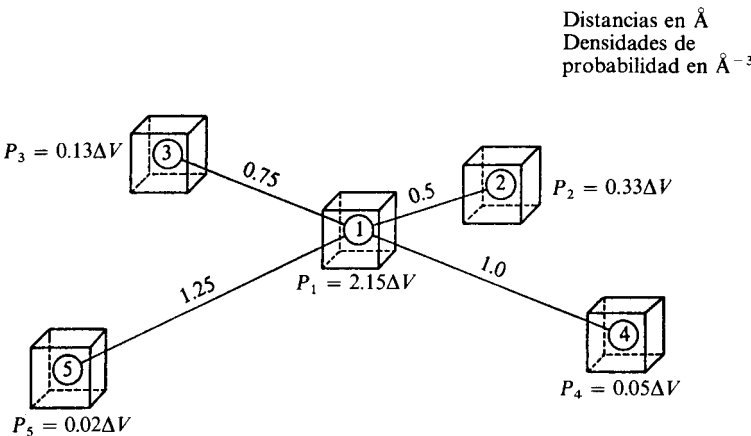


Figura 7.10 Probabilidad de que el electrón 1s se encuentre dentro de pequeños cubos colocados a diferentes distancias del núcleo. Los valores numéricos de ρ se han evaluado con (7-43).

Ya era claro, de la figura 7.9, que la densidad de probabilidad disminuía conforme aumentaba la distancia al núcleo, r . Sin embargo, la figura 7.10 nos provee de una interpretación más asequible (aunque aproximada) del cuadrado de la función de onda, ahora en términos de probabilidad y no de densidad de probabilidad. Conforme nos alejamos del núcleo, la probabilidad de encontrar al electrón en pequeños volúmenes cúbicos decrece. Multiplicando las densidades de probabilidad citadas en la figura por el volumen de cada cubo obtenemos las siguientes probabilidades:

$$P_1 = 0.01720$$

$$P_2 = 0.00264$$

$$P_3 = 0.00104$$

$$P_4 = 0.00040$$

$$P_5 = 0.00016$$

Estos datos pueden interpretarse de la forma siguiente: si tuviéramos un número enorme de átomos de hidrógeno en su estado basal (un ensamble) y sobre ellos efectuáramos la medición de la posición del electrón, en promedio obtendríamos que, por cada 100 000 mediciones, en 1720 el electrón se detectaría dentro del volumen del cubo 1, 264 dentro del 2, 104 en el 3, 40 en el 4 y sólo 16 en el 5. En los 97 856 átomos restantes el electrón se detectaría fuera de los cinco volúmenes cúbicos.

En el párrafo anterior empleamos la semántica de la interpretación estocástica de la mecánica cuántica, según la cual los resultados obtenidos empleando la función de onda sólo son atribuibles a un ensamble de sistemas. De acuerdo con la interpretación de Copenhague, las probabilidades previas son achacables a un solo electrón en un solo átomo de hidrógeno. Dada su naturaleza dual corpuscular-ondulatoria, el electrón no tiene una posición precisa a cada momento, y todo lo que podemos conocer de él es la densidad de probabilidad de hallarlo en cada punto del espacio.

PROBLEMA 7.7

- ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón en el átomo de hidrógeno se encuentre sobre la superficie de una esfera de radio R ?
- Los puntos interiores de una esfera de radio R tienen coordenadas esféricas polares tales que $0 < r < R$, $0 < \theta < \pi$ y $0 < \phi < 2\pi$. Llevando a cabo la integral (7-45), obtenga el valor de R tal que la probabilidad de que el electrón se encuentre dentro de la esfera valga 0.9.

Respuesta

- Cero, pues la superficie de una esfera no tiene volumen. Si hay alguna duda, integre (7-46) con los límites inferior y superior iguales: desde que $r = R$ hasta que $r = R$.
- $R = 2.661a_0$

7.2.2 La función radial

La densidad de probabilidad de la posición del electrón sólo es esféricamente simétrica para los orbitales tipo *s*, ya que la parte angular de éstos no depende explícitamente de los ángulos. En cualquier otro orbital aparecen variables angulares además de la distancia al núcleo, *r*. Por ello, es conveniente analizar por separado el comportamiento de las partes radial y angular de los orbitales.

En la figura 7.11 presentamos las gráficas de $R_{n,0}(r)$ y su cuadrado para los tres primeros orbitales *s* del hidrógeno. Para obtenerlas se ha hecho uso de las ecuaciones de la tabla 7.1, dando a *r* valores en unidades atómicas (radios de Bohr). Así, $r = 1$ representa en realidad $r = a_0$, por lo que $R_{n,0}(r)$ está dada en unidades de (radios de Bohr)^{-3/2}.

Podemos ver que todas las funciones *s* no valen cero en el núcleo ($r = 0$), lo cual las caracteriza. El valor que toman sobre el núcleo decrece conforme *n* crece. Además, el orbital 1*s* no tiene nodos, mientras que el 2*s* tiene uno, y el 3*s*, dos. Como generalización, el número de nodos de una función radial tipo *s* resulta ser $n - 1$. Para la función 2*s*, el nodo se presenta cuando $r = 2a_0$, lo

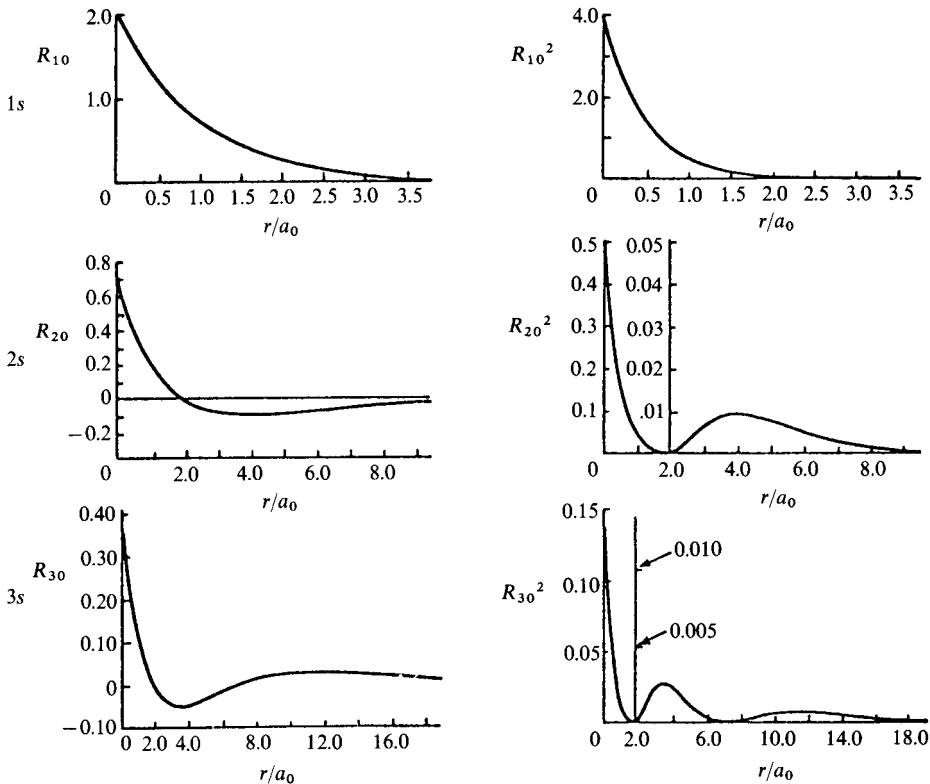


Figura 7.11 Función radial y su cuadrado para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del hidrógeno, en unidades atómicas.

que indica que en todos los puntos a esa distancia del núcleo la densidad de probabilidad (7.42) se anula. Es claro que en este caso tridimensional los nodos ocurren en superficies, que se denominan *superficies nodales*. Por ejemplo, la esfera de radio $r = 2a'_0$ es una superficie nodal para el orbital $2s$.

PROBLEMA 7.8

a) ¿Cuáles son las superficies nodales para el orbital $3s$? La función $R_{3,0}(r)$ se encuentra en la tabla 7.1.

b) La función radial del orbital $4s$ es

$$R_{4,0}(r) = \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{96} \left[24 - 36 \left(\frac{Zr}{2a'_0} \right) + 12 \left(\frac{Zr}{2a'_0} \right)^2 - \left(\frac{Zr}{2a'_0} \right)^3 \right] e^{-Zr/4a'_0}$$

Lleve a cabo su graficación en unidades atómicas.

Respuesta $r = 1.9a'_0$ y $r = 7.1a'_0$

En la figura 7.12 presentamos gráficas similares para los orbitales $2p$, $3p$ y $3d$. Para todas ellas la densidad de probabilidad es nula sobre el núcleo, como

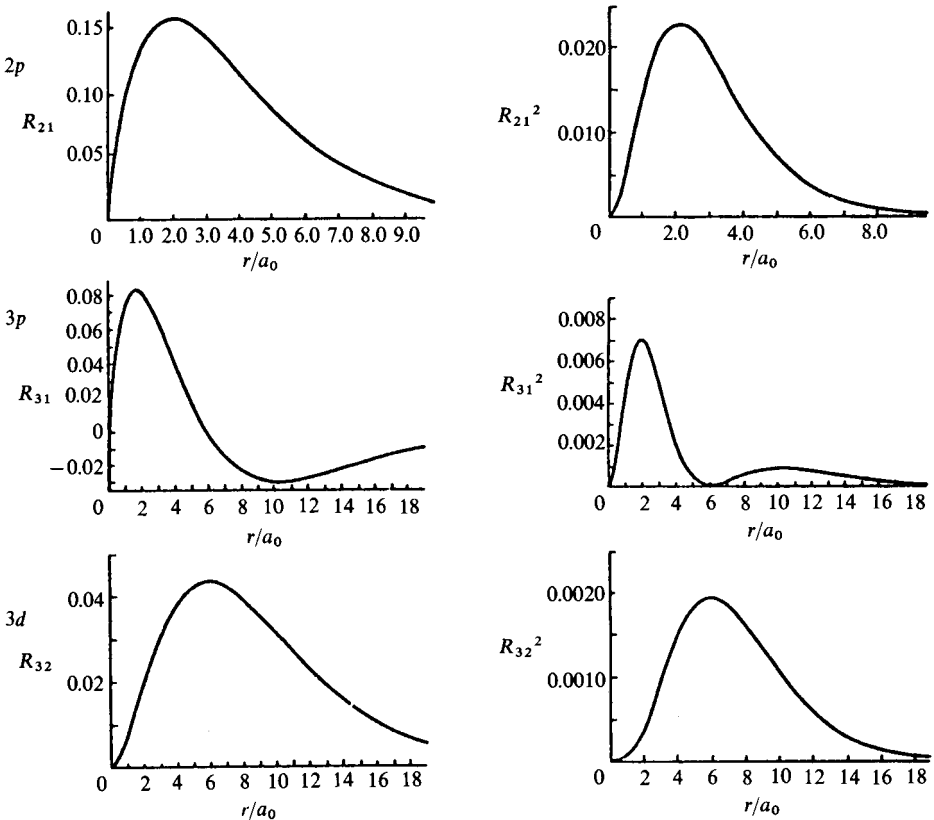


Figura 7.12 Función radial y su cuadrado para los orbitales $2p$, $3p$ y $3d$ del hidrógeno, en unidades atómicas.

puede observarse. Respecto a los nodos, se tiene un comportamiento similar al de las funciones s . La primera función p , la $2p$, y la primera función d , la $3d$, no presentan nodos, pero éstos aparecen al aumentar el número cuántico n . Así, $3p$ y $4d$ presentan un nodo, $4p$ y $5d$ dos, etc.

En general, el número de nodos de cualquier función $R_{n,l}(r)$ resulta ser $n - l - 1$.

Podemos extraer una serie de conclusiones generales de las dos figuras:

a) El valor máximo de la densidad de probabilidad ocurre en el origen para las funciones s , mientras que para las p y d se tiene a una cierta distancia del núcleo. Ello debe dar características diferentes a los átomos de hidrógeno donde el electrón ocupe uno u otro tipo de orbitales.

b) Conforme crece el número cuántico n , la parte radial resulta más extendida. Ello se debe al factor exponencial de las funciones (véase Tabla 7.1), el cual tiene la forma e^{-Zr/na'_0} , así que para valores más grandes de n el decaimiento es más lento. Desde el punto de vista físico, el hecho de que las funciones sean más extendidas se debe a que su energía es mayor. Para analizar esto último conviene presentar lo que se conoce como *punto de retorno clásico*.

La energía potencial del hidrógeno tiene la forma de la figura 7.13. Desde el punto de vista clásico, como la energía cinética siempre es positiva, la energía total $E = E_c + V$ no puede ser menor que la energía potencial.

La energía cinética de una partícula clásica será mayor cuanto más grande sea la diferencia entre energía total y potencial. Así, cuando el electrón del hidrógeno ocupe el orbital $1s$, donde su energía es de -0.5 hartrees, tendrá una gran energía cinética cerca del núcleo, donde la energía potencial se hace más y más negativa. Pero a una distancia al núcleo igual a $2a'_0$ se igualan la energía total y potencial. Desde el punto de vista clásico, la energía cinética del electrón se hace cero, no posee la energía suficiente para ir más allá, por lo que en ese momento retornaría hacia el núcleo. Clásicamente es imposible que el electrón rebase su punto de retorno, pues más allá de dos radios de Bohr la energía potencial es mayor que la total, lo que implica el absurdo de tener una energía cinética negativa. Sin embargo, el electrón no es una partícula clásica. En la figura 7.11 puede observarse que la función radial $1s$ toma valores diferentes de cero a distancias mayores a $2a'_0$.

Ello implica que existe probabilidad de encontrar al electrón más allá de su punto de retorno clásico. Así, el electrón tiene acceso a una región prohibida clásicamente.

Esta penetración o «tuneleo» a través de barreras de energía potencial resulta frecuente en mecánica cuántica (véase el Problema 23 al final del Cap. 6). Gracias a este efecto ha podido explicarse el decaimiento radiactivo de los núcleos y los procesos de oxidación-reducción en las reacciones químicas. Ha sido usado, además, para diseñar diversos dispositivos electrónicos, como los

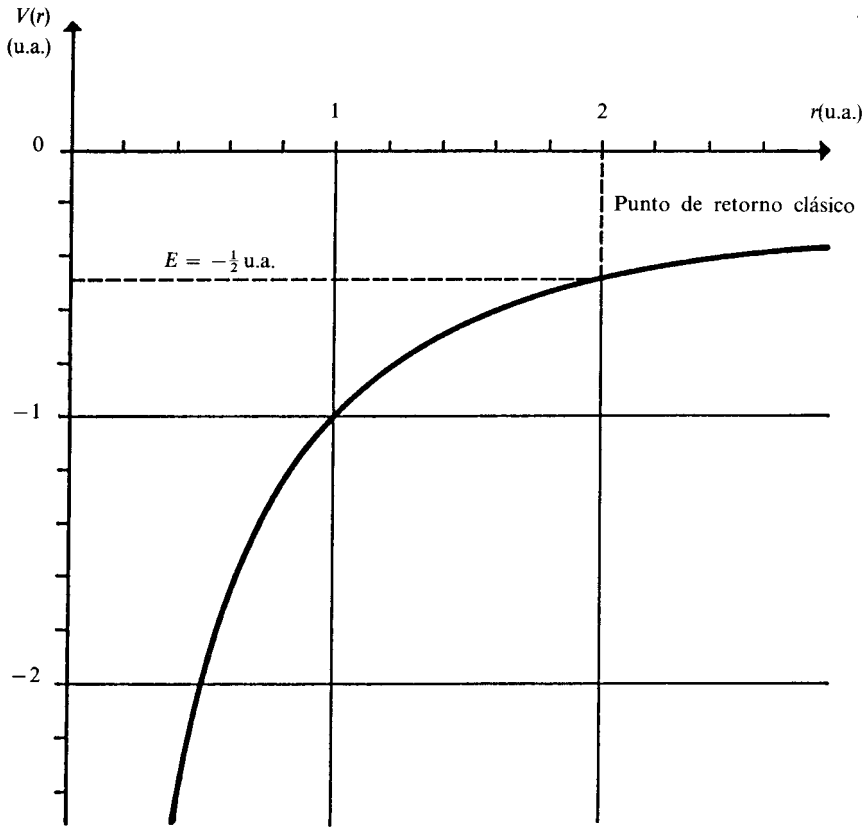


Figura 7.13 Energía potencial en el hidrógeno. Se muestra el punto de retorno clásico para el electrón en el orbital 1s.

diodos. Sin embargo, debe tenerse cuidado al interpretar este *efecto túnel*. Como siempre, se tienen diversas interpretaciones del fenómeno, dependiendo de la postura filosófica que se adopte. En esta ocasión presentamos el punto de vista ortodoxo de la Escuela de Copenhague, presente en el libro de Karplus y Porter:

«En mecánica cuántica sólo tiene sentido hablar de que una partícula está en cierta posición si se ha realizado una determinación de la posición de la misma. Esta medición introduce una incertidumbre en la cantidad de movimiento de la partícula y una incertidumbre correspondiente en su energía cinética. Puede demostrarse que una medición que indique que la partícula está en la región clásicamente prohibida introduce una incertidumbre en su energía cinética suficientemente grande para compensar el valor negativo requerido por la ley de conservación de la energía. Entonces, la consideración del proceso de medición y su relación con el fenómeno conduce a resultados consistentes en mecánica cuántica.»

PROBLEMA 7.9 Con ayuda de la densidad de probabilidad $1s$ de la ecuación (7-43), calcule la probabilidad de que el electrón se encuentre más allá del punto de retorno clásico.

Respuesta $P(r > 2a'_0) = 0.238$

PROBLEMA 7.10 Encuentre los valores de r para los que se hace máxima la función radial:

a) $2p$ b) $3d$

Respuesta a) $r = 2a'_0$

PROBLEMA 7.11 ¿Cuál es el punto de retorno clásico para el electrón del hidrógeno cuando ocupa el orbital $3p$?

Respuesta $r = 18.0a'_0$

7.2.3 Función de distribución radial

Puede extraerse aún más información de las funciones radiales mediante la llamada función de distribución radial o densidad radial de probabilidad. Iniciaremos este tratamiento con la función más simple, la $1s$.

Emplearemos la expresión (7-51), válida para estimar la probabilidad de que el electrón se halle en volúmenes pequeños. En este caso, la densidad de probabilidad sólo depende de r ; así que

$$P(\Delta V) = \rho_{1s}(r) \Delta V \quad (7-52)$$

Consideremos ΔV como el volumen de una capa esférica de muy pequeño espesor, Δr (véase Fig. 7.14). Este volumen puede aproximarse razonablemente como producto del área de la esfera interior por el espesor, es decir,

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \quad (7-53)$$

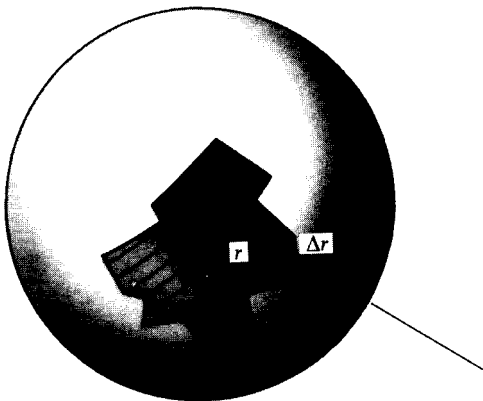


Figura 7.14 Capa esférica de espesor Δr .

Sustituyendo (7-53) en (7-52) y escribiendo la densidad de probabilidad como el producto de los cuadrados de las partes radial y angular, tenemos

$$P(\Delta V) \simeq R_{1s}^2(r)[\Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\phi)]^2 4\pi r^2 \Delta r \tag{7-54}$$

Para las funciones de tipo *s*, la porción angular al cuadrado no es más que $1/4\pi$, como puede verse en la tabla 7.2; así que (7-54) puede reescribirse como

$$P(\Delta V) \simeq r^2 R_{1s}^2(r) \Delta r \tag{7-55}$$

La función

$$f_{1s}(r) = r^2 R_{1s}^2(r) \tag{7-56}$$

recibe el nombre de *función de distribución radial* o *densidad radial de probabilidad* 1s. De (7-55),

$$f_{1s}(r) \simeq \frac{P(\Delta V)}{\Delta r}$$

así que la *función de distribución radial* puede interpretarse como la probabilidad de que el electrón se encuentre en una capa esférica (de radio *r* y espesor Δr) por unidad de intervalo de distancia al núcleo. Debido al r^2 que antecede al cuadrado de la función radial, la función de distribución radial tiene unidades de probabilidad por unidad de distancia (Å^{-1} , por ejemplo).

Ejemplo 7.6 Obtenga la gráfica de la función de distribución radial 1s, dando valores a *r* en angströms.

Solución Usando un intervalo de 0.25 Å, la tabulación de los valores de la función

$$f_{1s}(r) = r^2 \left[2 \left(\frac{1}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \right]^2 \tag{7-57}$$

resulta:

<i>r</i> (Å)	r^2 (Å ²)	$f_{1s}(r) = r^2 R_{1s}^2(\text{Å}^{-1})$
0.0	0.0	0.0
0.25	0.0625	0.656
0.50	0.25	1.020
0.75	0.5625	0.889
1.00	1.00	0.616
1.25	1.5625	0.372
1.50	2.25	0.209
1.75	3.0625	0.110
2.00	4.00	0.056

Se observa que f_{1s} presenta un máximo alrededor de 0.5 Å. En la figura 7.15 se muestra el gráfico resultante.

Existen dos factores que influyen en la forma de la gráfica. La función radial al cuadrado decae exponencialmente al aumentar la distancia al núcleo, pero entre tanto el

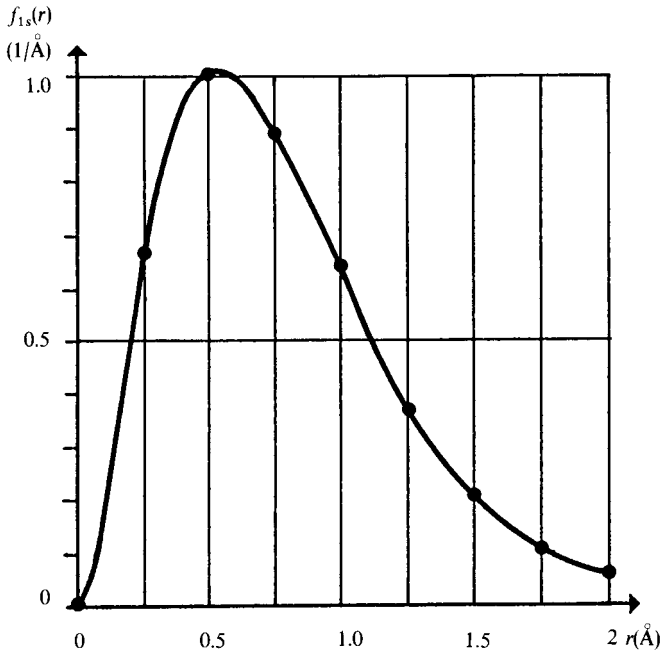


Figura 7.15 Función de distribución radial $f_{1s}(r)$ que representa la probabilidad de que el electrón 1s se encuentre en una capa esférica (como la de la Fig. 7.14) por unidad de intervalo de distancia al núcleo.

factor r^2 crece. El resultado es una función que presenta un máximo. A la izquierda del máximo domina el factor r^2 que proviene del volumen de la capa esférica (7-53); es decir, la probabilidad resulta pequeña porque el volumen de la capa esférica lo es. A la derecha del máximo domina el comportamiento de $R_{1s}^2(r)$ sobre r^2 ; así que la función de distribución radial decae hasta hacerse asintótica al eje r .

PROBLEMA 7.12 Empleando la expresión (7-57), demuestre que $f_{1s}(r)$ presenta su máximo para $r = a_0$.

Del ejemplo y problema previos, es claro que la capa esférica dentro de la cual es más probable encontrar al electrón 1s resulta ser aquella colocada a una distancia a_0 del núcleo.

Mientras que, según el modelo de Bohr, el electrón giraba en torno al núcleo a una distancia fija de 0.529 Å , el modelo de la mecánica cuántica indica que éste es únicamente el valor de r donde se maximiza la densidad radial de probabilidad.

Para que no se confunda la información que proporcionan la densidad total de probabilidad 1s (Fig. 7.9) y la densidad radial de probabilidad 1s (Fig. 7.15), resumimos brevemente sus diferencias:

- a) La densidad total se refiere a probabilidad por unidad de volumen, mientras que la densidad radial, a probabilidad por unidad de intervalo de distancia al núcleo.
- b) La densidad total y radial pueden interpretarse como sigue: la probabilidad de que el electrón se encuentre en un pequeño cubito colocado en el punto de coordenadas (r, θ, ϕ) con volumen ΔV_{cubo} resulta ser

$$P(\text{cubo}) \simeq \rho_{1s}(r, \theta, \phi) \Delta V_{cubo}$$

Por otra parte, la probabilidad de que un electrón se encuentre en una capa esférica de radio r y espesor muy pequeño Δr es

$$P(\text{capa esférica}) \simeq f_{1s}(r) \Delta r$$

- c) La densidad total tiene su máximo para $r = 0$ (sobre el núcleo). Entonces, el cubito con volumen fijo que encierra mayor probabilidad de hallar al electrón es aquel que contiene al núcleo.

En cambio, la densidad radial vale cero para $r = 0$, pero ello se debe a que una capa esférica de radio cero tiene un volumen despreciable. Conforme el radio de la capa esférica crece, su volumen también crece, y por ello es que f_{1s} se incrementa. Sin embargo, si se aumenta aún más el radio de la capa esférica, aunque su volumen sigue creciendo, cada vez encierra menor probabilidad debido al decaimiento exponencial de la densidad de probabilidad a grandes distancias del núcleo.

Como una generalización de (7-56), la función de distribución radial para cualquier orbital hidrogenoide se define como

$$f_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2(r) \quad (7-58)$$

y representa la probabilidad por unidad de intervalo de distancia al núcleo, independientemente del valor de los ángulos θ y ϕ .

Las gráficas de las distribuciones radiales para los orbitales $1s$ a $3d$ se presentan en la figura 7.16, expresadas en unidades atómicas.

Para hacer comparaciones entre las diversas distribuciones radiales, presentamos en la figura 7.17 a aquellas de los orbitales $1s$, $2s$ y $3s$, graficadas sobre la misma escala radial, y en la figura 7.18 a las funciones $3s$, $3p$, $3d$. En la primera de ellas es posible analizar el efecto del número cuántico principal, n , y en la segunda, el de l , manteniendo n constante.

Es claro que conforme aumenta el número cuántico n , el orbital se vuelve más extendido. Los puntos de retorno clásico para $1s$, $2s$ y $3s$ resultan ser $2a'_0$, $8a'_0$ y $18a'_0$, respectivamente. Puede observarse cómo el electrón rebasa este límite clásico.

Respecto a la figura 7.18, puede verse que el orbital que primero alcanza su punto máximo es el $3d$, siguiéndole el $3p$ y, finalmente, el $3s$. También es digno de analizar su comportamiento cerca del núcleo, entre $r = 0$ y $r = 1$ u.a. La mayor densidad radial se tiene para el $3s$; después le sigue el $3p$, y resulta prácticamente cero la del $3d$.

