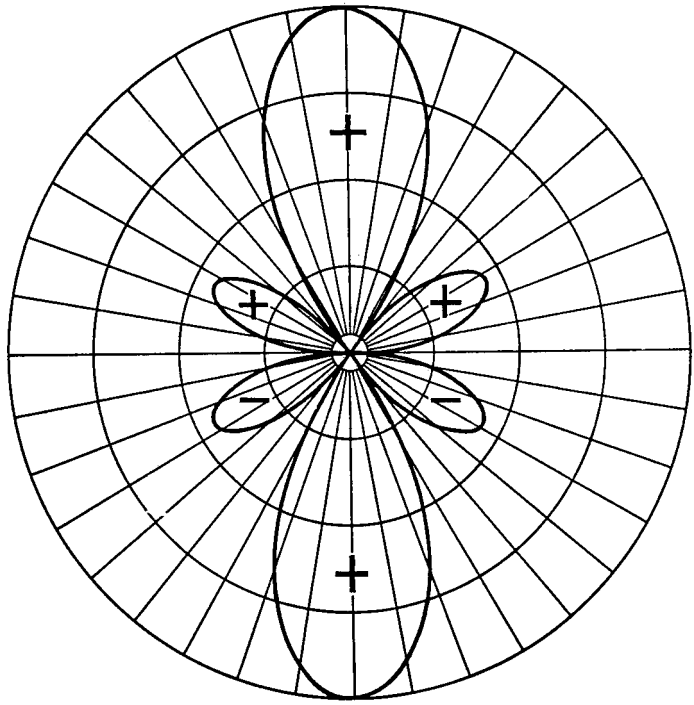
7 El átomo de hidrógeno

No cabe duda de que en la ecuación de Schroedinger 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 monoelectrónicos: 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 electrónicas[1] 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.

— **Angulo** 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°.

— **Angulo** 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

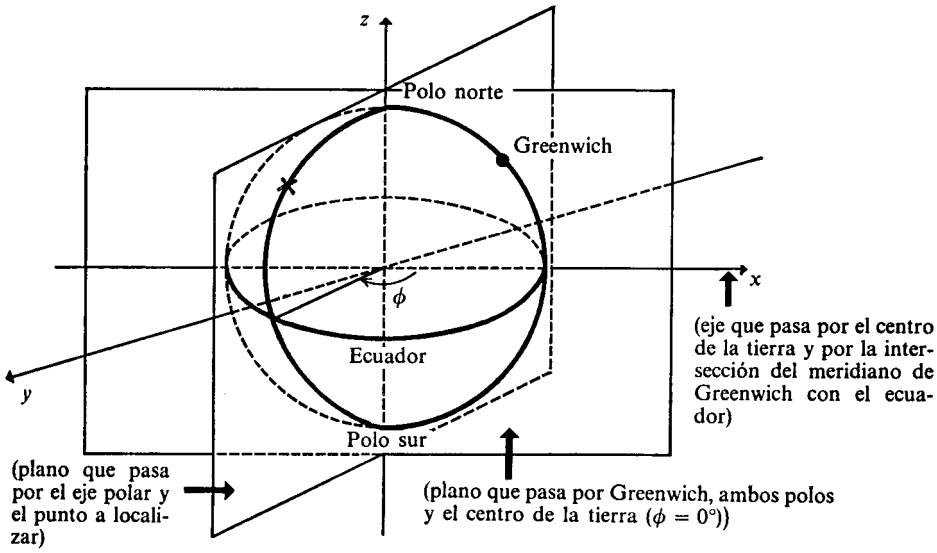


Figura 7.1 Situando los ejes cartesianos x, y, z como se indica, el ángulo ϕ de las coordenadas esféricas polares coincide con la longitud terrestre.

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.

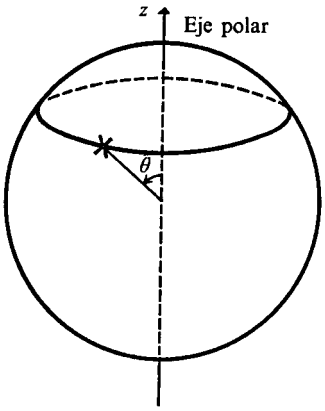


Figura 7.2 En coordenadas esféricas polares, el ángulo θ se mide desde el eje polar y determina un paralelo terrestre.

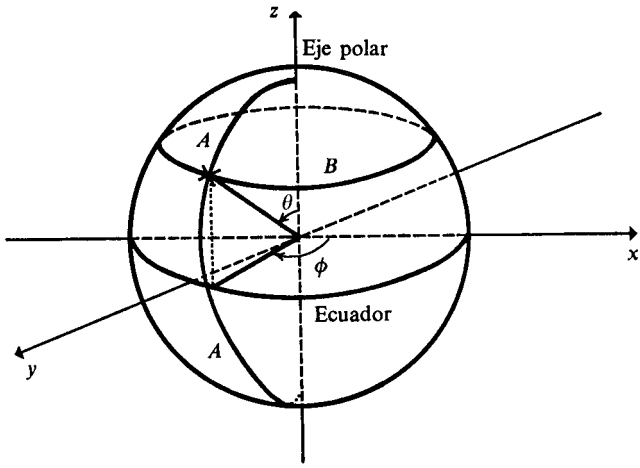


Figura 7.3 Un paralelo y un meridiano terrestres (B y A) bastan para localizar un punto. Por tanto, θ y ϕ determinan la dirección, desde el origen, hacia donde se encuentra el punto.

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 $x < 0$, $y > 0$

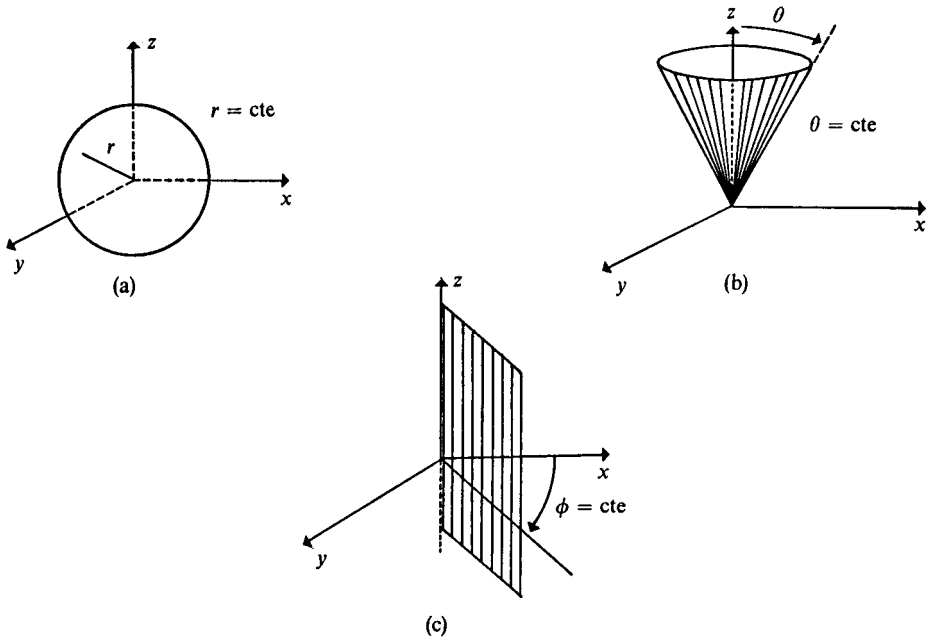


Figura 7.4 (a) El lugar geométrico de los puntos para los que r es constante, resulta ser una esfera. (b) Todos los puntos para los que el ángulo θ es constante, están contenidos en un cono (sin base). (c) Todos los puntos en este hemiplano tienen el mismo valor de ϕ. La intersección de estos tres lugares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

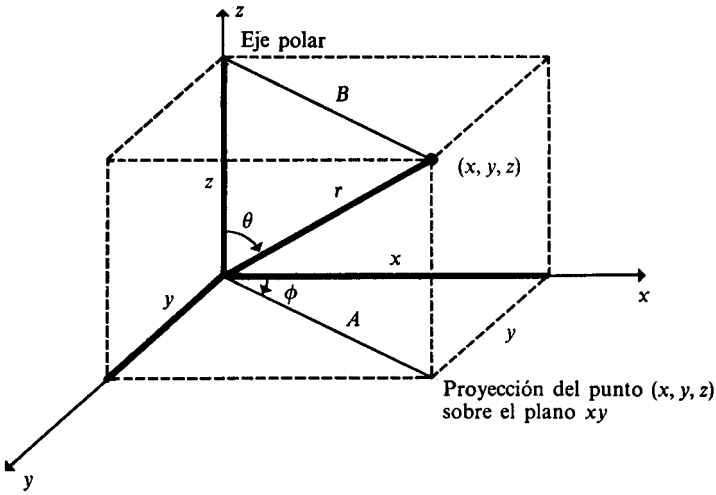


Figura 7.5 Relación entre las coordenadas cartesiana y esféricas polares para un punto del espacio.

(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

$$B = A = r\,\mathrm{sen}\,\theta \tag{7-5}$$

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

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

$$y = A\,\mathrm{sen}\,\phi \tag{7-7}$$

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

$$x = r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi \tag{7-8}$$

$$y = r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi \tag{7-9}$$

(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

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

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

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

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

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

$$z = 3\cos 20° = 2.819$$

$$x = 3\,\mathrm{sen}\,20°\cos 182° = -1.025$$

$$y = 3\,\mathrm{sen}\,20°\,\mathrm{sen}\,182° = -0.036$$

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

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

Esta ecuación puede racionalizarse con la figura 7.6.

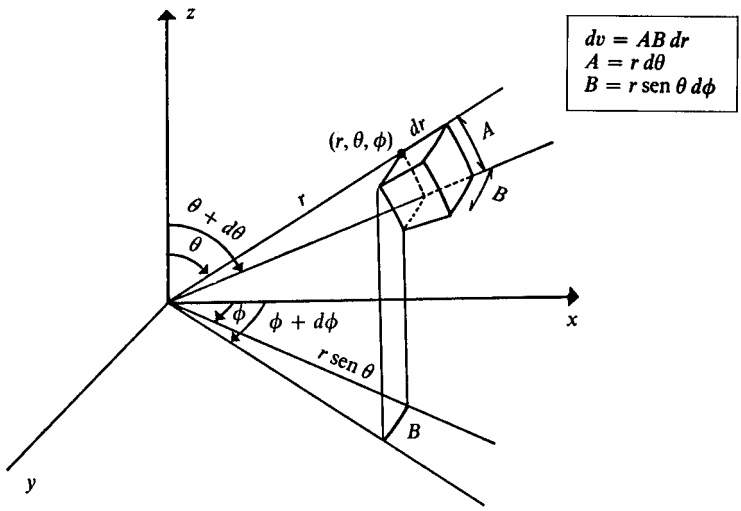


Figura 7.6 Diferencial de volumen «cúbica» en coordenadas esféricas polares. El «cubo» de la figura es semejante al que se obtendría al cortar un pequeño pedazo de papaya. Si es suficientemente pequeño, su volumen se puede aproximar por el producto de la longitud de sus tres lados. Los arcos de circunferencia 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 carga[2] 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

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

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 sea[3],

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

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 $\hat{H}$,

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

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),

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

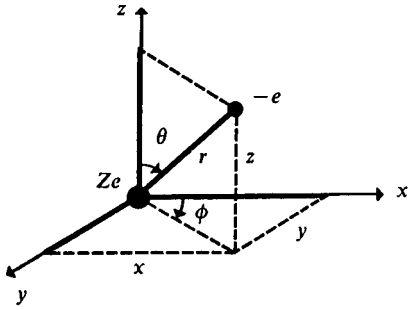


Figura 7.7 Coordenadas relativas del electrón respecto al núcleo.
Cartesianas: (x, y, z).
Esféricas polares: (r, θ, ϕ).

[3] κ es la constante de la ley de Coulomb, $\kappa = 8.98755 \times 10^9$ J/C^2 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:

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

donde μ es la masa reducida del sistema electrón-núcleo[4], o sea,

$$\mu = \frac{m_e M}{M + m_e} \simeq m_e \tag{7-19}$$

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 rearreglándola:

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

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,

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

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 $\lim_{r \to \infty} R(r) = 0$. 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

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

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 $l = 0, 1, \ldots, |m|$.

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

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

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

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

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

$$\boxed{\begin{aligned} &n \geqslant 1, \text{ es decir, } n = 1, 2, 3, \ldots \\ &l = 0, 1, \ldots, (n-1) \\ &m = l, l-1, \ldots, 0, \ldots, -l+1, -l \end{aligned}} \qquad \textbf{(7-26)}$$

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:

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

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	$(3/8\pi)^{1/2}\,\text{sen}\,\theta\, e^{i\phi}$
1	-1	$(3/8\pi)^{1/2}\,\text{sen}\,\theta e^{-i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	1	$(15/8\pi)^{1/2}\,\text{sen}\,\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$
2	-1	$(15/8\pi)^{1/2}\,\text{sen}\,\theta\cos\theta e^{-i\phi}$
2	2	$(15/32\pi)^{1/2}\,\text{sen}^2\,\theta e^{2i\phi}$
2	-2	$(15/32\pi)^{1/2}\,\text{sen}^2\,\theta e^{-2i\phi}$

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 aquélla 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):

$$\psi_{100} = 2\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0'}\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \tag{7-28}$$

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

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

Rearreglando (7-28), podemos escribir

$$\psi_{100} = \frac{Z}{a_0'}\left(\frac{Z}{\pi a_0'}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0'} \tag{7-30}$$

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

$$\alpha = \frac{Z}{a_0'}\left(\frac{Z}{\pi a_0'}\right)^{1/2} \quad \text{y} \quad \gamma = \frac{Z}{a_0'} \tag{7-31}$$

de tal forma que

$$\psi_{100} = \alpha e^{-\gamma r} \tag{7-32}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{2Z}{r}\left(\frac{\kappa\mu e^2}{\hbar^2} - \frac{1}{a_0'}\right) - \frac{Z^2}{a_0'^2}\right] \tag{7-39}$$

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,

$$E = -\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a_0'} \tag{7-40}$$

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

$$\boxed{E = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a_0'}\right)} \tag{7-41}$$

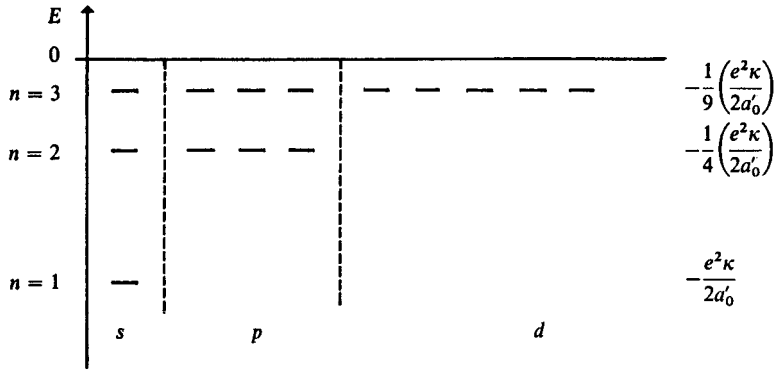


Figura 7.8 Diagrama de energía para el átomo de hidrógeno. (Primeros tres niveles.)

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

$$\rho(r, \theta, \phi) = |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 = R^2_{n,l}(r)\Theta^2_{l,m}(\theta)|\Phi_m(\phi)|^2 \qquad \textbf{(7-42)}$$

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 $R^2_{n,l}(r)$ 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 1*s*. Densidad de probabilidad

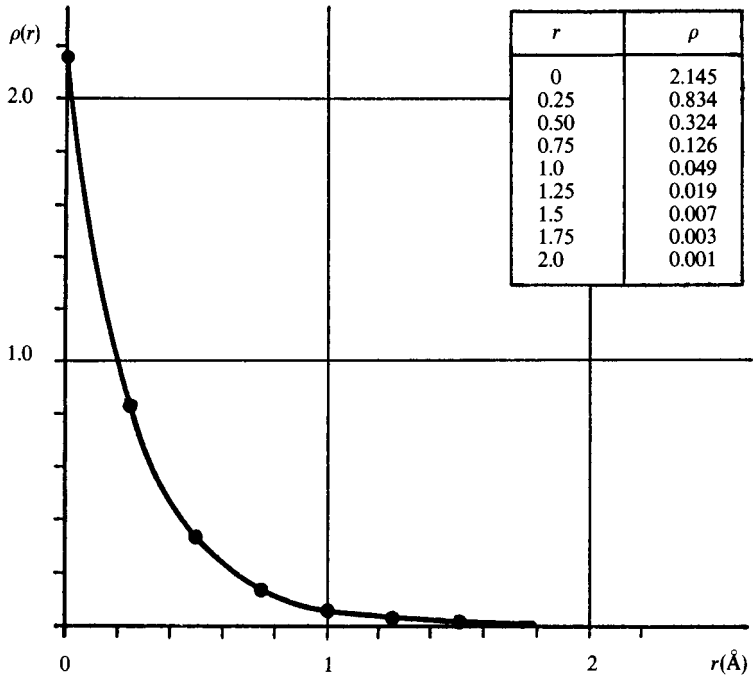
La función 1*s* es aquella que tiene asociado el menor valor de la energía electrónica y corresponde, por tanto, al estado basal del átomo de hidrógeno. La densidad de probabilidad para este estado, tomado de (7-30) y sustituido en (7-42), es

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

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 1*s* sobre el núcleo del átomo, dado en pm^{-3}?

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



r	ρ
0	2.145
0.25	0.834
0.50	0.324
0.75	0.126
1.0	0.049
1.25	0.019
1.5	0.007
1.75	0.003
2.0	0.001

Figura 7.9 Densidad de probabilidad para la posición del electrón en el orbital 1*s*. Como r se da en angströms, ρ tiene unidades de $Å^{-3}$ (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 = *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

$$P(TE) = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3 e^{-2Zr/a_0'} r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

Esta integral puede evaluarse como sigue:

$$P(TE) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3 \left[\int_0^{\infty} r^2 e^{-2Zr/a_0'} dr\right]\left[\int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta\right]\left[\int_0^{2\pi} d\phi\right] \tag{7-46}$$

Las integrales angulares son inmediatas, y resultan

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

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

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 $r \to \infty$ 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

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{Si } \Delta V \to 0 \\ \text{y } (r_1, \theta_1, \phi_1) \in \Delta V \end{array} \quad P(\Delta V) \cong \rho(r_1, \theta_1, \phi_1)\Delta V} \tag{7-51}$$

Consideremos cinco pequeños cubos, de volumen $\Delta V = 0.008$ Å^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 Å del núcleo. La disposición de los cubitos se ha esquematizado en la figura 7.10.

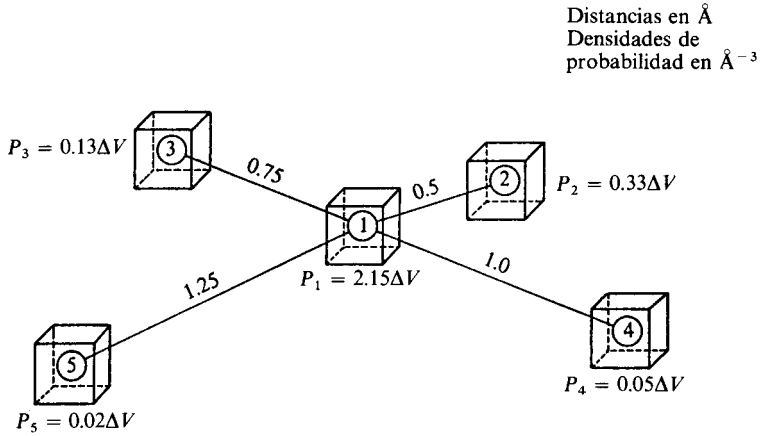


Figura 7.10 Probabilidad de que el electrón 1*s* se encuentre dentro de pequeños cubos colocados a diferentes distancias del núcleo. Los valores numéricos de ρ se han evaluado con (7-43).

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

a) ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón en el átomo de hidrógeno se encuentre sobre la superficie de una esfera de radio R?

b) 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

a) 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 $r = R$.

b) $R = 2.661a'_0$

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 1s no tiene nodos, mientras que el 2s tiene uno, y el 3s, dos. Como generalización, el número de nodos de una función radial tipo s resulta ser $n - 1$. Para la función 2s, el nodo se presenta cuando $r = 2a_0'$, lo

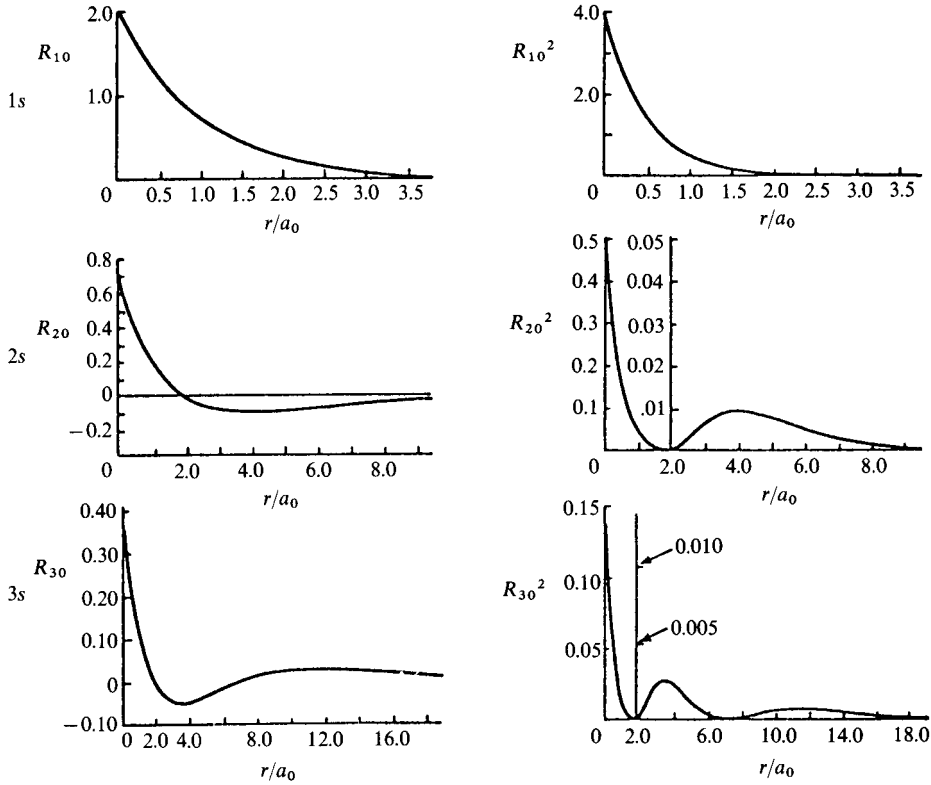


Figura 7.11 Función radial y su cuadrado para los orbitales 1s, 2s y 3s del hidrógeno, en unidades atómicas.

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

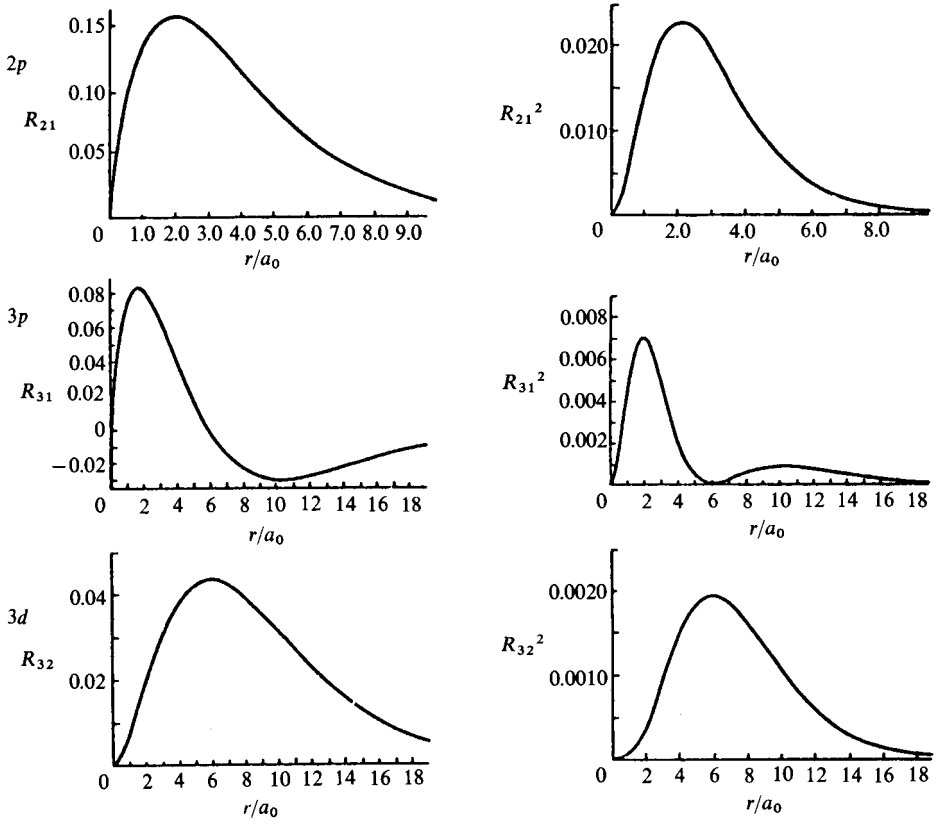


Figura 7.12 Función radial y su cuadrado para los orbitales $2p$, $3p$ y $3d$ del hidrógeno, en unidades atómicas.

puede observarse. Respecto a los nodos, se tiene un comportamiento similar al de las funciones *s*. La primera función *p*, la 2*p*, y la primera función *d*, la 3*d*, no presentan nodos, pero éstos aparecen al aumentar el número cuántico *n*. Así, 3*p* y 4*d* presentan un nodo, 4*p* y 5*d* 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 1*s*, 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 1*s* 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

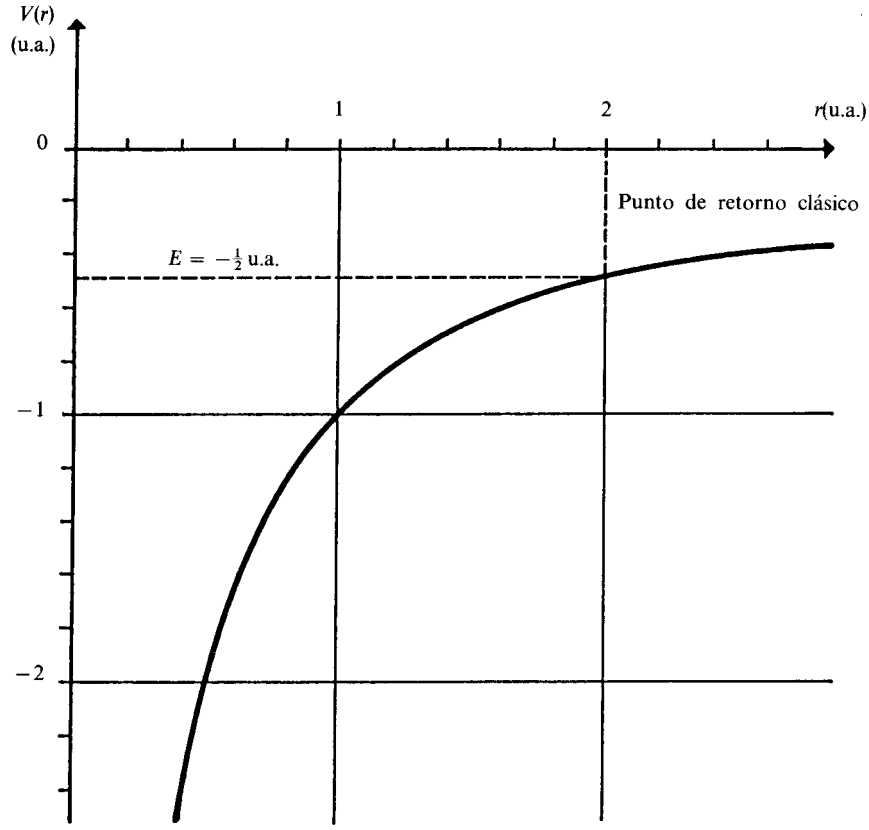


Figura 7.13 Energía potencial en el hidrógeno. Se muestra el punto de retorno clásico para el electrón en el orbital 1*s*.

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 1*s* 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) 2*p* *b)* 3*d*

Respuesta *a)* $r = 2a_0'$

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

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 1*s*.

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

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

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,

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \tag{7-53}$$

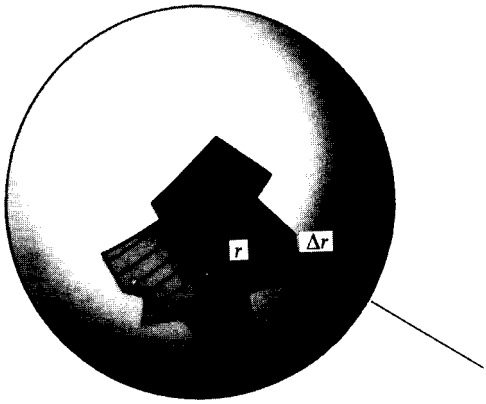


Figura 7.14 Capa esférica de espesor Δr.

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:

r (Å)	r^2 (Å^2)	$f_{1s}(r) = r^2 R_{10}^2$ (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

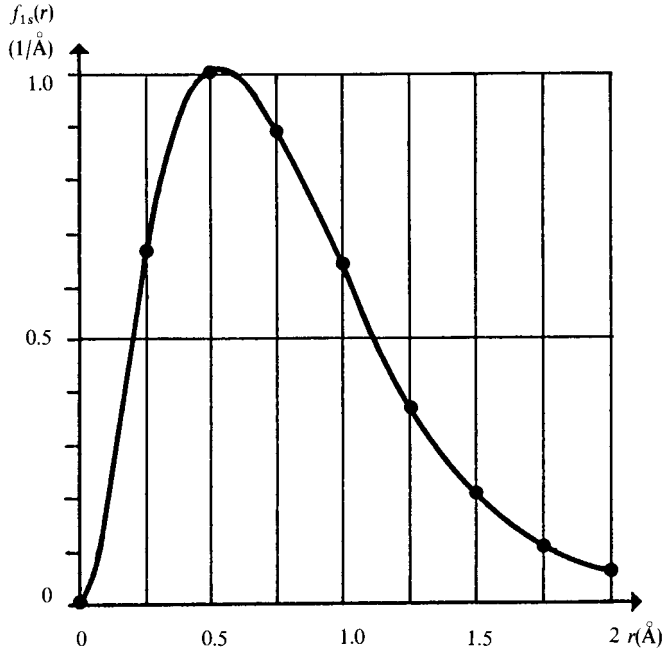


Figura 7.15 Función de distribución radial $f_{1s}(r)$ que representa la probabilidad de que el electrón 1*s* se encuentre en una capa esférica (como la de la Fig. 7.14) por unidad de intervalo de distancia al núcleo.

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 1*s* 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 1*s* (Fig. 7.9) y la densidad radial de probabilidad 1*s* (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**

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

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

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

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

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

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 $3d$.

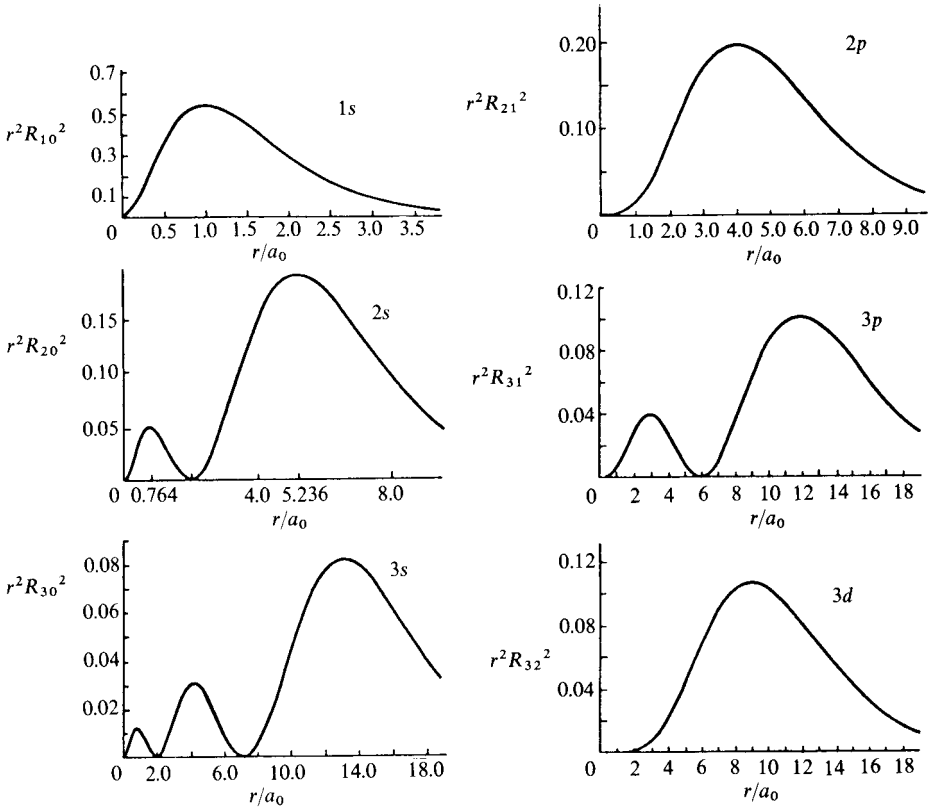


Figura 7.16 Funciones de distribución radial (o densidad radial de probabilidad) para los orbitales 1*s*, 2*s*, 3*s*, 2*p*, 3*p* y 3*d*.

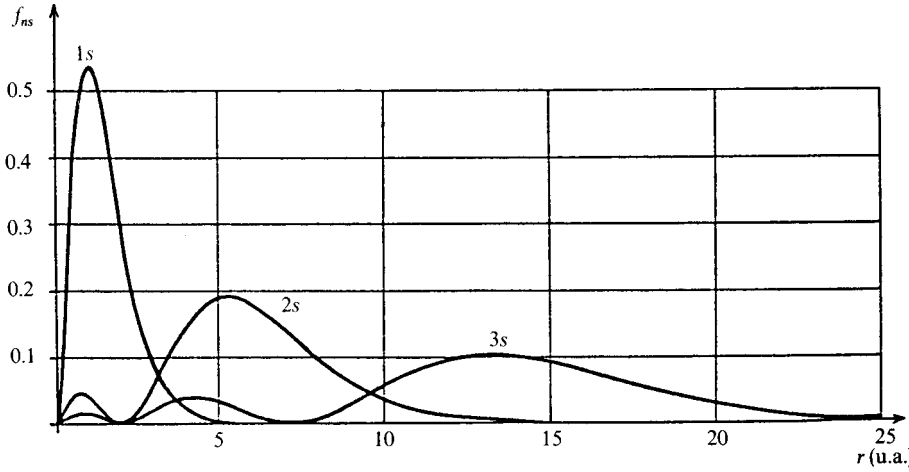


Figura 7.17 Densidades radiales de probabilidad 1*s*, 2*s* y 3*s*, graficadas en unidades atómicas.

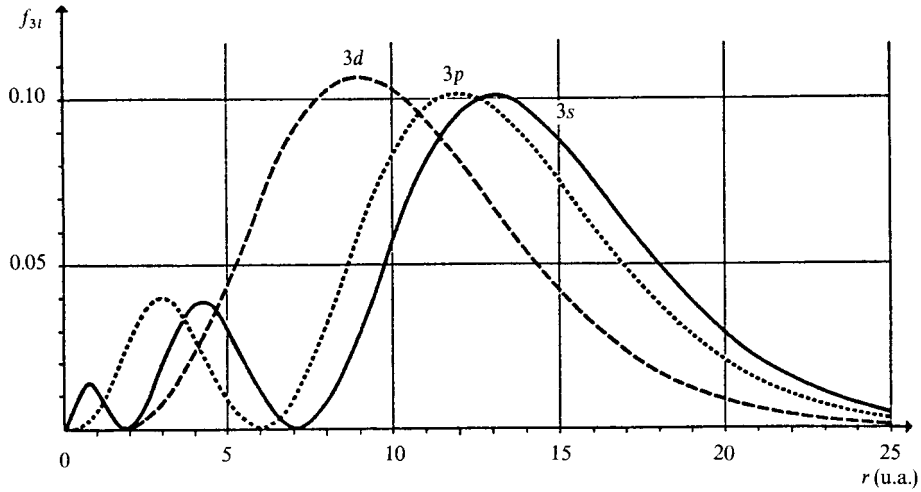


Figura 7.18 Densidades radiales 3*s*, 3*p* y 3*d*, en unidades atómicas.

Se dice que un orbital es más *penetrante* conforme mayor es su densidad radial cerca del núcleo; el electrón puede «penetrar» hasta el núcleo. Así, el orbital 3*s* es más penetrante que el 3*p* y éste, a su vez, que el 3*d*.

Por otra parte, decimos que el orbital 3*s* es el más *difuso* o *extendido*, pues existe probabilidad de encontrar al electrón cerca del núcleo o lejos de él. En ambos casos extremos su densidad radial domina a la del 3*p* y 3*d*. El orbital menos difuso es el 3*d*, ya que su densidad radial sólo toma valores apreciables entre 4 y 20 u.a. Dado que es altamente probable que el electrón 3*d* esté localizado en esta zona, se dice que el orbital 3*d* es el más *localizado*, lo que es equivalente a decir que es el menos difuso.

7.2.4 Función de probabilidad radial acumulativa

En esta sección analizaremos cuál es la probabilidad de que el electrón del hidrógeno se encuentre en el interior de una esfera de radio R, dependiendo del orbital $\Psi_{n,l,m}$ que ocupe. Para ello haremos uso de la ecuación (7-45), siendo v el volumen de la esfera. Así, la función de probabilidad acumulativa, $p(R)$, toma la forma

$$p(R) = \int_{r=0}^{R} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho(r, \theta, \phi) r^2 \operatorname{sen} \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \qquad \textbf{(7-59)}$$

Sustituyendo la densidad de probabilidad por el cuadrado de las partes radial y angular, como indica (7-42), y rearreglando las integrales, obtenemos

$$p(R) = \int_0^R r^2 R_{n,l}^2(r)\,dr \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Theta_{l,m}^2(\theta) |\Phi_m(\phi)|^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi \right] \tag{7-60}$$

Resulta ser que la doble integral entre paréntesis vale la unidad. Ello no es de sorprender si se analiza que lo que se está integrando es el cuadrado de la parte angular, para todos los posibles valores de los ángulos, o, lo que es igual, se está «sumando» (una integral de Riemann es el límite de una suma) la probabilidad de que el electrón se encuentre hacia alguna dirección del espacio, para todas las posibles direcciones. Además, en la integral radial reconocemos en el integrando a la función de distribución radial $f_{n,l}(r)$; así que (7-60) resulta reducirse a

$$\boxed{p_{n,l}(R) = \int_0^R f_{n,l}(r)\,dr} \tag{7-61}$$

Esta última ecuación puede interpretarse como la «suma» de las probabilidades de hallar al electrón en capas esféricas que se extienden desde el núcleo hasta la esfera de radio R, lo cual es, precisamente, *la probabilidad de hallar al electrón dentro de la esfera de radio R*.

Ejemplo 7.7 Obtenga la probabilidad radial acumulativa para el orbital 1*s*.

Solución Sustituyendo en (7-61) la función de distribución radial (7-57), tenemos

$$p_{1s}(R) = 4\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3 \int_0^R r^2 e^{-2Zr/a_0'}\,dr$$

Esta integral ya había aparecido en el ejemplo 7.5, así que al emplear (7-49) obtenemos

$$p_{1s}(R) = 4\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^3 \left[\frac{e^{-2Zr/a_0'}}{-2Z/a_0'} \left(r^2 + \frac{r}{Z/a_0'} + \frac{1}{2(Z/a_0')^2} \right) \right]_0^R$$

Evaluando para los límites de integración y empleando

$$\sigma = \frac{ZR}{a_0'} \tag{7-62}$$

alcanzamos el resultado

$$p_{1s}(R) = 1 - e^{-2\sigma}(1 + 2\sigma + 2\sigma^2) \tag{7-63}$$

En forma similar a la desarrollada en el ejemplo previo, pueden obtenerse las funciones de probabilidad acumulativa para los diversos orbitales del hidrógeno, que se muestran en la tabla 7.4.

PROBLEMA 7.13 Empleando (7-61), obtenga, por integración, la función de probabilidad acumulativa para el orbital 2*p* mostrada en la tabla 7.4.

ORBITAL	$p_{n,l}(R)$ donde $\sigma = ZR/a'_0$
$1s$	$1 - e^{-2\sigma}(1 + 2\sigma + 2\sigma^2)$
$2s$	$1 - e^{-\sigma}(1 + \sigma + \sigma^2/2 + \sigma^4/8)$
$3s$	$1 - e^{-2\sigma/3}(1 + 2\sigma/3 + 2\sigma^2/9 + 4\sigma^4/81 - 8\sigma^5/729 + 8\sigma^6/6561)$
$2p$	$1 - e^{-\sigma}(1 + \sigma + \sigma^2/2 + \sigma^3/6 + \sigma^4/24)$
$3p$	$1 - e^{-2\sigma/3}(1 + 2\sigma/3 + 2\sigma^2/9 + 4\sigma^3/81 + 2\sigma^4/243 - 4\sigma^5/2187 + 4\sigma^6/6561)$
$3d$	$1 - e^{-2\sigma/3}(1 + 2\sigma/3 + 2\sigma^2/9 + 4\sigma^4/81 + 2\sigma^4/243 + 4\sigma^5/3645 + + 4\sigma^6/32\,805)$

Tabla 7.4 Funciones de probabilidad radial acumulativa para los orbitales $1s$ a $3d$.

Ejemplo 7.8 Evalúe la probabilidad de encontrar al electrón $1s$ dentro de una esfera de radio $R = a'_0$. (Use $Z = 1$.)

Solución De (7-62), $\sigma = 1$, lo que sustituido en la probabilidad acumulativa (7-63) lleva a

$$p_{1s}(a'_0) = 1 - e^{-2}(1 + 2 + 2) = 0.3233$$

Como vemos, dentro de una esfera de radio igual a una unidad atómica se tiene apenas un 32.33 % de probabilidad de encontrar al electrón.

PROBLEMA 7.14 Calcule la probabilidad de que el electrón $1s$ se encuentre en el interior de una esfera de radio $R = 2a'_0$.

Respuesta $p_{1s}(2a'_0) = 0.762$

PROBLEMA 7.15 De las funciones de probabilidad acumulativa no es posible despejar explícitamente el radio R, de tal manera que pueda obtenerse fácilmente el radio al cual se ha acumulado una probabilidad dada. Sin embargo, esto puede lograrse reiterativamente o con ayuda de un método numérico.

Estime para qué valores de R se tiene una probabilidad acumulativa $1s$ de:

a) 50 % *b)* 90 %

Respuesta *a)* $R = 1.337a'_0$ *b)* $R = 2.66a'_0$

PROBLEMA 7.16 Calcule la probabilidad de encontrar al electrón más allá de su punto clásico de retorno, cuando ocupe el orbital:

a) $1s$ *b)* $2s$ *c)* $2p$

Respuesta *a)* $P(\text{no clásico}) = 0.238$ *b)* $P(\text{no clásico}) = 0.186$

En la figura 7.19 hemos graficado las probabilidades acumulativas para los orbitales $1s$, $2s$ y $3s$, y poder realizar un análisis comparativo entre ellas.

Como es obvio, las funciones son estrictamente crecientes, como lo es toda probabilidad acumulativa. Sin embargo, la existencia de un nodo radial en la función $R_{2s}(r)$ en $r = 2a'_0$ produce una fuerte disminución en la pendiente de la probabilidad acumulativa. Algo similar sucede en ambos nodos de la función $3s$.

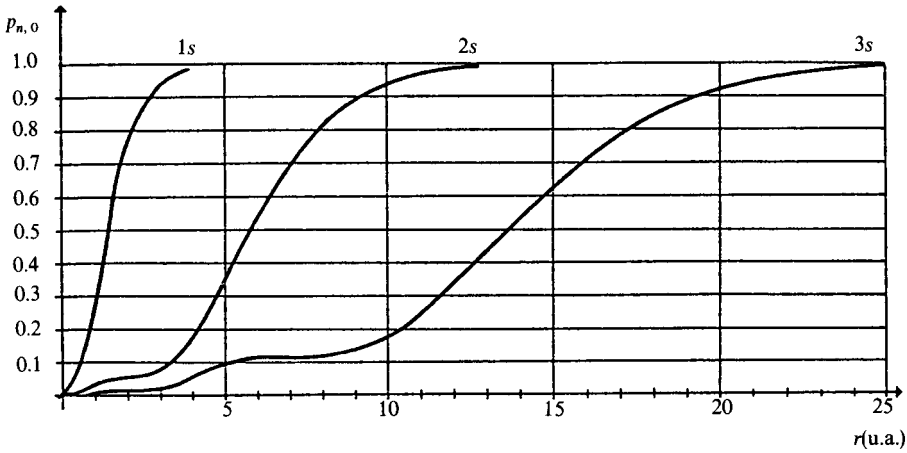


Figura 7.19 Probabilidades radiales acumulativas 1*s*, 2*s* y 3*s*.

De la figura puede obtenerse para qué radio R la probabilidad acumulativa vale 0.5. El resultado se tiene en la tabla 7.5. Como vemos, conforme aumenta el número cuántico n, debe aumentarse el radio R de la esfera para contener el 50 % de la probabilidad. Otros valores similares se han tabulado para probabilidades de 90, 95 y 99 %.

ORBITAL	$p = 0.5$	$p = 0.9$	$p = 0.95$	$p = 0.99$
1*s*	1.34	2.66	3.16	4.19
2*s*	5.80	9.13	10.28	12.72
3*s*	13.09	19.42	21.37	25.45

Tabla 7.5 Valores de R/a'_0 para los cuales la probabilidad de encontrar al electrón en los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* es de 50, 90, 95 y 99 %.

Conviene recordar que, de acuerdo al modelo de Bohr, los radios de las primeras tres órbitas resultaban a'_0, $4a'_0$ y $9a'_0$, sucesivamente. En la tabla 7.5, para una probabilidad dada, tenemos una relación cercana a 1:4:9 para las esferas que incluyen la misma carga electrónica.

Como vemos, sólo extendiendo el alcance de la esfera hasta el infinito se logra incluir la totalidad de la carga del electrón ($P = 1$), independientemente del orbital que éste ocupe. Desde este punto de vista, el tamaño del átomo es infinito. Sin embargo, como la probabilidad de encontrar electrones disminuye asintóticamente, es claro que esferas de tamaño relativamente reducido logran abarcar hasta un 99 % de la carga electrónica. Si el átomo de hidrógeno tiene su electrón en el *nivel basal* (aquel con la menor energía), el 1*s*, son suficientes 2.22 Å para encerrar el 99 % de la carga, pero si el electrón se excita a un nivel

superior, por ejemplo al $2s$, la probabilidad de encontrarlo a mayores distancias se incrementa, y es necesario aumentar el radio de la esfera hasta 6.73 Å para que la misma cantidad de carga quede incluida.

De la figura 7.19 también es claro que, para distancias cercanas al núcleo, es menos probable encontrar un electrón $3s$ que uno $2s$. Es decir, el orbital $3s$ es *menos penetrante* que el $2s$.

En la figura 7.20 hemos graficado las probabilidades radiales acumulativas para los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ reportadas en la tabla 7.4. En esta figura podemos, ahora, concluir lo que sucede con las funciones correspondientes al mismo valor de n. Lo primero que observamos es el efecto que produce la presencia de dos nodos para la función $3s$ y uno para la $3p$. Cerca del núcleo encontramos un comportamiento errático debido, también, a la existencia de nodos radiales. En la figura 7.18 nos podemos dar cuenta de este fenómeno, ya que las funciones $f_{3,l}(r)$ integradas resultan ser las $p_{3,l}(r)$ que se encuentran en la figura 7.20. Muy cerca del núcleo (hasta 1 u.a.) domina la función $3s$, pero entre 0 y 2 u.a. el área bajo la función f_{3p} resulta aproximadamente igual a la $3s$ debido al nodo que ésta presenta. Así, entre 2 y 5 u.a. la función $p_{3p}(r)$ domina sobre las otras dos, lo que puede observarse claramente en el recuadro de la figura 7.20. A partir de 5 u.a. la función f_{3d} es mayor que f_{3p} y f_{3s}, pues éstas presentan nodos alrededor de 6 y 7 u.a., respectivamente (véase Fig. 7.18). Como resultado, la probabilidad acumulativa $3d$ empieza a crecer abruptamente, dominando a las otras dos.

En la tabla 7.6 se dan algunos valores selectos de probabilidad acumulativa y las distancias al núcleo de los que se presentan.

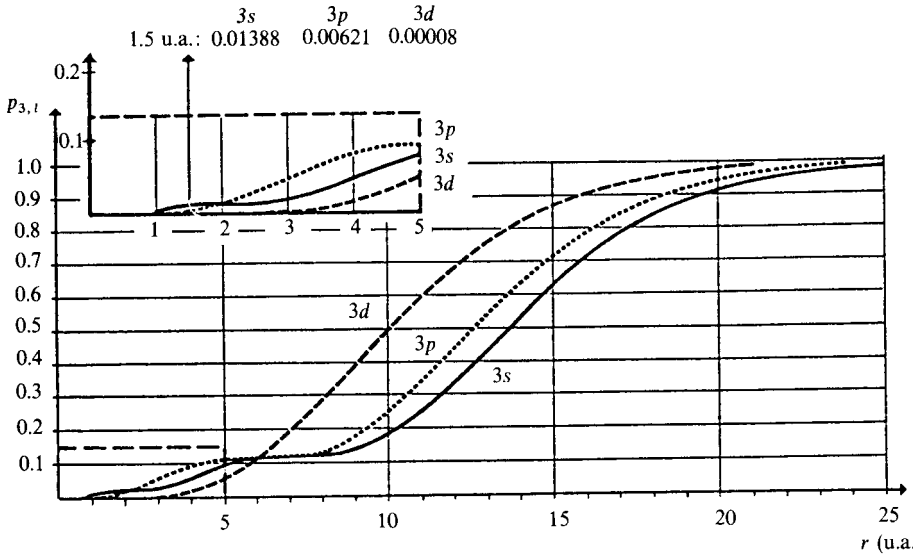


Figura 7.20 Probabilidades radiales acumulativas para los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$.

ORBITAL	$p = 0.5$	$p = 0.9$	$p = 0.95$	$p = 0.99$
$3s$	13.09	19.42	21.37	25.45
$3p$	12.56	18.38	20.33	24.39
$3d$	10.01	15.79	17.76	21.84

Tabla 7.6 Valores de los radios de las esferas, R/a_0', dentro de las cuales la probabilidad de encontrar al electrón en los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ es de 50, 90, 95 y 99 %.

En la figura 7.20 se refuerzan los resultados obtenidos en la sección anterior:

a) **El orbital $3s$ es el más penetrante, siguiéndole el $3p$ no lejos de él, y, definitivamente, el orbital $3d$ prácticamente no penetra a la región cercana al núcleo.**
b) **El orbital más localizado (menos difuso) es el $3d$, y el más difuso el $3s$.**

7.2.5 Valor esperado de la distancia al núcleo y de la energía potencial. Teorema virial en mecánica cuántica

Una vez conocida la función de onda de un sistema, su utilidad inmediata la da el análisis de su cuadrado, la densidad de probabilidad para la posición del electrón. En un segundo paso resulta conveniente emplearla para encontrar los valores promedio o esperados para las variables dinámicas del sistema. Algunos ejemplos de ellos son abordados en esta sección.

El valor esperado de una variable con operador asociado $\hat{A}$ está dado por la expresión (6-60), que transcribimos, sustituyendo la notación para las funciones del hidrógeno:

$$\langle A \rangle = \int_{TE} \psi^*_{n,l,m} \hat{A} \psi_{n,l,m} \, dV \tag{7-64}$$

En (7-64) hemos supuesto que las funciones de onda están normalizadas, como se demostró para la $1s$ (Ejemplo 7.5).

En el siguiente ejemplo aplicaremos (7-64) para calcular el valor esperado de la distancia al núcleo.

Ejemplo 7.9 Calcule el valor esperado de r para el electrón en el estado basal.

Solución La función de onda (7-28) del estado basal puede escribirse como

$$\psi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0'^3}\right)^{1/3} e^{-Zr/a_0'} \tag{7-65}$$

Sustituyéndola en (7-64), así como el operador de la distancia al núcleo, que es multiplicativo, tenemos

$$\langle r\rangle_{1s} = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r\left(\frac{Z^3}{\pi a_0'^3}\right)e^{-2Zr/a_0'}\,r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi \tag{7-66}$$

Las integrales recorren todos los posibles valores de r, θ y ϕ, pues debe integrarse para todo el espacio. Arreglando (7-66) alcanzamos

$$\langle r\rangle_{1s} = \frac{Z^3}{\pi a_0'^3}\int_0^{\infty} r^3 e^{-2Zr/a_0'}\,dr \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi \tag{7-67}$$

La integral para los ángulos se estableció en el ejemplo 7.5, y su resultado es 4π. Para evaluar la integral radial haremos uso de la fórmula

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-br}\,dr = \frac{n!}{b^{n+1}} \tag{7-68}$$

la que puede obtenerse integrando por partes, o bien de una tabla de integrales. Vertiendo esto en (7-67) obtenemos el resultado

$$\langle r\rangle_{1s} = \frac{4Z^3}{a_0'^3}\left(\frac{3\cdot 2a_0'^4}{2^4Z^4}\right)$$

$$\langle r\rangle_{1s} = \frac{3}{2Z}a_0' \tag{7-69}$$

PROBLEMA 7.17 Demuestre que el valor esperado de la distancia al núcleo para el orbital $2s$ resulta ser $\langle r\rangle_{2s} = 6a_0'/Z$.

Puede obtenerse un resultado general para los valores esperados de la distancia al núcleo en todos los orbitales hidrogenoides: el que es dependiente de los números cuánticos n y l,

$$\boxed{\langle r\rangle_{n,l} = \frac{a_0'}{2Z}[3n^2 - l(l+1)]} \tag{7-70}$$

En la tabla 7.7 presentamos estos valores para los primeros orbitales del hidrógeno ($Z = 1$).

ORBITAL	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
$\langle r\rangle/a_0'$	1.5	6.0	5.0	13.5	12.5	10.5	24	23	21	18

Tabla 7.7 Valores promedio de distancia al núcleo para los orbitales $1s$ a $4f$.

Esta tabla no hace sino confirmar lo que ya se había obtenido en los análisis de las secciones precedentes con $f_{n,l}(r)$ y $p_{n,l}(r)$.

Conforme n aumenta, la distancia promedio al núcleo aumenta. Curiosamente, para los orbitales 1s, 2s, 3s y 4s se sigue la relación 1:4:9:16, predicha por el modelo de órbitas de Bohr. Para un mismo valor de n, el menor radio más probable se tiene para el orbital con mayor número cuántico l, los cuales son los orbitales más localizados, mientras que los s son los más difusos. Esta propiedad tan simple (el que algunos orbitales sean difusos y otros localizados), analizada para el átomo de hidrógeno, puede llevar a generalizaciones y conclusiones para los átomos de toda la tabla periódica (véanse Caps. 8 y 9).

Como otro ejemplo del cálculo de valores esperados, procedemos a ejemplificar el de la energía potencial.

Ejemplo 7.10 Calcule el valor esperado de la energía potencial del electrón en el orbital 1s del átomo de hidrógeno.

Solución Sustituyendo el operador multiplicativo para la energía potencial (7-15) y la función de onda 1s (7-65) en la ecuación (7-64), obtenemos (recuerde que la integral angular resulta 4π):

$$\langle V\rangle_{1s} = 4\left(-\frac{\kappa Z^4 e^2}{a_0'^3}\right)\int_0^\infty r e^{-2Zr/a'_0}\,dr \tag{7-71}$$

Evaluando la integral mediante (7-68) obtenemos el resultado

$$\langle V\rangle_{1s} = -\frac{4\kappa Z^4 e^2}{a_0'^3}\left(\frac{a_0'^2}{2^2 Z^2}\right) = -\frac{\kappa Z^2 e^2}{a_0'} \tag{7-72}$$

El valor de la energía potencial alcanzado en el ejemplo resulta ser, precisamente, el doble del de la energía total de la ecuación (7-40). Este hecho resulta ser válido para cualquier orbital hidrogenoide. Esta es la modalidad que adquiere el teorema virial en mecánica cuántica, a través de los valores esperados de las energías:

$$\langle V\rangle = 2E \tag{7-73}$$

Ya que se cumple que la energía E es igual a la suma de los valores esperados de energía potencial y cinética,

$$E = \langle E_c\rangle + \langle V\rangle \tag{7-74}$$

Una expresión diferente del teorema virial puede obtenerse al despejar E de (7-73) y sustituirla en (7-74):

$$\langle E_c\rangle = -\frac{1}{2}\langle V\rangle \tag{7-75}$$

En el modelo de Bohr, ecuación (3-17), el teorema virial es idéntico a (7-75), salvo que allí la relación es válida para los valores de E_c y V en cualquier instante, mientras que en mecánica cuántica sólo se cumple para los valores esperados, debido a las dispersiones estadísticas presentes en las relaciones de incertidumbre.

7.3 ANALISIS DE LA PARTE ANGULAR DE LA FUNCION DE ONDA

Apuntamos, al inicio de la sección 7.2, que la densidad de probabilidad para la posición del electrón puede analizarse convenientemente si se la separa en dos porciones: radial y angular. Aquí abordamos el análisis de esta última, $\Theta^2_{l,m}(\theta)|\Phi_m(\phi)|^2$.

A la función

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{7-76}$$

se le conoce como *armónico esférico.*

La parte de ϕ de los armónicos esféricos es una función compleja, como puede verse en la tabla 7-2, pues contiene factores del tipo $e^{im\phi}$. Sin embargo, mostraremos cómo una combinación adecuada de los armónicos esféricos produce solamente funciones de valor real, conocidas como armónicos esféricos reales.

La graficación de las funciones angulares se lleva a cabo en coordenadas esféricas polares. Para familiarizar al lector con este tipo de graficación, mostramos en la primera sección cómo se grafica una función en coordenadas polares planas, para pasar al caso esférico en la segunda sección. Finalmente, en la última, se aborda el análisis de la parte angular elaborando gráficas de los armónicos esféricos reales.

7.3.1 Graficación en coordenadas polares planas

Las coordenadas polares en el plano están caracterizadas por la distancia r al origen y el ángulo ϕ de la figura 7.21. La relación entre éstas y las coordenadas cartesianas del plano resulta ser

$$\boxed{\begin{aligned} x &= r\cos\phi \\ y &= r\,\mathrm{sen}\,\phi \end{aligned}} \tag{7-77}$$

$$\boxed{\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \phi &= \mathrm{ang\,tg}\, y/x \end{aligned}} \tag{7-78}$$

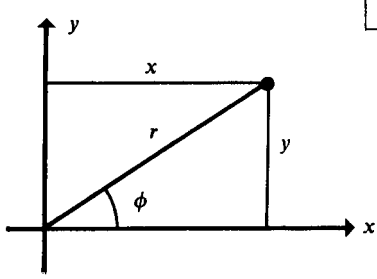


Figura 7.21 Coordenadas polares planas (r, ϕ).

En coordenadas cartesianas, una función $f(x)$ se grafica colocando en el eje y los valores que $f(x)$ va tomando para cada x. En pocas palabras, la gráfica de $f(x)$ consiste de los puntos en el plano $(x, f(x))$. A efecto de graficar en coordenadas polares se sigue un procedimiento similar.

Dada una función $f(\phi)$, su gráfica resulta ser el lugar geométrico de los puntos (r, ϕ) tales que $r = |f(\phi)|$.

Lo anterior quedará claro con el ejemplo siguiente.

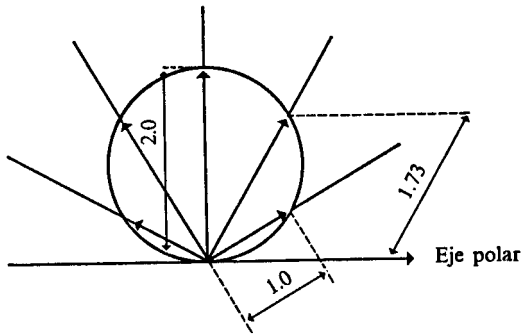
Ejemplo 7.11 Grafique en coordenadas polares la función $f(\phi) = 2 \operatorname{sen} \phi$ (con $\phi < 180°$).

Solución Dando intervalos de 30° para ϕ, obtenemos la tabulación siguiente:

ϕ	$\operatorname{sen} \phi$	$f(\phi) = 2 \operatorname{sen} \phi$
0°	0.0	0.0
30°	0.5	1.0
60°	0.866	1.73
90°	1.0	2.0
120°	0.866	1.73
150°	0.5	1.0
180°	0.0	0.0

Si $r = f(\phi)$, los puntos del plano a graficar son: $(r = 0, \phi = 0)$, $(r = 1, \phi = 30)$, $(r = 1.73, \phi = 60)$, $(r = 2, \phi = 90)$, $(r = 1.73, \phi = 120)$, $(r = 1, \phi = 150)$ y $(r = 0, \phi = 180)$.

Al colocar estos puntos a la distancia r del origen en la dirección especificada por ϕ, obtenemos la gráfica de $f(\phi)$:



El primer punto $(r = 0, \phi = 0)$ es el origen de coordenadas. En el segundo y siguientes hemos marcado en la figura (con una flecha) la dirección dada por el ángulo ϕ y sobre ésta se ha medido una distancia $r = f(\phi)$. Uniendo con un trazo suave estos seis puntos nos percatamos que la gráfica de $f(\phi) = 2 \operatorname{sen} \phi$ corresponde a un círculo de radio unitario tangente al eje x.

Si la función $f(\phi)$ es constante, por ejemplo, $f(\phi) = 2$, su valor no depende del ángulo ϕ; así que para cualquier ϕ los puntos a graficar son $(r = 2, \phi)$,

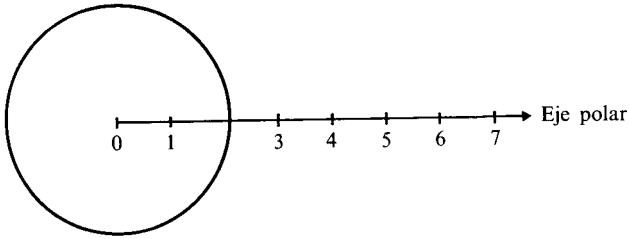


Figura 7.22 Gráfica en coordenadas polares de la función $f(\phi) = 2$.

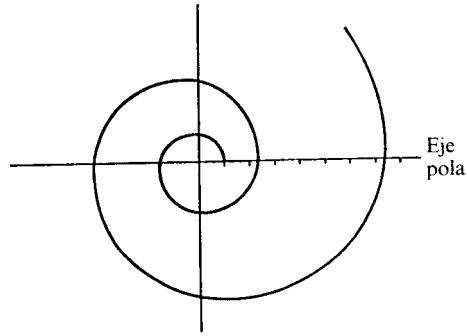
los que corresponden a un círculo de radio 2 centrado en el origen (véase Fig. 7.22).

PROBLEMA 7.18 Obtenga la gráfica de la función $f(\phi) = \phi$ en coordenadas polares (espiral de Arquímedes).

Ejemplo 7.12 Grafique en coordenadas polares $f(\phi) = e^{\phi/360}$ (espiral logarítmica).

Tabulando de 90 en 90°, obtenemos:

ϕ	$\phi/360$	$r = e^{\phi/360}$
0	0	1
90	0.25	1.28
180	0.5	1.64
270	0.75	2.11
360	1	2.71
450	1.25	3.49
540	1.5	4.48
630	1.75	5.75
720	2	7.38
780	2.16	8.72



Siguiendo la misma receta, hemos graficado la función.

PROBLEMA 7.19 Grafique $f(\phi) = 2 - 4\cos\phi$ (caracol de Pascal). (Si $f(\phi)$ resulta negativa, grafique el valor absoluto.)

7.3.2 Graficación en coordenadas esféricas polares

En la sección dedicada a estas coordenadas (7.1.1) debió quedar claro que un par de ángulos (θ, ϕ) especifica una dirección determinada, desde el origen, en el espacio tridimensional. Debido a ello, podemos generalizar el procedimiento en el plano (sección anterior) aplicándolo en tres dimensiones. Es decir:

Cualquier función $f(\theta, \phi)$ puede graficarse en coordenadas esféricas polares si en la dirección descrita por (θ, ϕ) se toma la coordenada radial como $r = |f(\theta, \phi)|$. Así, la gráfica se obtendrá como el conjunto de puntos $(|f(\theta, \phi)|, \theta, \phi)$.

Sin embargo, como estos puntos se encuentran en el espacio tridimensional, no resulta sencillo presentar las gráficas con claridad, salvo en algunos casos muy simples.

Ejemplo 7.13 Presente la gráfica de la función constante $f(\theta, \phi) = 1$ en coordenadas esféricas polares.

Solución Como esta función es independiente de los ángulos, toma el mismo valor cualquiera que sea la dirección del espacio dada por θ y ϕ. Por tanto, su gráfica estará compuesta de los puntos $(r = 1, \theta, \phi)$, donde θ y ϕ son totalmente arbitrarias, lo que corresponde a una esfera de radio unitario centrada en el origen.

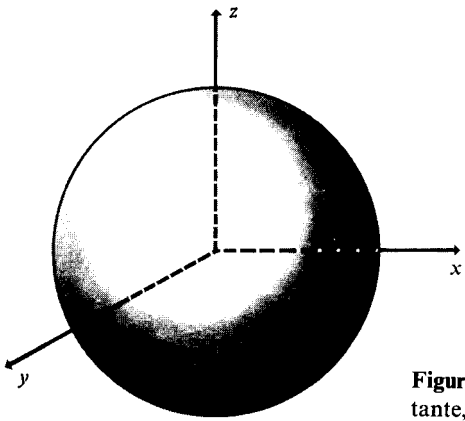


Figura 7.23 Gráfica de la función $f(\theta, \phi) =$ constante, en coordenadas esféricas polares.

Para funciones más complejas no es fácil representar en tres dimensiones las gráficas, por lo que se acostumbra restringir a uno o varios planos del espacio. Por ejemplo, puede empezarse por graficar la función en el plano xy, posteriormente en el plano xz, luego en el yz y, si es necesario, en otros planos más. Con varias de estas gráficas puede intentarse construir un diagrama tridimensional que muestre a la función completa. Esto quedará claro en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 7.14 Grafique la función

$$f(\theta, \phi) = 1 - \operatorname{sen}\theta \cos\phi$$

sobre el plano xy.

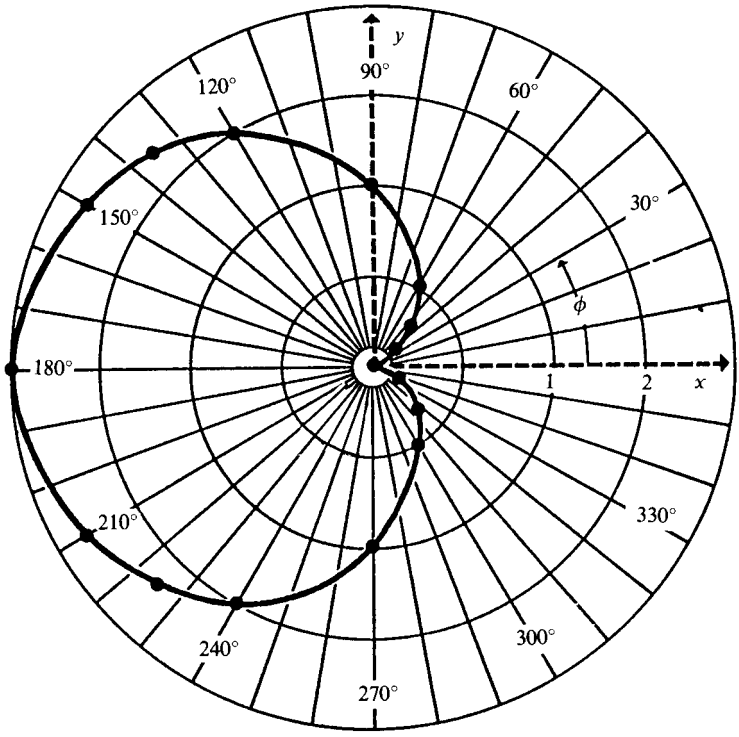
Solución Antes que nada, debemos darnos cuenta de que todos los puntos del plano xy tienen en común que su coordenada θ vale 90° [véase Fig. 7.4(b)]. Así, los valores que toma la función f sobre este plano son

$$f(90°, \phi) = 1 - \operatorname{sen}(90°)\cos\phi = 1 - \cos\phi$$

Con esto, la función de dos variables ha quedado reducida a una. Ahora basta dar valores a ϕ entre 0 y 360° y graficar el resultado, como si se tratara de una graficación en coordenadas polares planas.

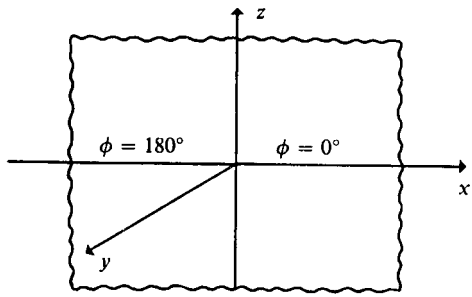
ϕ	$1 - \cos\phi$	ϕ	$1 - \cos\phi$
0	0.0	210	1.866
30	0.134	225	1.707
45	0.293	240	1.5
60	0.5	270	1.0
90	1.0	300	0.5
120	1.5	315	0.293
135	1.707	330	0.134
150	1.866	360	0.0
180	2.0		

El resultado de graficar esta tabulación es:



Ejemplo 7.15 Vuelva a graficar la función del ejemplo anterior, pero ahora sobre el plano xz.

Solución Las graficaciones sobre el plano xz (o sobre el yz) se realizan en dos pasos. Es conveniente recordar que los puntos que tienen un cierto ángulo ϕ = constante se encuentran situados en un hemiplano que contiene como límite al eje z [véase Fig. 7.4(c)]. Así, el plano completo xz está compuesto de dos hemiplanos: el de los puntos con $\phi = 0°$ y el de aquellos con $\phi = 180°$.



Cuando se evalúa la función $f(\theta, \phi) = 1 - \operatorname{sen}\theta \cos\phi$ en el hemiplano $\phi = 0$, se tiene $f(\theta, 0) = 1 - \operatorname{sen}\theta$. Al dar valores a θ entre 0 y 180°, obtenemos:

θ	$1 - \operatorname{sen}\theta$	θ	$1 - \operatorname{sen}\theta$
0	1.0	120	0.134
30	0.5	135	0.293
45	0.293	150	0.5
60	0.134	180	1.0
90	0.0		

En el segundo hemiplano, sustituyendo $\phi = 180°$ ($\cos\phi = -1$) en la función, se llega a $f(\phi, 180) = 1 + \operatorname{sen}\theta$. Así obtenemos la tabulación en el segundo hemiplano siguiente:

θ	$1 + \operatorname{sen}\theta$	θ	$1 + \operatorname{sen}\theta$
0	1.0	120	1.866
30	1.5	135	1.707
45	1.707	150	1.5
60	1.866	180	1.0
90	2.0		

En la figura 7.24 hemos llevado a cabo separadamente la graficación sobre ambos hemiplanos. Al unir los ejes z de cada figura obtenemos una gráfica idéntica a la del ejemplo 7.13, pero ahora en el plano xz.

Ejemplo 7.16 De los dos ejemplos anteriores y cualquier otra información adicional que pudiera extraer, trate de visualizar la forma tridimensional de la gráfica completa de la función dada en coordenadas esféricas polares.

El hecho de que las gráficas sobre los planos xy y xz hayan resultado idénticas hace sospechar que la gráfica completa sea simétrica alrededor del eje x. De las ecuaciones de transformación entre las coordenadas cartesianas y esféricas polares, tenemos [véase Ec. (7-8)] que

$$\operatorname{sen}\theta \cos\phi = x/r = x/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Entonces, la función puede escribirse en coordenadas cartesianas como

$$f = 1 - x/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

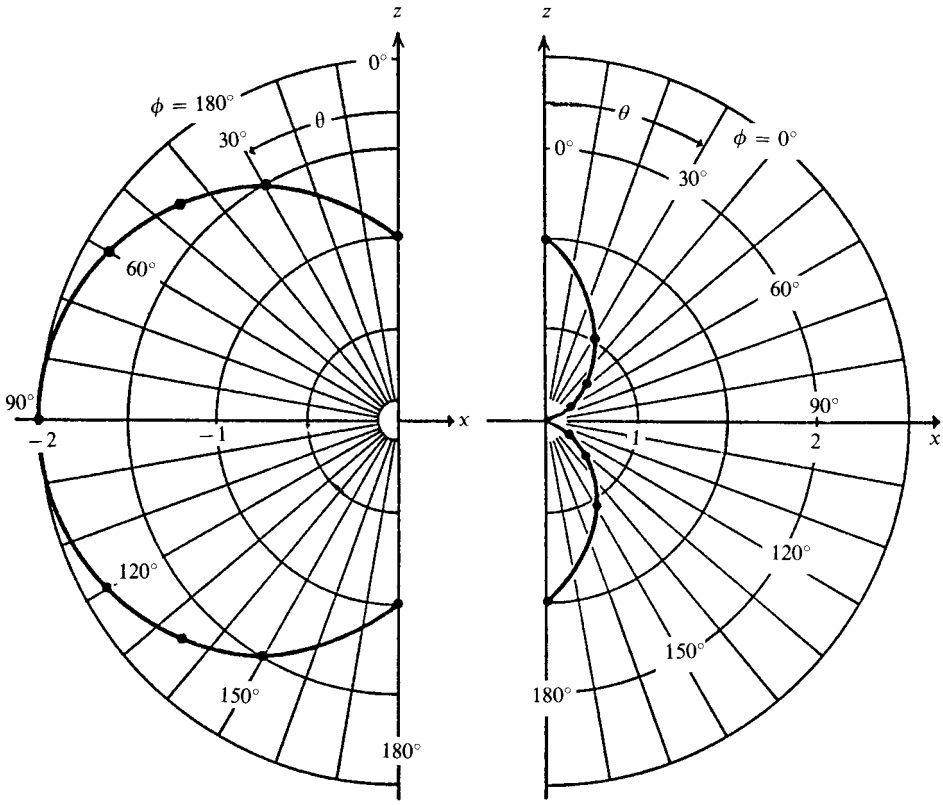


Figura 7.24 Gráfica de la función $f(\theta, \phi) = 1 - \operatorname{sen}\theta \cos\phi$ en los dos hemiplanos que componen el plano xz. En ambos se ha marcado el ángulo θ de 30°.

Para una función de este tipo, cualquier rotación o reflexión que no altere la coordenada x de los puntos del espacio la deja invariante. Con ello se ratifica nuestra sospecha: la función es simétrica alrededor del eje x. Basta, por tanto, girar sobre el eje x cualquiera de las gráficas obtenidas para alcanzar el resultado: la gráfica tridimensional resulta similar a una «ciruela simétrica». (Véase Fig. 7.25.)

PROBLEMA 7.20 Para la función trabajada en los tres ejemplos previos, verifique que su gráfica sobre el plano yz o sobre aquel definido por la ecuación $x = -1$ resulta ser un círculo.

PROBLEMA 7.21 Realice un análisis gráfico similar al desarrollado en los ejemplos anteriores, para la función

$$f(\theta, \phi) = \operatorname{sen} 2\theta \operatorname{sen}\phi$$

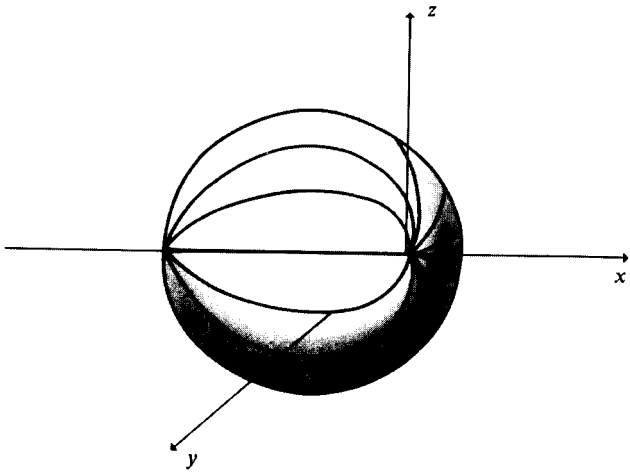


Figura 7.25 Esbozo tridimensional de la gráfica de la función $f(\theta, \phi) = 1 - \operatorname{sen}\theta \cos\phi$.

7.3.3 Armónicos esféricos reales

Existe un grave problema para llevar a cabo la graficación en coordenadas polares de las partes angulares de los orbitales del hidrógeno mostradas en la tabla 7.2, debido a que la función $\Phi_m(\phi) = (1/2\pi)^{-1/2}e^{im\phi}$ toma valores sobre el campo de los complejos. Mientras $m = 0$, no existe ningún problema, pero en cuanto no es cero, no está claro cómo graficar sobre la coordenada r una distancia compleja.

Las partes real e imaginaria de estas funciones pueden obtenerse haciendo uso de la relación de Euler:

$$\boxed{e^{im\phi} = \cos m\phi + i \operatorname{sen} m\phi} \tag{7-79}$$

Una solución para evadir los números complejos es trabajar con el módulo de los mismos, que es un número real[5]. Así, el módulo de la función (7-79) es

$$|e^{im\phi}| = \sqrt{\cos^2 m\phi + \operatorname{sen}^2 m\phi} = 1 \tag{7-80}$$

Las primeras funciones donde aparece $m \neq 0$ son la p_{+1} y la p_{-1}, que, tomadas de la tabla 7.2, son

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \operatorname{sen}\theta e^{i\phi} \tag{7-81}$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \operatorname{sen}\theta e^{-i\phi} \tag{7-82}$$

[5] El módulo de un complejo $a + ib$ se define como $|a + ib| = \sqrt{(a + ib)(a - ib)}$, así que $|a + ib| = \sqrt{a^2 + b^2}$.

Aplicando (7-80), el módulo de ambas funciones resulta ser idéntico:

$$|Y_{1,1}(\theta, \phi)| = |Y_{1,-1}(\theta, \phi)| = (3/8\pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta \tag{7-83}$$

Un esbozo de la gráfica de esta función en coordenadas polares se presenta en la figura 7.26.

PROBLEMA 7.22 Verifique que la figura 7.26 es la gráfica de la función (7-83).

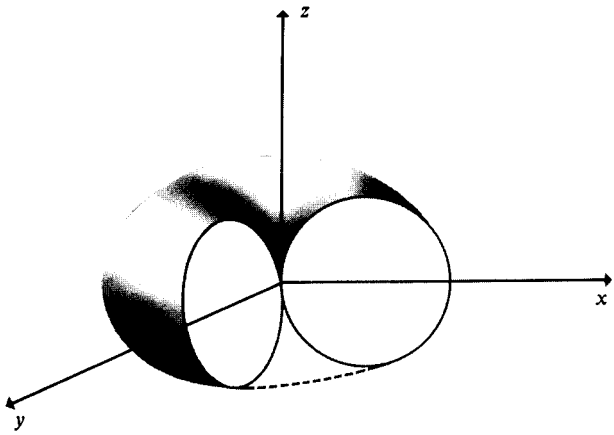


Figura 7.26 Gráfica en coordenadas polares del módulo de la parte angular de las funciones p_{+1} o p_{-1}. El corte de la gráfica sobre cualquier plano que contenga el eje z resulta ser un par de círculos tangentes.

Como vemos, al tomar el módulo hemos perdido información acerca de la función de onda, pues así ya no podemos diferenciar entre p_{+1} y p_{-1}. Sin embargo, como lo que interesa en realidad es el cuadrado de la función de onda y que los cuadrados de (7-81) y (7-82)[6] son iguales al de la función módulo (7-83), esta última resulta ser de utilidad. No obstante, se acostumbra analizar las partes angulares haciendo combinaciones de las funciones complejas con objeto de obtener funciones de valor real. Para ello se aprovechan las siguientes relaciones, obtenibles de (7-79):

$$\cos m\phi = \frac{e^{im\phi} + e^{-im\phi}}{2} \tag{7-84}$$

$$\operatorname{sen} m\phi = \frac{e^{im\phi} - e^{-im\phi}}{2i} \tag{7-85}$$

[6] Nos referimos aquí al cuadrado complejo $(a + ib)^2 = a^2 + b^2$.

Por ejemplo, las siguientes combinaciones de las funciones p_{+1} y p_{-1} resultan ser funciones de valor real[7]:

$$Y^1_{1,\cos}(\theta, \phi) = \frac{Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \tag{7-86}$$

$$Y^1_{1,\text{sen}}(\theta, \phi) = \frac{Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i} \tag{7-87}$$

Esto es fácilmente demostrable sustituyendo (7-81) y (7-82) en (7-86) y (7-87), empleando las relaciones (7-84) y (7-85) para $m = 1$, de donde obtenemos

$$Y^1_{1,\cos}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\phi \tag{7-88}$$

$$Y^1_{1,\text{sen}}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \tag{7-89}$$

y resulta claro por qué escogimos los subíndices «cos» y «sen» para estas nuevas funciones. Los superíndices 1 se refieren a $|m|$.

Los armónicos esféricos obtenidos por este procedimiento se conocen como *armónicos esféricos reales*. El precio que debe pagarse por haber evitado los números complejos es que las nuevas funciones no están caracterizadas más que por el número cuántico *l* y la paridad (seno o coseno) de la función de ϕ. Se ha perdido el número cuántico *m*, pues los armónicos esféricos reales se obtienen por combinaciones entre dos soluciones con diferentes valores de *m*. Sólo corresponden a un valor de $|m|$.

Ejemplo 7.17 Investigue por qué la función $Y^1_{1,\cos}(\theta, \phi)$ recibe el nombre de «p_x».

Solución Los armónicos esféricos reales reciben un nombre por la forma que adquieren al ser expresados en coordenadas cartesianas.

De la ecuación (7-8),

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

así que la función (7-88) puede escribirse así:

$$Y^1_{1,\cos}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} x/r$$

Es claro que la función p con paridad par (coseno) toma valores, en cada punto del espacio, (x, y, z), directamente proporcionales a la coordenada x e inversamente proporcionales a su distancia al origen. De aquí que se le conozca como función angular p_x.

En la tabla 7.8 se muestran los armónicos esféricos reales s, p y d.

Puede verse que las funciones con $m = 0$ (s, p_z y d_{z^2}) no se han alterado respecto a la tabla 7.2, pues son de valor real. Todas las demás pueden obtenerse por combinaciones similares a las aplicadas a las funciones p en las ecuaciones (7-86) y (7-87).

[7] Los factores 2 en el denominador se introducen para que las nuevas funciones cumplan con la condición de normalización.

	NOMBRE	FUNCION
$Y_{0,0}$	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$Y_{1,0}$	p_z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
$Y^1_{1,\cos}$	p_x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\phi$
$Y^1_{1,\operatorname{sen}}$	p_y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$
$Y_{2,0}$	d_{z^2}*	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
$Y^1_{2,\cos}$	d_{xz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \cos\phi$
$Y^1_{2,\operatorname{sen}}$	d_{yz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \operatorname{sen}\phi$
$Y^2_{2,\cos}$	$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\phi$
$Y^2_{2,\operatorname{sen}}$	d_{xy}	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen} 2\phi$

Tabla 7.8 Armónicos esféricos reales normalizados.

* La función d_{z^2} debería llamarse $d_{3z^2-r^2}$, pero se ha generalizado el primer nombre.

PROBLEMA 7.23

a) Transforme a coordenadas cartesianas la función d_{xz} para verificar la razón de su nombre.

b) Repita el ejercicio con la función $d_{x^2-y^2}$.

PROBLEMA 7.24 Uno de los siete armónicos esféricos reales tipo f es

$$(1/8)(70/\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^3\theta \cos 3\phi$$

¿Cuál es su nombre?

Respuesta $f_{x(x^2-3y^2)}$

7.3.4 Gráficas de los armónicos esféricos reales en coordenadas esféricas polares

Funciones *s*

Las funciones s, como puede verse en la tabla 7.8, son funciones constantes. Para cualquier dirección especificada por los ángulos θ y ϕ, la función siempre vale $(4\pi)^{-1/2} = 0.282$:

$$Y_{0,0} = 0.282$$

Por tanto, su gráfica en coordenadas esféricas polares es una esfera como la de la figura 7.23.

El cuadrado de esta función representa la contribución de la parte angular del orbital en la densidad de probabilidad. Pero ya que $Y^2_{0,0} = 0.0796$ es también una constante, su gráfica es asimismo la de una esfera. Esto indica que *la densidad de probabilidad de encontrar electrones es la misma independientemente de la dirección que se desee tomar (a partir del núcleo).*

Funciones *p*

En la tabla 7.8 puede observarse que el factor de normalización, $A = (3/4\pi)^{1/2} = 0.4886$, es el mismo para los tres armónicos esféricos tipo *p*. Sin embargo, su dependencia angular resulta ser diferente; pero, como inmediatamente veremos, las tres funciones son equivalentes.

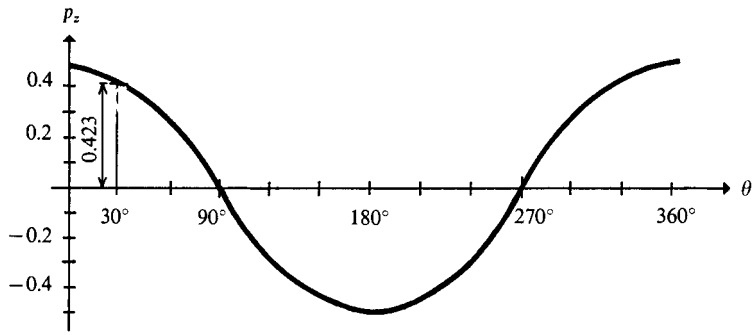
Ejemplo 7.18 El orbital p_z es la función

$$p_z = 0.4886 \cos \theta$$

a) Grafique p_z contra θ en forma cartesiana.
b) Grafique p_z en coordenadas esféricas polares sobre el plano xz. Incluya ahí mismo la gráfica del cuadrado de p_z.
c) Esboce el diagrama tridimensional de la gráfica polar de p_z.

Solución

a) La gráfica cartesiana de la función coseno afectada por el factor de normalización, A, es la siguiente:

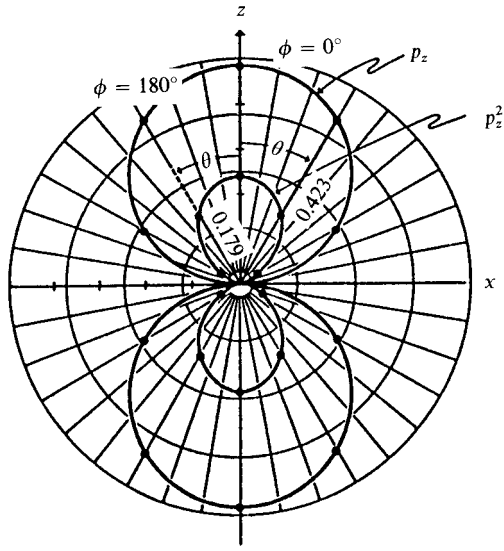


Los valores de la función se representan como una distancia vertical, según se ha ejemplificado para $\theta = 30°$, donde $p_z(30°) = 0.423$. Puede verse que la función toma valores negativos para ángulos entre 90 y 270° y que su valor máximo se da para $\theta = 0°$.

b) Al dar a θ valores cada 30°, obtenemos los resultados de la siguiente tabulación:

θ	$\cos\theta$	$\cos^2\theta$	p_z	p_z^2
0	1	1	0.488	0.238
30	0.86	0.75	0.423	0.179
60	0.5	0.25	0.244	0.059
90	0	0	0	0
120	−0.5	0.25	−0.244	0.059
150	−0.86	0.75	−0.423	0.179
180	−1	1	−0.488	0.238

El plano xz está compuesto por los dos hemiplanos con $\phi = 0°$ y $\phi = 180°$. En cada uno de ellos hay que graficar los valores tabulados, midiendo el ángulo θ a partir del eje z. El resultado de la graficación es:



Vale la pena notar que, por debajo del eje x ($\theta > 90°$), la función p_z es negativa, pero como lo que se grafica es su valor absoluto, se pierde esta información. Por ello, se *acostumbra colocar un signo «más» en la región donde la función es positiva y un «menos» donde es negativa.* Para $\theta = 90°$ (ecuación del plano xy), la función p_z vale cero, por lo que todo el plano xy es una superficie nodal. Vemos que para las funciones angulares las superficies nodales no son esferas, como en la parte radial, sino planos, como en este caso.

Mientras que la gráfica p_z resulta constar de dos círculos tangentes en el origen, su cuadrado tiene una forma oblonga. Así, la contribución angular a la densidad de probabilidad es mayor sobre las direcciones cercanas al eje z y disminuye al alejarse de él, hasta anularse sobre el plano xy.

c) La función p_z es independiente del ángulo ϕ, lo cual implica que es simétrica alrededor del eje z. La gráfica del inciso anterior resulta la misma a pesar de que se escoja cualquier par de hemiplanos (ϕ y $\phi + 180°$) que contengan al eje z. Así, la gráfica total de p_z en coordenadas esféricas polares resulta ser un par de esferas tangentes en el origen (Fig. 7.27) colocadas sobre el eje z.

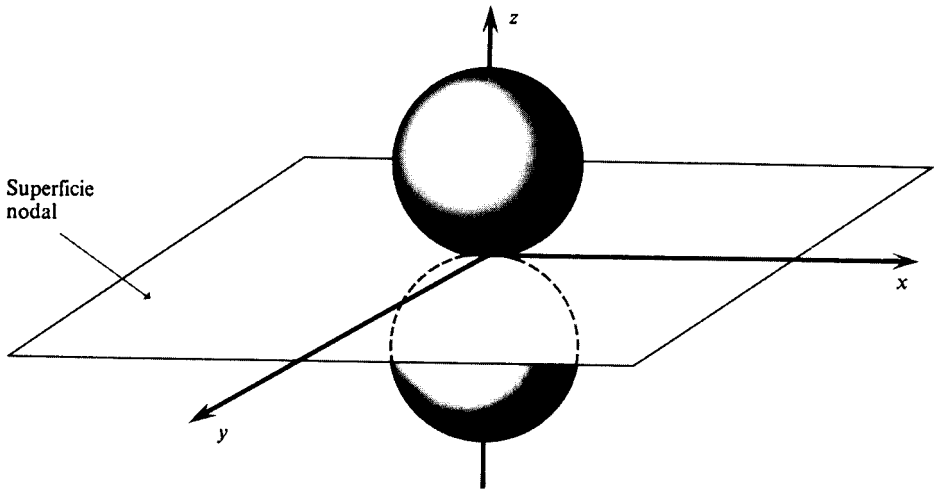
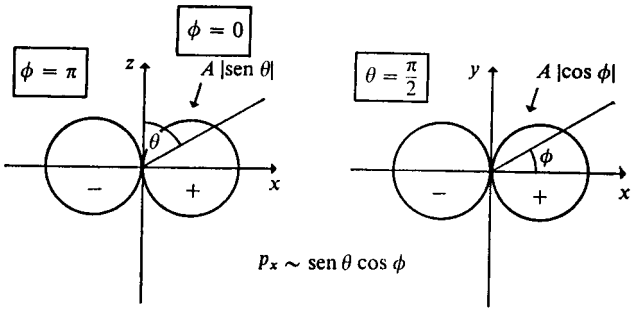
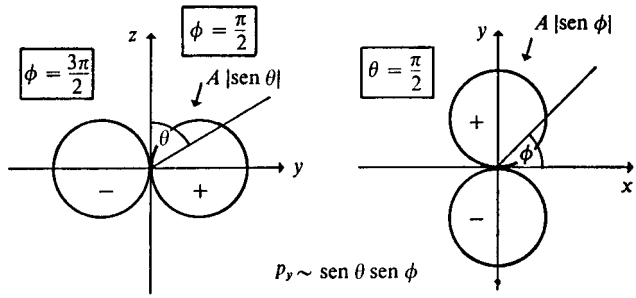


Figura 7.27 Gráfica en coordenadas esféricas polares de la parte angular de los orbitales p_z.

Las gráficas correspondientes a los orbitales p_x y p_y son equivalentes a la del ejemplo anterior, con la diferencia de que las esferas están ahora colocadas sobre el eje x y el eje y, respectivamente.

PROBLEMA 7.25 Verifique que las gráficas de las funciones p_x y p_y, dadas en la tabla 7.8, sobre los planos especificados son:





PROBLEMA 7.26 Obtenga la gráfica de la función

$$f(\theta, \phi) = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

Funciones *d*

A diferencia de los tres armónicos esféricos tipo *p*, que son equivalentes, las cinco funciones *d* de la tabla 7.8 no tienen gráficas equivalentes. A continuación ejemplificamos la graficación de una de ellas.

Ejemplo 7.19 Grafique la función d_{xz} sobre el plano xz.

Solución Para $\phi = 0°$ (mitad derecha del plano xz), $\cos\phi = 1$ y $d_{xz}(\theta, 0) = 1.093\,\text{sen}\,\theta\cos\theta$.
Para $\phi = 180°$ (mitad izquierda del plano xz), $\cos\phi = -1$, $d_{xz}(\theta, \pi) = -1.093\,\text{sen}\,\theta\cos\theta$.
Tabulando para θ entre 0 y 180° y recordando el cambio de signo que debe colocarse para la mitad izquierda del plano xz, obtenemos la figura 7.28.

θ	$\cos\theta\,\text{sen}\,\theta$	$d_{xz}(\theta, 0) = -d_{xz}(\theta, \pi)$
0	0	0
20	0.321	0.351
45	0.5	0.5465
60	0.433	0.473
80	0.171	0.187
90	0	0
100	−0.171	−0.187
120	−0.433	−0.479
135	−0.5	−0.5465
160	−0.321	−0.351
180	0	0

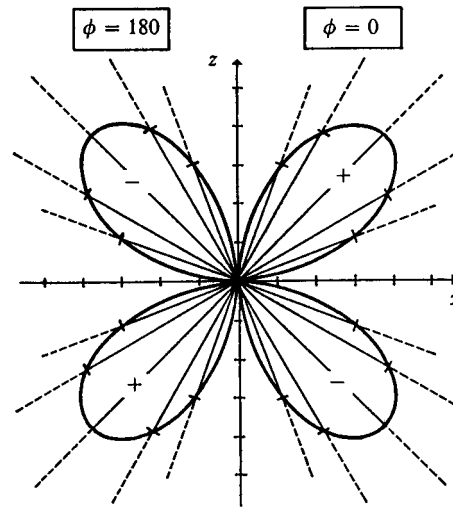


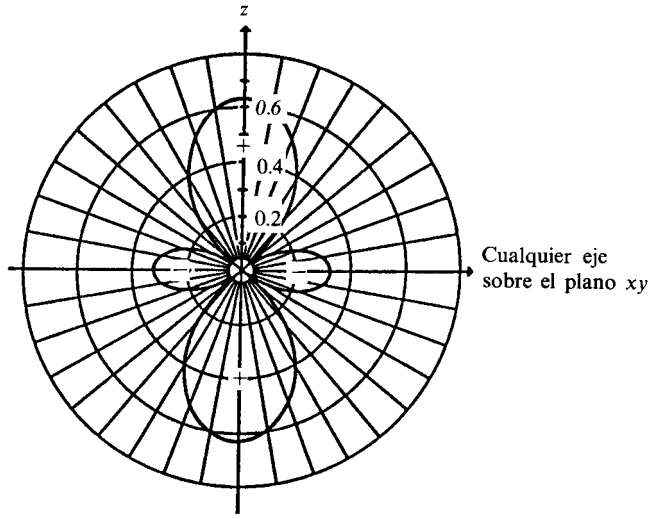
Figura 7.28 Gráfica del armónico esférico d_{xz} sobre el plazo xz. En los lóbulos con signo menos, la función toma valores negativos.

PROBLEMA 7.27 Grafique la función d_{z^2} sobre cualquier plano que contenga al eje z. ¿Qué forma tiene la superficie nodal?

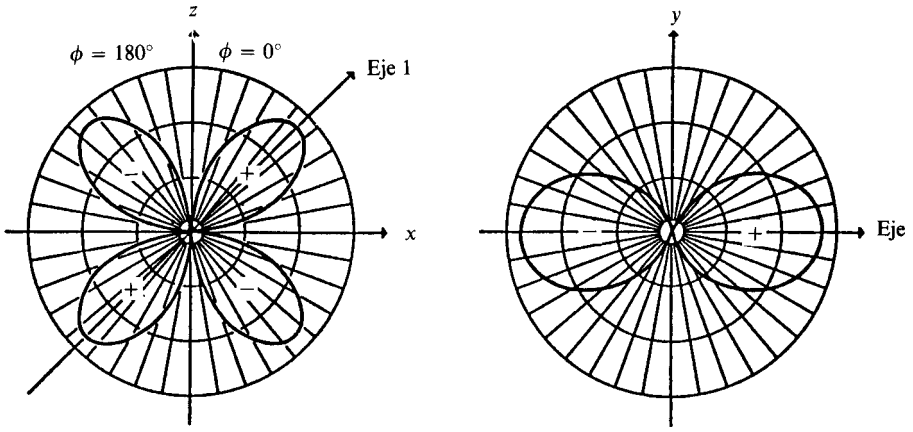
PROBLEMA 7.28 Encuentre el valor máximo que adquiere cada uno de los armónicos esféricos tipo d.

Respuesta $\text{máx}\,(d_{z^2}) = (20/16\pi)^{1/2}$. Para todos los restantes el valor máximo es $(15/16\pi)^{1/2}$.

En la figura 7.29 presentamos un conjunto de gráficas sobre diferentes planos, donde puede visualizarse la forma de los armónicos esféricos tipo d. Es claro que las cinco funciones no son equivalentes, como en el caso de las p.



(a) d_{z^2}



(b) d_{xz}

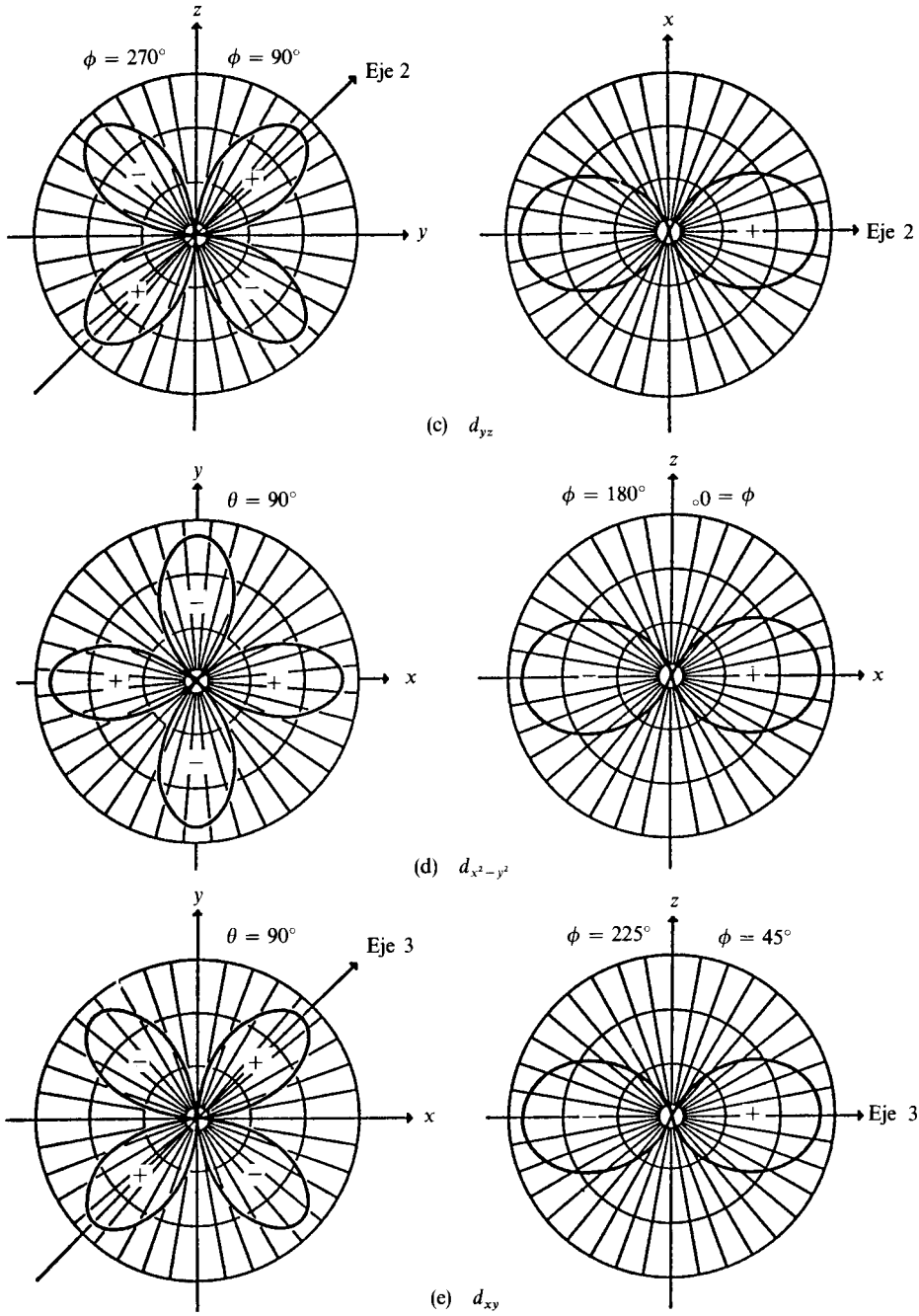


Figura 7.29 Gráficas en coordenadas esféricas polares de las funciones angulares tipo «*d*», en algunos planos selectos. (a) d_{z^2}, (b) d_{xz}, (c) d_{yz}, (d) $d_{x^2-y^2}$ y (e) d_{xy}.

Funciones *f*

Los armónicos esféricos con $l = 3$ no se incluyeron en la tabla 7.2, ni en su forma real en la 7.8, pero pueden encontrarse en el enunciado del problema 4 al final de este capítulo.

Sus gráficas son aún más complejas que la de los armónicos esféricos con menor valor de l, como puede observarse en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 7.20 Grafique sobre el plano xz a la función f_{z^3}:

$$f_{z^3} = Y_3^0(\theta, \phi) = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

Solución Sobre el plano xz, $\phi = 0$, 180°, pero ya que la función f_{z^3} tiene simetría axial (no depende de ϕ), el resultado sería idéntico para cualquier plano que contenga al eje z. Tabulando, tenemos:

θ	f_{z^3}	θ	f_{z^3}
0	0.7464	95	0.0964
20	0.4962	100	0.1846
30	0.2424	116.57	0.3338
35	0.1085	120	0.3265
39.23	0	135	0.1319
45	−0.1319	140.77	0
60	−0.3265	145	−0.1085
63.43	−0.338	150	−0.2424
80	−0.1846	160	−0.4962
85	−0.0964	180	−0.7464
90	0		

El resultado de la graficación en coordenadas polares para la función f_{z^3} se encuentra en la figura 7.30.

PROBLEMA 7.29 Grafique sobre el plano xz la siguiente función que corresponde a la parte angular de un orbital f_{xz^2}:

$$Y_{3,\cos}^1(\theta, \phi) = f_{xz^2} = \frac{\sqrt{42/\pi}}{8} \operatorname{sen}\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\operatorname{sen}\phi$$

En la figura 7.31 se esquematizan las gráficas tridimensionales de los siete esféricos armónicos tipo f conocidos como «conjunto cúbico» (véase el Problema 5 al final de este capítulo). El primero es, precisamente, aquel que graficamos sobre un plano en el ejemplo anterior, y los dos siguientes son equivalentes a éste, pero orientados sobre los ejes y y x. La segunda terna corresponde también a funciones equivalentes, cuyos lóbulos apuntan al medio de ocho aristas. Finalmente, la función f_{xyz} tiene ocho lóbulos dirigidos hacia los vértices del cubo.

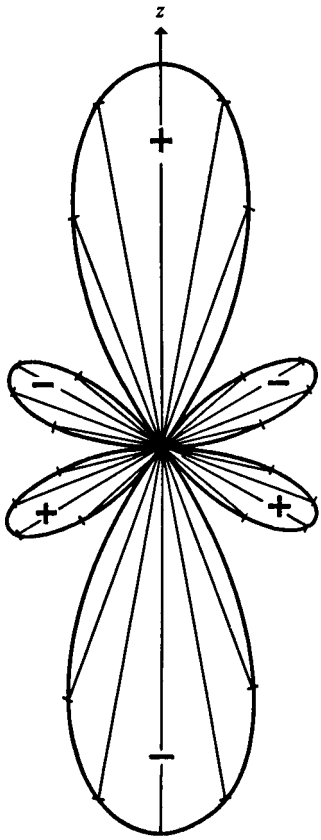


Figura 7.30 Graficación de la parte angular del orbital $4f_{z^3}$. Puede observarse que sus lóbulos son más estrechos que aquellos de las funciones tipo *p* o *d*.

Comparación

Conviene hacer un análisis comparativo de los diferentes tipos de funciones angulares del hidrógeno.

Respecto al número de superficies nodales, es claro que cada función presenta l de ellas. Ya que existían $n - l - 1$ nodos radiales, *el número total de nodos para cualquier orbital* $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ *resulta ser* $n - 1$. Como la energía crece si n aumenta, podemos decir que el número de superficies nodales permite estimar la energía del orbital: *a mayor número de nodos, mayor energía.*

Con respecto a la contribución de la parte angular a la densidad de probabilidad para el electrón, debemos analizar el cuadrado de las funciones angulares. Mientras la función *s* aporta la misma contribución en cualquier dirección del espacio, los cuadrados de las funciones *p*, *d* o *f* toman valores mayores hacia donde apuntan los lóbulos de sus gráficas. Esto hace que la función *s* se califique como *difusa*, pues no existe dirección preferencial para el electrón. Sin embargo, si el electrón ocupa el orbital $2p_z$, se tendrá una

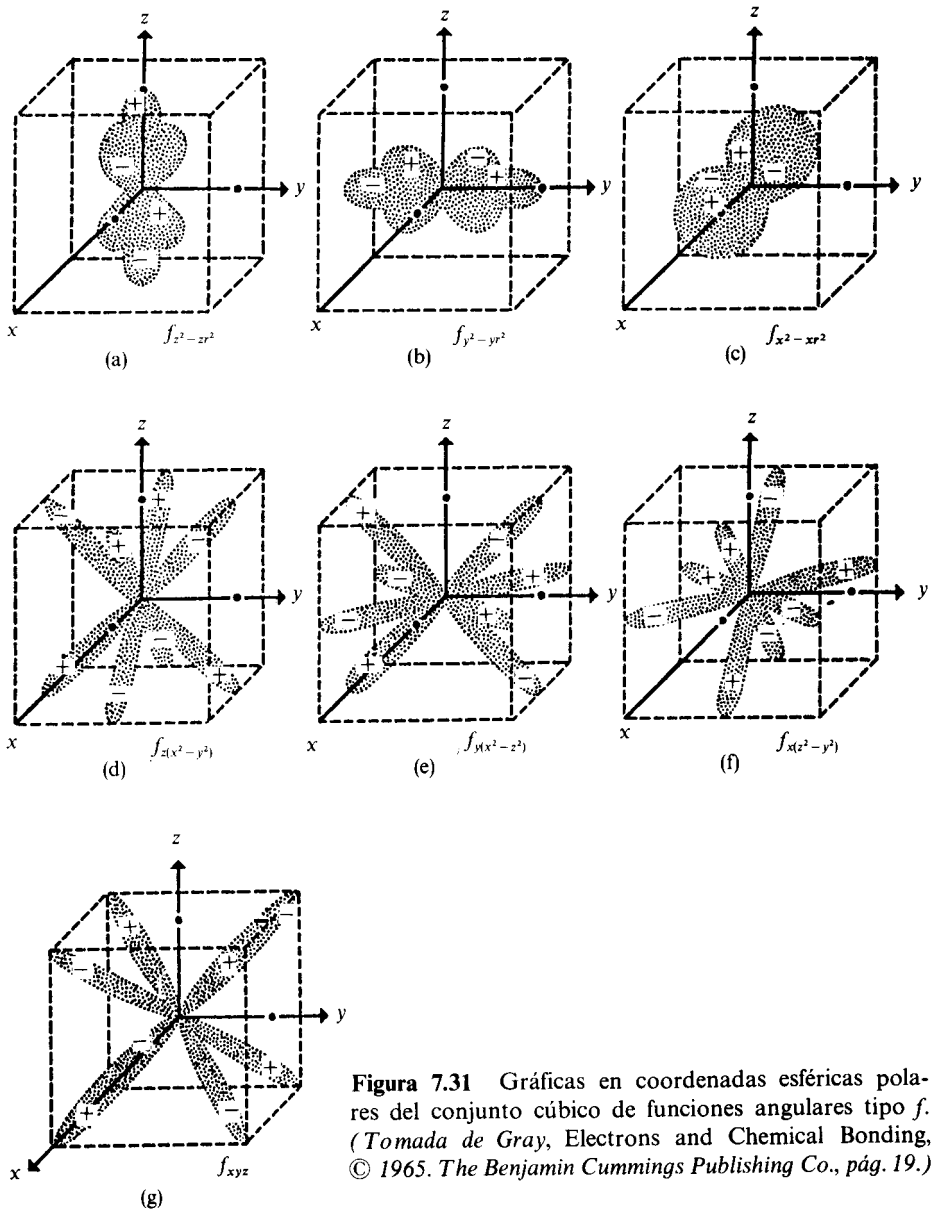


Figura 7.31 Gráficas en coordenadas esféricas polares del conjunto cúbico de funciones angulares tipo *f*. *(Tomada de Gray,* Electrons and Chemical Bonding, *© 1965. The Benjamin Cummings Publishing Co., pág. 19.)*

densidad de probabilidad máxima en la dirección del eje z, la que decrece al alejarse de éste. Entonces, el electrón $2p_z$ será más *localizable* que el $1s$, por lo que se acostumbra decir que los orbitales p son más localizados que los s. Si recordamos, en el mismo sentido apuntaba el análisis de la parte radial de la función de onda.

En la tabla 7.9 se presentan los valores que toman los cuadrados de las funciones angulares s, p_z, d_{z^2} y f_{z^3}, en la cercanía del eje z.

θ (°)	s^2	p_z^2	$d^2_{z^2}$	$f^2_{z^3}$
0	0.0796	0.2387	0.3979	0.5570
5	0.0796	0.2369	0.3889	0.5320
10	0.0796	0.2315	0.3617	0.4619
15	0.0796	0.2227	0.3219	0.3602
20	0.0796	0.2108	0.2705	0.2462

Tabla 7.9 Valores de las funciones s, p_z, d_{z^2} y f_{z^3} al cuadrado en la cercanía del eje z.

Como vemos, la máxima densidad de probabilidad de encontrar al electrón, al menos en lo que se refiere a la coordenada angular, se tiene siempre en la dirección de eje z para todos estos orbitales. Sin embargo, al alejarse de este eje la disminución más rápida de dicha probabilidad se tiene para los electrones f, seguida de los d, los p y finalmente los s, para los cuales la probabilidad permanece constante. Para hacer más claramente visible cómo *aquellos orbitales con el mayor valor de l presentan una mayor concentración de la probabilidad electrónica en la cercanía de la dirección z*, en la tabla 7.10 se presenta la disminución porcentual del cuadrado de la función angular conforme nos alejamos del eje z.

θ (°)	s^2 (%)	p_z^2 (%)	$d^2_{z^2}$(%)	$f^2_{z^3}$(%)
5	0.0	0.75	2.26	4.49
10	0.0	3.02	8.85	17.07
15	0.0	6.70	19.10	35.33
20	0.0	11.69	32.02	55.8

Tabla 7.10 Contribución angular a la disminución porcentual de la densidad de probabilidad electrónica (se toma como referencia 0 % para los valores sobre el eje z).

De los datos de la primera fila de la tabla 7.9 podemos obtener los siguientes cocientes: $f^2_{z^3}/s^2 = 7.0$, $d^2_{z^2}/s^2 = 5.0$ y $p_z^2/s^2 = 3.0$. Así, es siete veces más densamente probable encontrar en el eje z a un electrón f que a un s, lo que habla cuantitativamente de cómo *crece la «localizabilidad» conforme l crece.*

7.4 DIAGRAMAS DE CONTORNO DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD ELECTRONICA

En las dos secciones anteriores se han analizado separadamente las partes radial y angular de algunos orbitales hidrogenoides. Para llegar a conclusio-

nes acerca de la mayor o menor densidad de probabilidad de encontrar al electrón en algún punto del espacio, tendremos que combinar la información que nos proporcionan tanto el cuadrado de la función radial, como el de la función angular. Como veremos en esta sección, el análisis por separado puede mejorarse mediante diagramas de contorno o curvas de nivel de densidad electrónica, donde se encuentran presentes ambos factores, radial y angular.

El concepto de curvas de nivel es de gran interés siempre que se quiera analizar el comportamiento de una función multivariable. Para dar un ejemplo simple, considérese la función $h(x, y)$ que representa la altura de una montaña medida desde el nivel del mar. Para cada punto en el plano xy existe un valor de la función, de tal forma que serían necesarios tres ejes coordenados para llevar a cabo la graficación. A pesar de ello, podemos trazar lo que se conoce como curvas de nivel de la función $h(x, y)$, para lo cual es suficiente un plano (dos dimensiones).

Pensemos, por ejemplo, en todos los puntos (x, y) que se encuentran a una altura, h, de 100 metros sobre el nivel del mar, o sea, los puntos que satisfacen la relación

$$h(x, y) = 100$$

Uniendo con una línea continua todos estos puntos, habremos trazado la curva de nivel 100. Repitamos el proceso, pero ahora los puntos que se encuentran a 200 metros sobre el nivel del mar, y continuemos el procedimiento para 300, 400, etc. El resultado de graficar conjuntamente todas estas curvas de nivel podría ser el de la figura 7.32.

Diagramas como éste nos proporcionan casi tanta información como la que nos daría la gráfica completa en tres dimensiones (como usualmente veríamos a la montaña). Vemos, por ejemplo, que el punto más alto de la montaña se encuentra desplazado hacia la izquierda; que sería más fácil alcanzar la cima si subiéramos por el lado derecho (línea discontinua), ya que la pendiente es menor que por el lado izquierdo (línea de puntos).

Concluyendo: un diagrama de curvas de nivel es sumamente útil para visualizar, sobre un plano determinado, funciones de más de una variable.

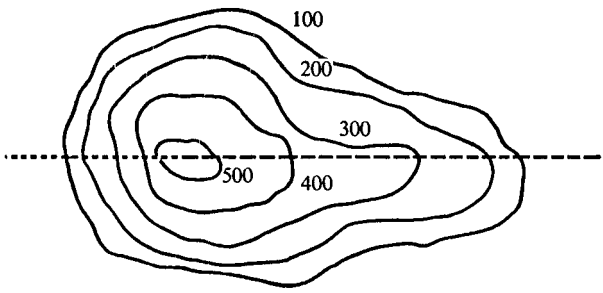


Figura 7.32 Curvas de nivel para la altura h de los puntos de una montaña.

7.4.1 Curvas de nivel de densidad de probabilidad

En el caso que nos interesa, deseamos obtener el diagrama de curvas de nivel para el cuadrado de las funciones de onda del hidrógeno. Estas dependen de tres variables (r, θ, ϕ), o bien (x, y, z), pero podemos escoger un plano determinado del espacio, y sobre él trazar curvas de nivel que nos darán una idea, más o menos clara, de la función en su conjunto.

A lo largo de toda esta sección presentaremos resultados en unidades atómicas; así que la unidad de distancia será $a_0 = 0.529$ Å.

Ejemplo 7.21 Trace curvas de nivel para el cuadrado de la función 1s del hidrógeno sobre cualquier plano que contenga el origen. Específicamente aquellas con los valores:

$$\rho_{1s} = 0.1,\ 0.01,\ 0.001,\ 0.0001,\ 0.00001\ (\text{u.a.})^{-3}$$

Solución El cuadrado de la función 1s está en la ecuación (7-43). Haciendo $Z = 1$ y $a_0' \simeq 1$ u.a.[8], la densidad de probabilidad 1s, en unidades atómicas, resulta ser

$$\rho_{1s} = \frac{1}{\pi} e^{-2r} \tag{7-90}$$

Despejando de esta ecuación el valor del radio, tenemos

$$r = -\frac{1}{2} \ln (\pi \rho_{1s}) \tag{7-91}$$

Sustituyendo en (7-91) el primer valor de la densidad, obtenemos $r = 0.58$ u.a. Así, todos los puntos a 0.58 radios de Bohr del núcleo presentan una densidad de probabilidad de 0.1. La curva de nivel corresponde a un círculo con ese radio.

Dando los otros valores de la densidad, obtenemos:

ρ_{1s}	r (u.a.)
0.1	0.58
0.01	1.73
0.001	2.88
0.0001	4.03
0.00001	5.18

En la figura 7.33 presentamos los cinco círculos que corresponden a cada curva de nivel. Puede observarse la rapidez con la que decae la densidad de probabilidad 1s al alejarse del núcleo en cualquier dirección.

PROBLEMA 7.30 La función de onda 2s, expresada en unidades atómicas, es:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} (2 - r)e^{-r/2}$$

Trace las curvas de nivel para las cuales $\psi_{2s}^2 = 0.01$, 0.001, 0.0005 y 0.0001 (u.a.)$^{-3}$.

(*Nota:* En este caso el valor de r no puede despejarse; así que el resultado debe obtenerse mediante tanteos o métodos de aproximación numérica.)

[8] En realidad, $a_0' = a_0 \dfrac{m_e}{\mu} = 1.000544$ u.a.

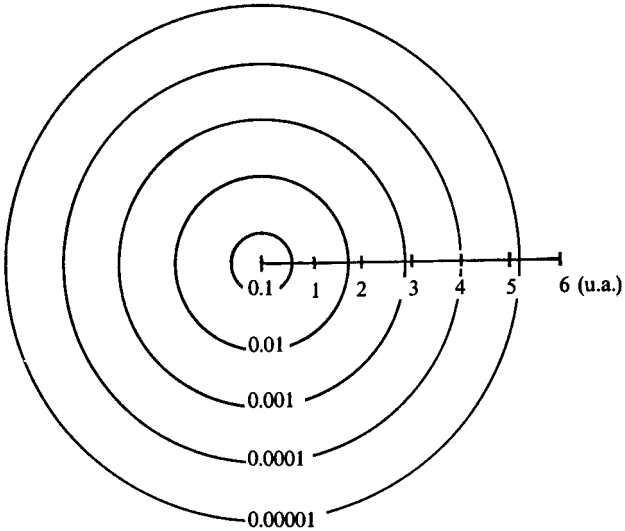


Figura 7.33 Curvas de nivel de densidad electrónica 1*s*, en unidades atómicas.

Respuesta

ψ_{2s}^2	r (u.a.)
0.01	0.63
0.001	1.37
0.0005	1.52, 3.01 y 5.49
0.0001	1.76, 2.32 y 8.27

Para funciones *s*, que dependen sólo de *r*, las curvas de nivel dan menos información que gráficas como la de la figura 7.9. Sin embargo, para orbitales *p*, *d*, etc., el resultado representa una excelente manera de visualizar el comportamiento de la densidad de probabilidad total.

Ejemplo 7.22 Para la función de onda $2p_z$, trace las curvas de nivel correspondientes a los siguientes valores de la densidad de probabilidad:

$$\rho_{2p_z} = 0.005,\ 0.004,\ 0.002 \text{ y } 0.001 \text{ (u.a.)}^{-3}$$

Solución Tomando la función radial de la tabla 7.1 y la angular de la 7.8, la función de onda $2p_z$ es

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4}\left(\frac{Z^5}{2\pi a_0'^5}\right)^{1/2} r e^{-Zr/2a'_0} \cos\theta$$

Haciendo $Z = 1$ y $a_0' \simeq 1$ u.a., la densidad de probabilidad $2p_z$, expresada en unidades atómicas, resulta ser

$$\rho_{2p_z} = \psi_{2p_z}^2 = \frac{1}{32\pi} r^2 e^{-r} \cos^2\theta \qquad \textbf{(7-92)}$$

Ya que la densidad (7-92) es independiente de ϕ, el resultado obtenido será válido para cualquier plano que contenga al eje z.

De (7-92) no puede despejarse la variable r, aunque sí el ángulo θ:

$$\theta = \text{ang cos}\left(\frac{32\pi\rho_{2p_z}}{r^2e^{-r}}\right)^{1/2} \tag{7-93}$$

Dado un valor de la densidad, digamos $\rho_{2p_z} = 0.002$, podemos dar valores a r en (7-93) para encontrar los ángulos θ correspondientes. El conjunto de valores (r, θ) obtenido de esta forma constituirá la curva de nivel para $\rho_{2p_z} = 0.002$ (u.a.)$^{-3}$.

Debemos tener cuidado con la función «ang cos» de (7-93), pues su argumento no debe sobrepasar los límites 1 y -1. Los valores de r para los que se rebase este intervalo deben descartarse. Además, la raíz cuadrada en el argumento puede ser positiva o negativa. En el primer caso, el ángulo resultará entre 0 y 90°, y entre 90 y 180°, en el segundo.

Tomando estas precauciones y sustituyendo 0.002 para la densidad, se obtiene el siguiente conjunto de pares (r, θ), tomando el signo más de la raíz cuadrada:

r	θ	r	θ
0.61	4.3°	3.0	48.0°
0.7	24.6°	4.0	34.1°
0.85	36.2°	4.5	19.0°
1.2	47.1°	4.6	13.5°
1.5	50.7°	4.69	4.1°
2.0	52.5°		

Al unir con un trazo suave todos estos puntos obtenemos una curva cerrada, como se muestra en la figura 7.34. Una curva idéntica aparece al tomar el signo menos de la raíz cuadrada, pero en la parte negativa del eje z. En la figura se presentan, además, las otras tres curvas de nivel del enunciado.

En la figura 7.34 se presentan algunos contornos de densidad de probabilidad constante para el orbital $2p_z$. En este tipo de diagrama puede analizarse conjuntamente cómo contribuyen tanto la parte radial como angular del orbital. Ya era claro, en la figura 7.12, que la parte radial presentaba un máximo en 2.0 u.a. y, en la figura 7.27, que la parte angular se maximizaba en la dirección del eje z. Así, el producto de los cuadrados de las partes radial y angular debe maximizarse para $r = 2.0$ u.a. y $\theta = 0$ y 180°, lo que puede notarse en la figura 7.34, pues el contorno con mayor densidad rodea a estos puntos.

También pueden construirse curvas de nivel para representar a las funciones de onda y no a sus cuadrados, como lo hemos venido haciendo. Sin embargo, no queda claro en qué regiones la función es positiva o negativa. En la figura 7.35 presentamos un diagrama de contorno para la función $2p_z$ y debajo de ella los valores que toma sobre el eje z. Cuando $\theta = 0°$ (parte positiva del eje), el coseno es positivo, pero si $\theta = 180°$, el coseno hace cambiar de signo a la función.

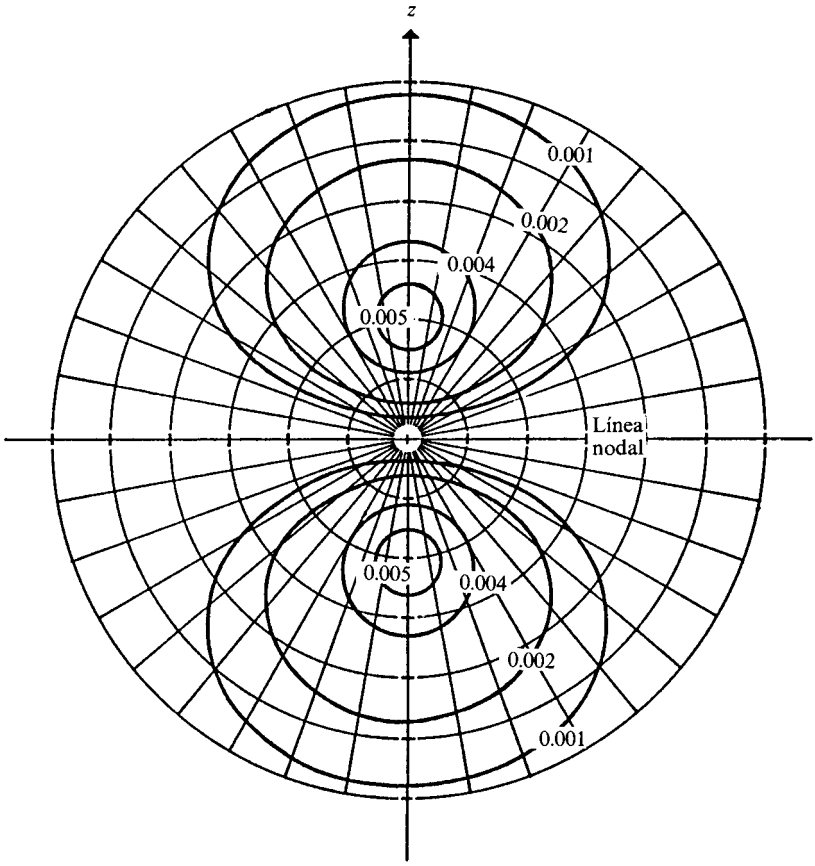


Figura 7.34 Cuatro contornos de densidad de probabilidad constante para el orbital $2p_z$.

PROBLEMA 7.31 Obtenga cuatro contornos de densidad de probabilidad para el orbital $3p_z$ y analice cuál es el efecto del nodo radial:

$$\rho_{3p_z} = \left(\frac{2}{6561\pi}\right) r^2(6 - r)^2 e^{-2r/3} \cos\theta \quad \text{en (u.a.)}^{-3}$$

PROBLEMA 7.32 Con ayuda de una calculadora programable o un computador, grafique los contornos que se piden del cuadrado de la función $3d_{xy}$ sobre el plano xy:

$$\rho_{3d_{xy}} = \frac{r^4 e^{-2r/3}}{13/22\pi} \operatorname{sen}^4\theta \operatorname{sen}^2 2\phi$$

para $\rho_{3d_{xy}} = 3 \times 10^{-4}$, 2×10^{-4} y 1×10^{-4} (u.a.)$^{-3}$.

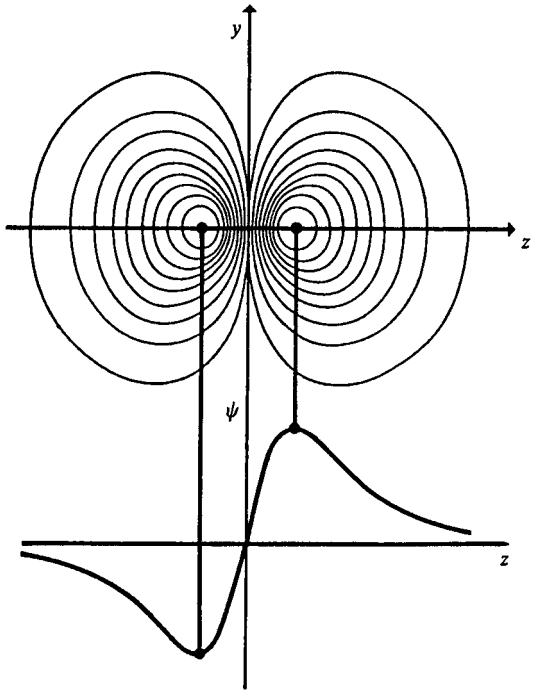


Figura 7.35 Diagrama de contornos de la magnitud de la función 2_{p_z}. Debajo de éste se ha graficado la función sobre el eje z. Los puntos sólidos corresponden a los valores máximo y mínimo de la función.

7.4.2 Contornos de probabilidad acumulativa

En la sección 7.2.4 obtuvimos las funciones de probabilidad real acumulativa para los orbitales hidrogenoides. En la tabla 7.4 se encuentran las funciones resultantes. Con ellas podemos obtener las esferas que encierran 10 %, 20 %, ..., 90 % de probabilidad electrónica.

Por ejemplo, para el orbital 1s pueden alcanzarse los resultados de la tabla 7.11.

$100 \times p_{1s}(R)$	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
R (u.a.)	0.551	0.767	0.956	1.142	1.337	1.552	1.807	2.139	2.660
$100 \times \rho_{1s}(R)$ (u.a.)$^{-3}$	10.6	6.86	4.70	3.24	2.20	1.43	0.86	0.44	0.16

Tabla 7.11 Valores de R para los que una esfera encierra del 10 al 90 % de la probabilidad para el electrón 1s y valor de la densidad de probabilidad que les corresponde.

Mucho más ilustrativa que la gráfica de curvas de nivel de la figura 7.33 resulta aquélla de los valores de R de la tabla 7.11 (véase Fig. 7.36).

Muchas veces, una curva de nivel para un valor dado de la densidad de pro-

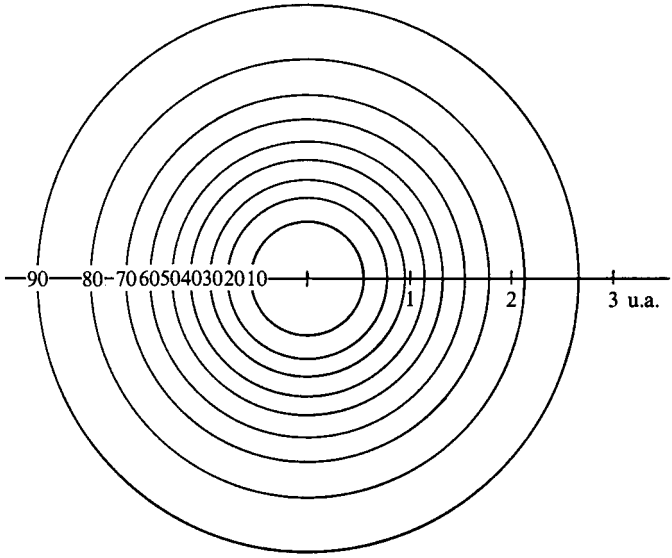


Figura 7.36 Contornos que encierran del 10 al 90 % de la probabilidad electrónica en el orbital 1*s*.

babilidad electrónica no da mucha información. Por ejemplo, en la figura 7.33, la curva más interna es aquella de los puntos que tienen un valor de $\rho_{1s} = 0.1$. Cuando consultamos la tabla 7.11 nos percatamos que dentro de esta esfera se encierra una probabilidad menor al 10 %, lo cual indica que el alcance o tamaño del orbital es mucho mayor, aunque la función de onda sea grande sobre esa esfera.

Este ejemplo nos proporciona una idea de cómo seleccionar valores de la densidad electrónica para trazar curvas de nivel que tengan un significado físico preciso. Resumiendo, nos interesa conocer qué contornos de densidad encierran 10, 20, ..., 90 % de la probabilidad electrónica, a los que llamaremos *contornos de probabilidad acumulativa.*

El problema de encontrar los contornos de probabilidad acumulativa para el electrón 1*s* resulta relativamente simple, como se ha visto. Sin embargo, para cualquier otro orbital es necesaria una buena ayuda computacional. Para dar una idea de lo complejo del problema, centraremos nuestra atención en la figura 7.34, donde se presentan algunos contornos de densidad para el orbital $2p_z$. Para empezar, cabe preguntarnos cuánta probabilidad encierra el primer contorno con $\rho_{2p_z} = 0.005$. Para ello debemos obtener la integral

$$P_{(0.005)} = \int_V \rho_{2p_z} dV$$

donde V representa el volumen (casi esférico) que encierra este contorno por

encima y debajo de la línea nodal. Este resulta ya un problema serio, pues la superficie del contorno involucra una función complicada de r y θ. Imaginemos que, de alguna forma, logramos sobrepasar este obstáculo y obtenemos, digamos, que $P(0.005) = 0.075$. Resulta que este contorno encierra un 7.5 % de probabilidad, pero nuestro interés es encontrar aquél que engloba el 10 %. Debemos, entonces, dar un valor menor a la densidad, por ejemplo, $\rho_{2p_z} = 0.0045$, para aumentar el volumen encerrado por el contorno, con la esperanza de acercarnos al 10 %. Así, habremos de repetir varias veces la integración hasta que, por tanteos, el resultado sea 0.1. Con ello sólo habremos resuelto un noveno del problema, pues resta obtener los contornos que engloban 20, 30, ..., 90 % de probabilidad electrónica. Afortunadamente, hay quien ha resuelto el problema por nosotros. En la figura 7.37 mostramos algunos contornos de probabilidad acumulativa obtenidos mediante un computador.

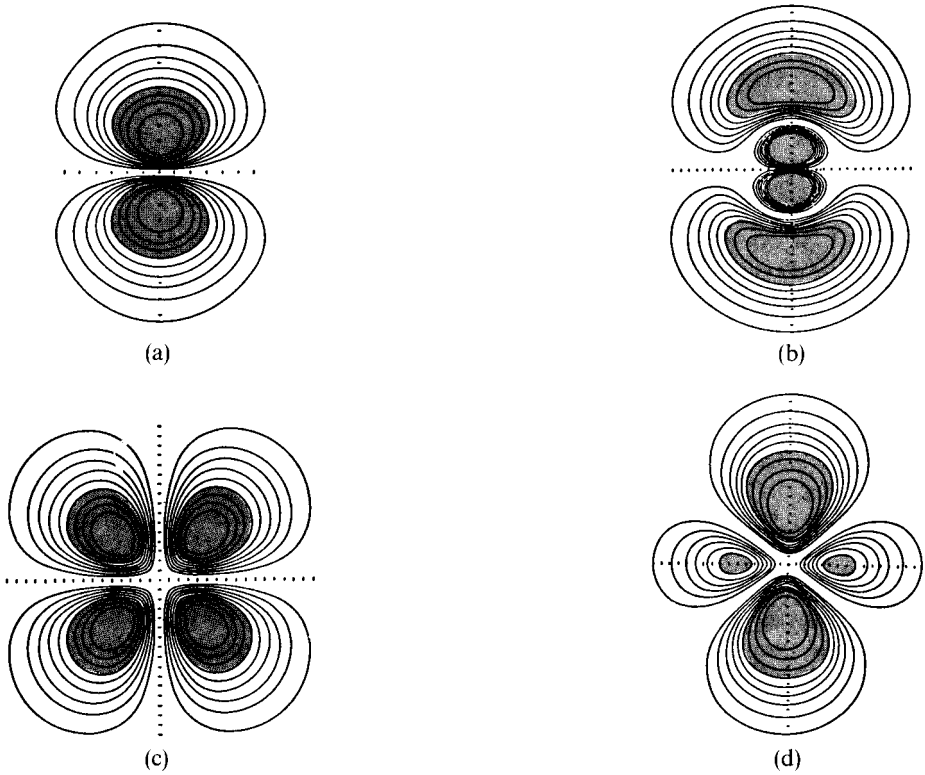


Figura 7.37 Diagramas de contorno de probabilidad acumulativa. (a) Orbital 2_{p_z}, (b) orbital 3_{p_z}, (c) orbital d_{xy}, (d) orbital $3d_{z^2}$. Los contornos engloban 10, 20, ..., 90 % de probabilidad. La distancia entre cada par de marcas en los ejes corresponde a una unidad atómica. Se ha sombreado el interior del contorno que engloba el 40 % de la probabilidad electrónica. *(Reproducido, con permiso, de* Percentage Contour Maps of Electron Densities in Atoms, *de Gerhold, McMurchie y Tye. Véase la bibliografía.)*

Gerhold, McMurchie y Tye, autores de los contornos de la figura 7.37, proporcionan, además, la tabla 7.12.

	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
$2s$	0.722	0.682	0.608	0.513	0.413	0.317	0.223	0.134	0.058
$2p$	3.52	2.43	1.84	1.38	0.976	0.669	0.429	0.237	0.091
$3s$	0.0594	0.0530	0.0499	0.0450	0.0389	0.0318	0.0237	0.0154	0.0072
$3p$	0.2051	0.1454	0.1149	0.0907	0.0708	0.0532	0.0367	0.0221	0.0097
$3d_z^2$	0.437	0.315	0.209	0.155	0.117	0.082	0.055	0.032	0.014
$3d_{xz}$	0.401	0.315	0.248	0.191	0.141	0.100	0.064	0.037	0.015

Tabla 7.12 Valores de la densidad (multiplicados por 1000) cuyos contornos encierran del 10 al 90 % de probabilidad electrónica.

En el siguiente ejemplo obtenemos uno de los datos de esta tabla, para que el lector se dé plena cuenta de la dificultad que ello involucra, inclusive en el caso del orbital $2s$.

Ejemplo 7.23 Trace el contorno de densidad electrónica $2s$ que encierra el 50 % de la probabilidad electrónica.

(*Nota:* No se obtenga el valor de la densidad de la tabla 7.12.)

Solución La densidad electrónica $2s$, dada en unidades atómicas, depende sólo de la coordenada radial:

$$\rho_{2s} = \frac{1}{32\pi}(2 - r)^2 e^{-r} \tag{7-94}$$

Para iniciar el tanteo conviene tomar un valor inicial estimado de ρ_{2s}, cuyo contorno encierre aproximadamente un 50 % de la probabilidad. Ya que en el problema 7.30 se calculó el contorno para $\rho_{2s} = 0.0005$, aprovecharemos este resultado para analizar si éste es un buen punto de partida.

En la figura 7.38 pueden observarse los tres valores de r que cumplen con satisfacer $\rho_{2s} = 0.0005$. La densidad de probabilidad es mayor que 0.0005 en dos intervalos radiales:

$$0 < r < 1.52 \quad \text{y} \quad 3.01 < r < 5.49 \tag{7-95}$$

Para estimar la probabilidad encerrada por la esfera de radio 1.52 u.a. y el volumen comprendido entre las esferas de radios 3.01 y 5.49 u.a., presentamos en la figura 7.39 la función de distribución radial $f_{2s}(r)$. Recordemos que el área bajo esta función representa la probabilidad radial acumulativa. El área sombreada corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón $2s$ en el interior del contorno con $\rho_{2s} = 0.0005$, definido por los intervalos (7-95).

Queda claro, de la figura 7.39, que el contorno con $\rho_{2s} = 0.0005$ es un buen punto de partida. Procedemos a calcular exactamente el área bajo la función de distribución radial en los intervalos (7-95). Para ello haremos uso de la probabilidad radial acumulativa, que para un R dado corresponde al área de f_{2s} entre 0 y R, la que transcribimos de la tabla 7.4:

$$p_{2s}(R) = 1 - e^{-R}(1 + R + R^2/2 + R^4/8) \tag{7-96}$$

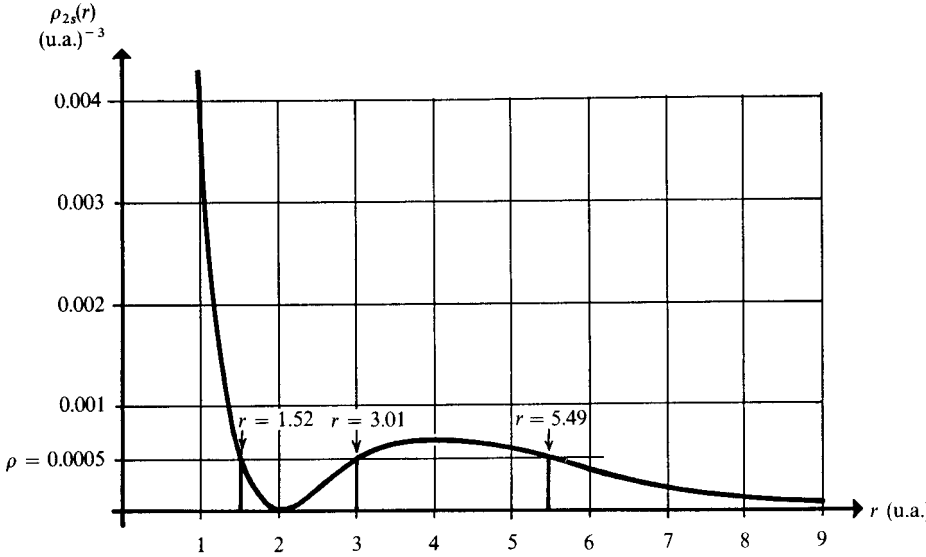


Figura 7.38 Densidad de probabilidad para el orbital 2*s* en función de la distancia al núcleo. Se muestran los tres valores de *r* para los que la densidad vale 0.0005 por radio de Bohr cúbico.

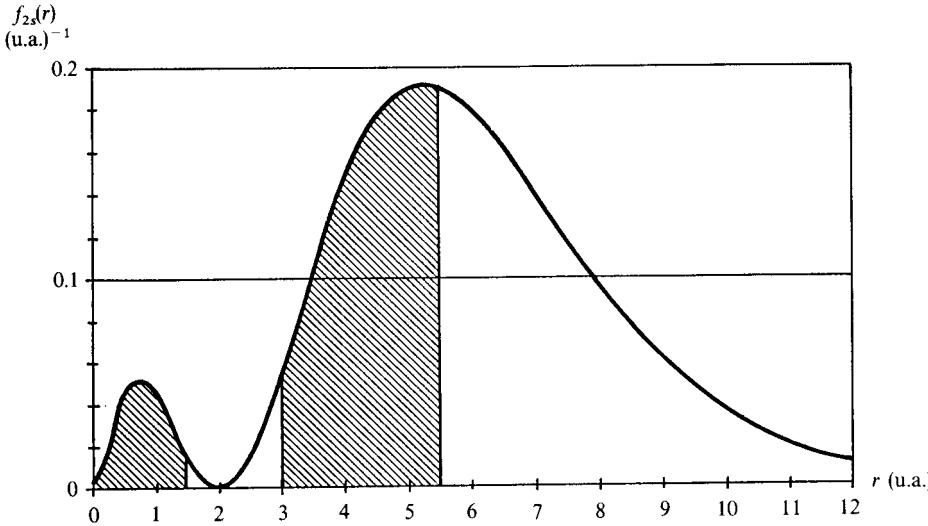


Figura 7.39 Función de distribución radial 2*s*. Puede observarse que el área sombreada corresponde casi a la mitad del área bajo la curva.

La probabilidad encerrada por el contorno con $\rho_{2s} = 0.0005$ será entonces igual a

$$P(0.0005) = p_{2s}(1.52) + (p_{2s}(5.49) - p_{2s}(3.01))$$

Mediante (7-96) obtenemos que

$$P(0.0005) = 0.0503 + (0.4422 - 0.0733) = 0.4192$$

La probabilidad que encierra el contorno con $\rho_{2s} = 0.0005$ ha resultado ser de 41.92 % y no de 50 %. Es necesario ampliar el contorno, lo cual se logra disminuyendo la densidad de probabilidad.

Si escogemos $\rho_{2s} = 0.00045$ (un valor ligeramente inferior al anterior, véase Fig. 7.38), con la ayuda de (7-94) obtenemos la nueva terceta de radios ($r = 1.54$, 2.91 y 5.73) que satisfacen este valor de la densidad. Similarmente al caso anterior, encontramos:

$$P(0.00045) = p_{2s}(1.54) + (p_{2s}(5.73) - p_{2s}(2.91)) =$$
$$= 0.0505 + (0.4873 - 0.0680) = 0.4698$$

Vemos que aún debemos ampliar un poco más el contorno, pues para $\rho_{2s} = 0.00045$ se engloba el 47 % de la probabilidad.

Tomando $\rho_{2s} = 0.00042$, obtenemos los radios $r = 1.553$, 2.857 y 5.873, con los que tenemos

$$P(0.00042) = p_{2s}(1.553) + (p_{2s}(5.873) - p_{2s}(2.857)) =$$
$$= 0.0507 + (0.5136 - 0.0656) = 0.4987$$

la que resulta una magnífica aproximación al 50 % buscado. Por tanto, el volumen encerrado por los intervalos

$$0 < r < 1.553 \quad \text{y} \quad 2.857 < r < 5.873$$

engloba el 50 % de la probabilidad electrónica para el orbital $2s$ (véase Fig. 7.40).

Finalmente, presentamos en la figura 7.41 los contornos de probabilidad acumulativa de 90 % generados en computador por Davies y Moore. Todos

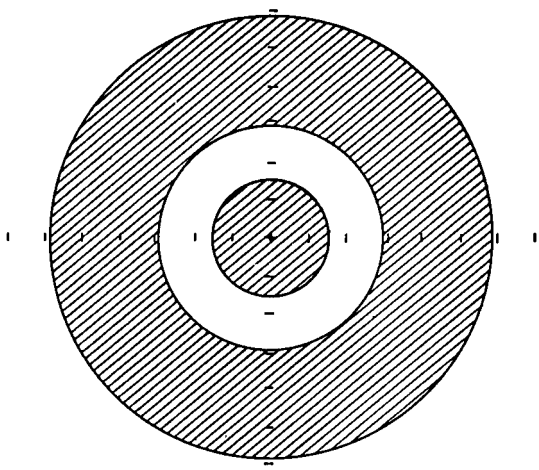


Figura 7.40 El contorno cuya densidad de probabilidad es 0.00042 engloba el 50 % de la probabilidad electrónica $2s$. El contorno consta de tres superficies esféricas, mostrándose en esta figura el resultado sobre un plano. En la zona que no está rayada, la densidad de probabilidad es menor a 0.00042, por lo que ese volumen se excluye en el cálculo de la probabilidad. El resultado obtenido es comparable al de 0.000413 calculado por Gerhold y otros autores (véase Tabla 7.12).

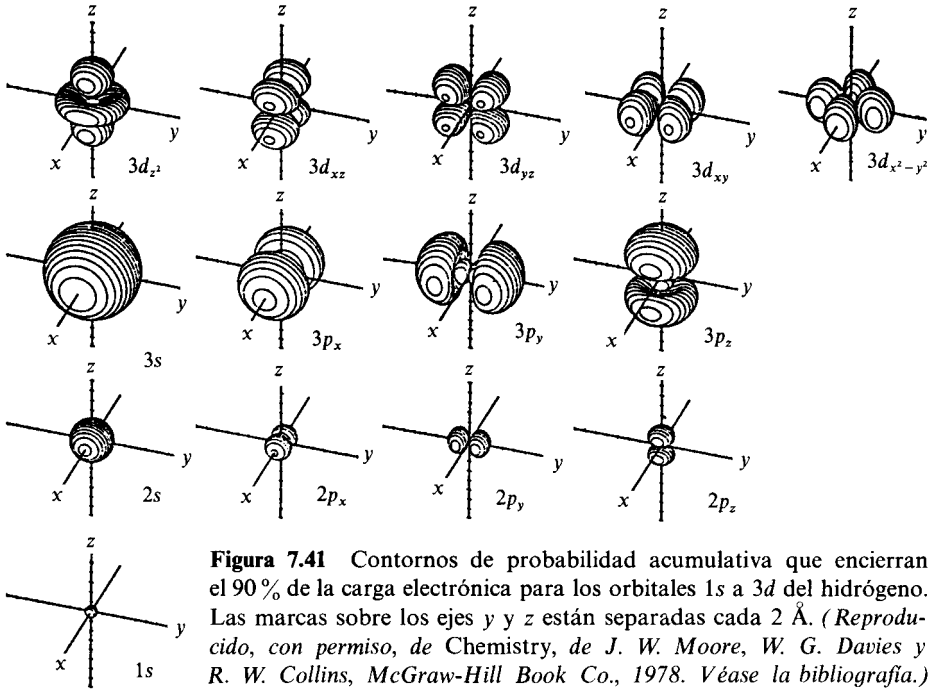


Figura 7.41 Contornos de probabilidad acumulativa que encierran el 90 % de la carga electrónica para los orbitales 1*s* a 3*d* del hidrógeno. Las marcas sobre los ejes *y* y *z* están separadas cada 2 Å. *(Reproducido, con permiso, de* Chemistry, *de J. W. Moore, W. G. Davies y R. W. Collins, McGraw-Hill Book Co., 1978. Véase la bibliografía.)*

ellos están trazados bajo la misma escala, así que puede observarse nítidamente la diferencia de tamaño o alcance de los diferentes orbitales. Para un mismo valor de *n* puede observarse que los contornos encierran menor volumen cuanto mayor es el número cuántico *l*. Así, es sumamente claro que los orbitales 3*d* son más localizados que los 3*p* y éstos, a su vez, que los 3*s*.

Diagramas como éstos presentan, de una manera más fiel que ningún otro, la distribución electrónica en los diferentes orbitales del hidrógeno.

7.5 EL MOMENTO ANGULAR EN MECANICA CUANTICA

La cuantización del momento angular del electrón era un hecho bien conocido desde 1913, cuando Niels Bohr presentó su modelo. Con la cuantización del espacio, introducida por Sommerfeld, el momento angular podía adquirir varias orientaciones, las cuales también resultaban cuantizadas. Mencionamos, en la sección 3.4.2, que la magnitud del momento angular dependía del número cuántico *k* de Sommerfeld, y su componente en *z*, del número *m* [véanse Ecs. (3-88) y (3-98)]. Posteriormente, en el capítulo 5 (Sec. 5.1), comentamos cómo estas relaciones no podían explicar la presencia de multipletes en los espectros atómicos, ni su desconcertante desdoblamiento en presencia de un campo

magnético externo. Tratando de ajustarse a estos resultados experimentales, Landé propuso ecuaciones empíricas como la (5-1) para el momento angular en el hidrógeno y los metales alcalinos, y Sommerfeld modificó sus resultados teóricos introduciendo un nuevo número cuántico azimutal, l, y nuevas ecuaciones para los momentos angulares, como las (5-2) y (5-3). Aun así, analizábamos en ese capítulo, sólo podían predecirse los desdoblamientos normales de Zeeman, y no los anormales.

En esta sección retomaremos este tema para mostrar cómo la mecánica cuántica dio solución definitiva a todos estos problemas. Para empezar, los números cuánticos n, l y m aparecen en forma natural en la solución para el átomo de hidrógeno. En la primera parte obtenemos cuál es la relación entre los números cuánticos y el momento angular del electrón. En la segunda, ya que el espín no aparece al resolver la ecuación de Schroedinger, mostramos cuál es el procedimiento usual para incluirlo e introducimos al lector en el tema de los términos atómicos. La presencia de dos momentos angulares en el átomo da lugar a la interacción espín-orbital, tema de la tercera sección, y provee de una explicación inequívoca del efecto normal de Zeeman en espectroscopia, lo que se discute en la cuarta sección. Finalmente, presentamos cómo puede irse refinando el modelo del átomo de hidrógeno de tal manera que se reproduzcan resultados experimentales con una extraordinaria exactitud.

7.5.1 El momento angular orbital

Para analizar cualquier cantidad mecánico-cuántica debemos, antes que nada, construir su operador asociado. El momento angular, en mecánica clásica, viene dado por

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = (L_x, L_y, L_z) \tag{7-97}$$

donde $\vec{p}$ es el vector de la cantidad de movimiento de la partícula

$$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z) \tag{7-98}$$

y $\vec{r}$ es el vector que especifica su posición respecto a cierto origen de coordenadas, esto es,

$$\vec{r} = (x, y, z) \tag{7-99}$$

Realizando, con (7-98) y (7-99), el producto cruz de vectores presente en (7-97), encontramos que las componentes del vector momento angular clásico son:

$$L_x = yp_z - zp_y \tag{7-100}$$

$$L_y = zp_x - xp_z \tag{7-101}$$

$$L_z = xp_y - yp_x \tag{7-102}$$

Los operadores asociados a L_x, L_y y L_z pueden obtenerse de estas ecuaciones, reemplazando las coordenadas y cantidades de movimiento por sus operadores

mecánico-cuánticos. Recordando que los operadores de la posición son multiplicativos y que aquellos para p_x, p_y y p_z vienen dados por (6-40), obtenemos

$$\boxed{\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)} \tag{7-103}$$

$$\boxed{\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)} \tag{7-104}$$

$$\boxed{\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)} \tag{7-105}$$

Asimismo, ya que el cuadrado de la magnitud del momento angular clásico se define como

$$|L|^2 = \vec{L}\cdot\vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{7-106}$$

su operador asociado será:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + L_z^2 \tag{7-107}$$

Para el átomo de hidrógeno, cuando el origen de coordenadas se escoge en el núcleo, resulta que las funciones de onda, o apropiadas combinaciones lineales de ellas, son funciones propias de los operadores de momento angular (7-103) a (7-107).

Ejemplo 7.24 Muestre que cualquier función que sólo dependa de la coordenada radial, r, es propia de los operadores de momento angular con valor propio igual a cero.

Solución Sea $f(r)$ una función dependiente de la distancia al origen. Para aplicar cualquier derivada parcial sobre $f(r)$ debemos usar la regla de la cadena. Por ejemplo,

$$\frac{\partial}{\partial z}f(r) = \frac{df(r)}{dr}\frac{\partial r}{\partial z} \tag{7-108}$$

pero, ya que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, una derivación parcial implícita lleva a que

$$2r\frac{\partial r}{\partial z} = 2z$$

y, por tanto,

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r}$$

Sustituyendo este resultado en (7-108), tenemos

$$\frac{\partial f(r)}{\partial z} = \frac{z}{r}\frac{df(r)}{dr} \tag{7-109}$$

Similarmente, para las otras derivadas parciales se cumple que

$$\frac{\partial f(r)}{\partial y} = \frac{y}{r}\frac{df(r)}{dr} \tag{7-110}$$

$$\frac{\partial f(r)}{\partial x} = \frac{x}{r}\frac{df(r)}{dr} \tag{7-111}$$

Así, al aplicar $\hat{L}_x$ sobre $f(r)$:

$$\hat{L}_x[f(r)] = -i\hbar\left[y\frac{\partial f(r)}{\partial z} - z\frac{\partial f(r)}{\partial y}\right]$$

y hacer uso de (7-109) y (7-110), se obtiene:

$$\hat{L}_x[f(r)] = -i\hbar\left[\frac{yz}{r}\frac{df(r)}{dr} - \frac{zy}{r}\frac{df}{dr}\right] = 0$$

Puede verificarse fácilmente que el mismo resultado se alcanza aplicando $\hat{L}_y$ o $\hat{L}_z$ y, por ende, $\hat{L}^2$ de (7-107), como quería demostrarse.

El resultado del ejemplo anterior muestra que las funciones 1*s*, 2*s*, 3*s*, ... son propias de la magnitud del momento angular y de cualquiera de sus componentes, siendo cero sus valores propios. Por tanto, *un electrón tipo s tiene momento angular nulo*. Ello ocurre clásicamente sólo cuando ya sea $\vec{r}$ o $\vec{p}$ tienen todas sus componentes cero, o bien cuando ambos vectores son colineales. Las únicas posibilidades clásicas son que el electrón del átomo esté inmóvil o que oscile en una línea que pasa por el núcleo. Ambas posibilidades están en desacuerdo con los resultados de la mecánica cuántica. El electrón no puede estar fijo en el espacio, pues entonces estaría perfectamente determinada su posición y su velocidad, lo que viola la relación de Heisenberg (6-67). Si oscilara en una dirección fija, entonces la probabilidad de hallarlo en esa dirección valdría uno, y cero cualquier otra. Sin embargo, si la densidad de probabilidad de un orbital *s* es independiente de los ángulos, existe la misma probabilidad de hallarlo en cualquier dirección.

Vemos, por tanto, que no existe un movimiento clásico que pueda ser análogo al de un electrón *s*. Este no posee momento angular y, asombrosamente, tiene la misma probabilidad de estar en cualquier dirección espacial. Ninguna partícula clásica puede mostrar este comportamiento.

Este hecho es una consecuencia de las relaciones de incertidumbre. Como las funciones de onda tipo *s* son propias de cualquier componente del momento angular, éste está perfectamente determinado. En la ecuación (6-65) se presentó que si la función de onda es propia de un operador, $\hat{A}$, entonces la varianza del operador es cero. Siempre que no se intente medir la propiedad, el resultado será, invariablemente, algún valor propio, *a*. Así, un átomo de hidrógeno cuyo electrón ocupe un estado cuántico tipo *s* mostrará, en

cualquier determinación, un momento angular de cero. Ahora bien, de acuerdo con la relación de incertidumbre (6-68),

$$(\Delta L_\alpha)(\Delta\alpha) \geqslant \frac{\hbar}{2}$$

Así que si el momento angular electrónico respecto a un eje está perfectamente determinado ($\Delta L_\alpha = 0$), la desviación estándar del ángulo debe ser infinita. No existe precisión alguna para la coordenada angular del electrón, como ocurre con las funciones s.

Para las funciones de onda tipo p, d, etc., este asunto cambia. Ya encontramos que la densidad de probabilidad para estas funciones muestra direcciones del espacio preferentes. Es más probable encontrar a un electrón $2p_z$ en la cercanía del eje z que alrededor del eje x. De quí que $\Delta\alpha$ no puede ser infinita, y entonces ΔL_α no debe valer cero. Procedamos al análisis con un ejemplo.

Ejemplo 7.25 Demuestre que la función de onda np_z del hidrógeno es propia de los operadores $\hat{L}_z$ y $\hat{L}^2$, pero no lo es de $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$.

Solución La función ψ_{np_z} puede escribirse como un factor de normalización por su parte radial y angular, es decir,

$$\psi_{np_z} = AR_{n,1}(r)\cos\theta$$

Usaremos, para resolver este ejemplo, coordenadas cartesianas; así que, empleando (7-2), obtenemos

$$\psi_{np_z} = AR_{n,1}(r)\frac{z}{r}$$

Agruparemos toda la dependencia radial dentro de una función, $g(r)$, para escribir

$$\psi_{np_z} = g(r)z \tag{7-112}$$

donde

$$g(r) = AR_{n,1}(r)/r$$

Similarmente, puede obtenerse que

$$\psi_{np_x} = g(r)x \tag{7-113}$$

$$\psi_{np_y} = g(r)y \tag{7-114}$$

Para obtener las derivadas parciales de estas funciones, usamos la regla para un producto. Por ejemplo,

$$\frac{\partial\psi_{np_z}}{\partial z} = g(r)\frac{\partial z}{\partial z} + z\frac{\partial g(r)}{\partial z} = g(r) + z\frac{\partial g(r)}{\partial z}$$

Y, posteriormente, aplicamos el resultado del ejemplo 7.22, en este caso la ecuación (7-109), para obtener

$$\frac{\partial\psi_{np_z}}{\partial z} = g(r) + \frac{z^2}{r}g'(r) \tag{7-115}$$

En forma similar,

$$\frac{\partial \psi_{np_z}}{\partial y} = \frac{zy}{r} g'(r) \tag{7-116}$$

$$\frac{\partial \psi_{np_z}}{\partial x} = \frac{zx}{r} g'(r) \tag{7-117}$$

Así, con ayuda de (7-115) a (7-117), podemos aplicar los operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ de (7-103) a (7-105), arribando a

$$\hat{L}_z \psi_{np_z} = i\hbar \left(\frac{xyz}{r} g'(r) - \frac{yzx}{r} g'(r) \right) = 0 \tag{7-118}$$

$$\hat{L}_x \psi_{np_z} = -i\hbar \left(yg(r) + \cancel{\frac{yz^2}{r} g'(r)} - \cancel{\frac{z^2 y}{r} g'(r)} \right) = -i\hbar \psi_{np_y} \tag{7-119}$$

$$\hat{L}_y \psi_{np_z} = -i\hbar \left(\cancel{\frac{z^2 x}{r} g'(r)} - xg(r) - \cancel{\frac{z^2 x}{r} g'(r)} \right) = i\hbar \psi_{np_x} \tag{7-120}$$

Por lo pronto, se ha demostrado que ψ_{np_z} es una función propia de $\hat{L}_z$, con valor propio cero, y no es propia de $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$.

Nótese que $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$ actúan sobre np_z como operadores de rotación, ya que la transforman en las funciones np_y y np_x.

Para obtener $\hat{L}^2 \psi_{np_z}$ es necesario aplicar dos veces sobre la función los operadores de cada una de las componentes, según indica (7-107):

$$\hat{L}^2 \psi_{np_z} = \hat{L}_x(\hat{L}_x \psi_{np_z}) + \hat{L}_y(\hat{L}_y \psi_{np_z}) + \hat{L}_z(\hat{L}_z \psi_{np_z}) \tag{7-121}$$

Aprovechando (7-118) a (7-120) tenemos

$$\hat{L}^2 \psi_{np_z} = -i\hbar \hat{L}_x \psi_{np_y} + i\hbar \hat{L}_y \psi_{np_x} \tag{7-122}$$

Finalmente, mediante (7-115) a (7-117), puede mostrarse que

$$\hat{L}_x \psi_{np_y} = i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-123}$$

y

$$\hat{L}_y \psi_{np_x} = -i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-124}$$

Así que, sustituyendo estas expresiones en (7-122), obtenemos

$$\hat{L}^2 \psi_{np_z} = 2\hbar^2 \psi_{np_z} \tag{7-125}$$

Y, como queríamos demostrar, ψ_{np_z} es función propia de $\hat{L}^2$, con eigenvalor $2\hbar$.

PROBLEMA 7.33 En forma similar al problema anterior, demuestre que la función ψ_{np_y} tiene el siguiente comportamiento frente a los operadores del momento angular orbital:

$$\hat{L}_x \psi_{np_y} = i\hbar \psi_{np_z} \tag{7-126}$$

$$\hat{L}_y \psi_{np_y} = 0 \tag{7-127}$$

$$\hat{L}_z \psi_{np_y} = -i\hbar \psi_{np_x} \tag{7-128}$$

$$\hat{L}^2 \psi_{np_y} = 2\hbar^2 \psi_{np_y} \tag{7-129}$$

Mediante el ejemplo 7.25 y el problema 7.33 hemos mostrado que las funciones de onda tipo p, construidas con armónicos esféricos *reales*, son

propias del operador $\hat{L}^2$, con valor propio $2\hbar$, pero no lo son excepto de una de sus componentes; ψ_{np_z} lo es de $\hat{L}_z$, ψ_{np_y} de $\hat{L}_y$ y ψ_{np_x} de $\hat{L}_x$. Como consecuencia, el vector de momento angular no está perfectamente determinado, pues solamente lo está su magnitud y una de sus componentes, permaneciendo dispersas las otras dos. En la figura 7.42 se representa esta situación.

Como se mencionó en la sección 7.3.4, los armónicos esféricos reales se obtienen combinando armónicos esféricos con diferentes valores de m [véanse Ecs. (7-86) y (7-87)], de tal forma que el significado físico de m no puede obtenerse empleando las funciones de onda reales. De estas ecuaciones podemos obtener la siguiente relación entre las funciones p_x, p_y y las funciones complejas p_{+1} y p_{-1}, construidas con armónicos esféricos complejos:

$$\psi_{np_{+1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{np_x} + i\psi_{np_y}) \tag{7-130}$$

$$\psi_{np_{-1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{np_x} - i\psi_{np_y}) \tag{7-131}$$

PROBLEMA 7.34 Demuestre que las funciones $\psi_{np_{+1}}$ y $\psi_{np_{-1}}$ son propias del operador $\hat{L}_z$, con los valores propios de $\hbar$ y $-\hbar$, respectivamente.

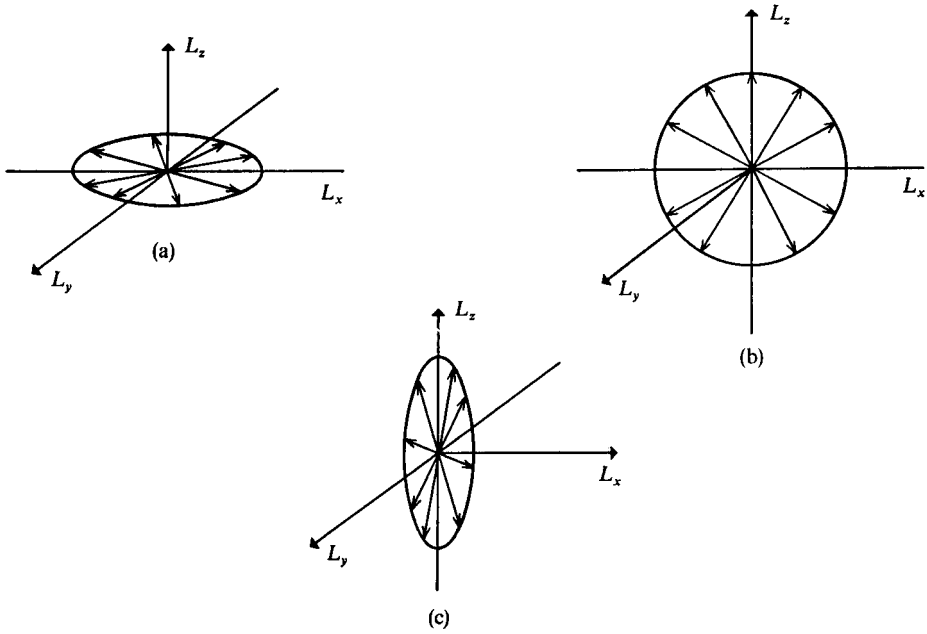


Figura 7.42 Posibles vectores de momento angular para un electrón en cualquiera de los orbitales (a) p_z, (b) p_y y (c) p_x. La magnitud de los vectores es $\sqrt{2}\hbar$ y su componente sobre un eje se anula.

Hasta aquí hemos tratado casos particulares, los de los orbitales tipo s y p. El resultado general, para cualquier orbital hidrogenoide, no es fácil de obtener. Para ello se aprovechan las propiedades de los armónicos esféricos complejos.

Cualquiera que sea el orbital (complejo) caracterizado por los números cuánticos n, l y m, resulta ser propio de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, satisfaciéndose las relaciones

$$\boxed{\hat{L}^2\psi_{n,l,m} = l(l+1)\hbar^2\psi_{n,l,m}} \tag{7-132}$$

$$\boxed{\hat{L}_z\psi_{n,l,m} = m\hbar\psi_{n,l,m}} \tag{7-133}$$

Cuando se empleen orbitales reales, sólo la primera relación será válida, como se mostró en el ejemplo 7.25 y en el problema 7.33 para los orbitales p.

Respecto a los operadores $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$, las funciones complejas no resultan ser propias, así que los valores de estas componentes resultan estar dispersos.

Resumiendo, los vectores de momento angular asociados a las funciones $\psi_{n,l,m}$ tienen perfectamente determinada su magnitud y su componente en z, estando relacionada la primera con l y la segunda con m:

$$\boxed{|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar} \tag{7-134}$$

$$\boxed{L_z = m\hbar} \tag{7-135}$$

En la figura 7.43 se muestran los posibles vectores de momento angular para los orbitales complejos tipo p.

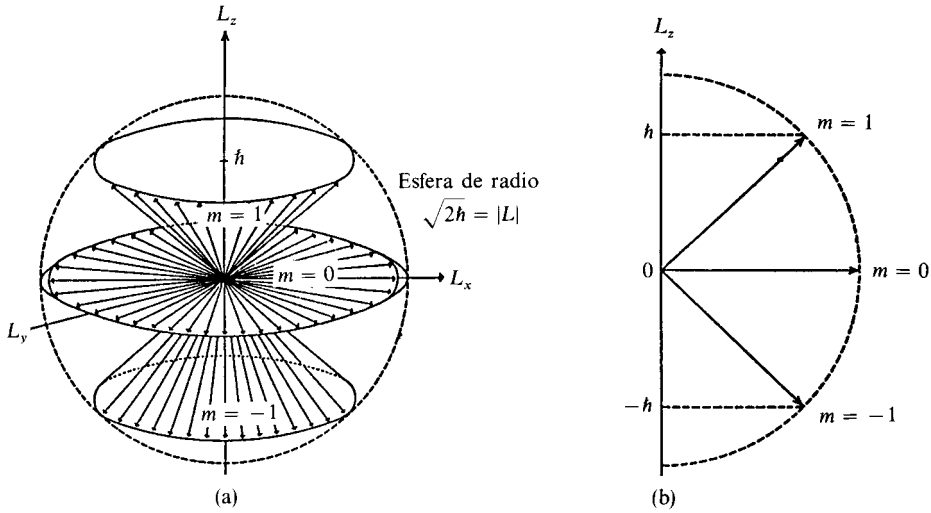


Figura 7.43 Para los orbitales p, $l = 1$, así que $|L| = \sqrt{2}\hbar$, y m toma valores de 1, 0 y -1, así que $L_z = \hbar$, 0 y $-\hbar$. En las tres superficies de (a), dos conos y un círculo, se encuentran los posibles vectores de momento angular que son congruentes con estas características. En (b) se presenta un diagrama simplificado que muestra cualquier hemiplano que contiene al eje L_z.

PROBLEMA 7.35 Cuando los operadores de momento angular (7-103) a (7-107) se expresan en coordenadas esféricas polares toman la forma:

$$\boxed{\hat{L}_x = i\hbar\left(\operatorname{sen}\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)} \tag{7-136}$$

$$\boxed{\hat{L}_y = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\operatorname{sen}\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)} \tag{7-137}$$

$$\boxed{\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}} \tag{7-138}$$

$$\boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)} \tag{7-139}$$

Como se ve, no afectan a la coordenada radial.

a) Aplicándolos sobre las funciones angulares tipo d del hidrógeno (Tabla 7.2), muestre que se satisfacen las relaciones (7-132) y (7-133) y que no son propias de $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$.

b) Verifique que el armónico esférico real $d_{x^2-y^2}$ de la tabla 7.8 no es propio de ninguna de las componentes del momento angular, pero sí lo es de $\hat{L}^2$.

Respuesta b) $\hat{L}_x d_{x^2-y^2} = -i\hbar d_{yz}$, $\hat{L}_y d_{x^2-y^2} = -i\hbar d_{xz}$, $\hat{L}_z d_{x^2-y^2} = -2i\hbar d_{xy}$, $\hat{L}^2 d_{x^2-y^2} = 6\hbar d_{x^2-y^2}$.

Concluyendo esta sección, resulta que las funciones orbitales complejas resultan más adecuadas que las reales para analizar problemas referentes a momentos angulares, ya que son propias de dos operadores comunes, $\hat{L}_z$ y $\hat{L}^2$, tomando el primero una forma sumamente simple en coordenadas esféricas polares [véase Ec. (7-138)]. Muy poco después de la presentación de la teoría de Schroedinger, la ecuación (7-134) mostró su validez en los análisis espectrales. Esto dio amplia solidez a la mecánica cuántica.

7.5.2 El momento angular del espín

Es un hecho que el espín no hace su aparición al resolver la ecuación de Schroedinger. Sin embargo, como mencionamos en la sección 5.1.3, su existencia era conocida.

De alguna forma, además del momento angular orbital, existía un momento angular intrínseco del electrón, que Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron a la rotación sobre su propio eje. Se sabía, además, que el momento angular del espín estaba cuantizado, pudiendo adquirir sólo dos orientaciones.

Fueron Pauli y Dirac quienes complementaron la teoría de Schroedinger para darle cabida, aunque artificial, al espín. Meses después, Dirac mismo habría de formalizar la teoría cuántico-relativista del electrón, en la que el espín se obtiene como resultado «natural». Retomaremos este tema en la última sección del capítulo.

Pauli propuso que el momento angular del espín tuviera propiedades similares al momento angular orbital. Se desconocían los operadores asociados

al espín, pero *se les dieron las mismas propiedades que muestran los del momento angular orbital,* con la condición de que sólo fueran posibles dos componentes en z, correspondientes a las dos orientaciones observadas para el espín. Así, por similitud con (7-134) y (7-135), se propuso la existencia de dos números cuánticos asociados al espín, a través de las relaciones:

— Magnitud del momento angular del espín:

$$\boxed{|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad \text{con } s = 1/2} \tag{7-140}$$

— Componente en z de $\vec{S}$:

$$\boxed{S_z = m_s\hbar, \quad \text{con } m_s = 1/2, \ -1/2} \tag{7-141}$$

Las componentes S_x y S_y del momento angular del espín serían inciertas, como lo son las del momento angular orbital. Los operadores del espín, aunque desconocidos, deberían poseer funciones propias, cuyos valores propios fueran los citados en (7-140) y (7-141). Si denominamos χ_+ y χ_- a estas funciones, tendrían la siguiente propiedad, por similitud con (7-132) y (7-133):

$$\boxed{\hat{S}^2\chi_\pm = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\chi_\pm} \tag{7-142}$$

$$\boxed{\hat{S}_z\chi_+ = \frac{1}{2}\hbar\chi_+} \tag{7-143}$$

$$\boxed{\hat{S}_z\chi_- = -\frac{1}{2}\hbar\chi_-} \tag{7-144}$$

En la figura 7.44 presentamos los posibles vectores de momento angular del espín.

Pauli propuso que la función de onda completa del hidrógeno se construyera multiplicando las soluciones de la ecuación de Schroedinger por una función del espín, ya sea χ_+ o χ_-:

$$\psi_{n,l,m,m_s} = \psi_{n,l,m}\begin{cases}\chi_+ \cdots & \text{si } m_s = 1/2 \\ \chi_- \cdots & \text{si } m_s = -1/2\end{cases} \tag{7-145}$$

Cada función del tipo (7-145) estaría caracterizada por cuatro números cuánticos. El electrón ocuparía alguno de estos estados cuánticos. Cada uno de ellos queda especificado con una cuarteta particular (n, l, m, m_s).

Para el estado basal del átomo de hidrógeno existen dos posibles estados cuánticos, o microestados, dependiendo del espín que tenga el electrón:

$\uparrow 1s$ $n = 1, l = 0, m = 0$ $m_s = 1/2$	$\downarrow 1s$ $n = 1, l = 0, m = 0$ $m_s = -1/2$

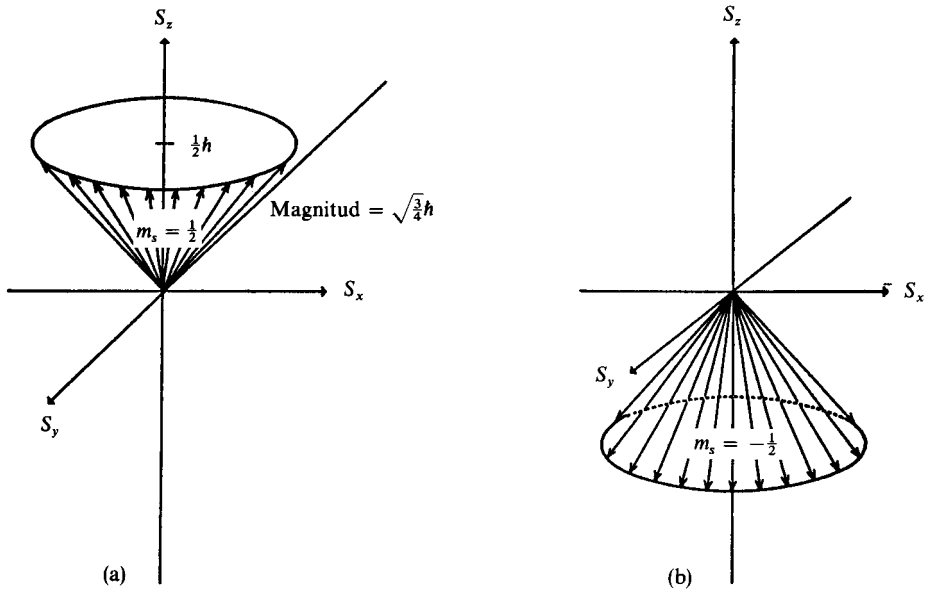


Figura 7.44 La magnitud del momento angular del espín es siempre $|S| = \sqrt{3/4}\hbar$, pero su componente en z puede valer: (a) $1/2\hbar$ o (b) $-1/2\hbar$. Las componentes en x e y están dispersas, y su valor esperado es cero.

Estos estados acostumbran agruparse en lo que se conoce como un *término atómico*. Como $l = 0$ en ambos, el término se denomina **S**, y como existen dos posibilidades para el espín, se le denota como «doblete **S**», ^{2}**S**.

Cuando el electrón ocupa un estado con $n = 2$, entonces cuenta con dos posibles microestados si se encuentra en el orbital $2s$ y con seis si está en el $2p$, ya que, en este último, m puede tomar tres diferentes valores y m_s dos. Estos dos términos se denominan ^{2}**S** y ^{2}**P**, respectivamente.

Similarmente, para la capa con $n = 3$, tendremos los términos ^{2}**S**, ^{2}**P** y ^{2}**D**, dependiendo si el electrón ocupa los orbitales $3s$, $3p$ o $3d$. El número de estados cuánticos en cada término (degeneración del término) es de dos, seis y diez, respectivamente.

En lo desarrollado hasta aquí, la energía del electrón depende sólo del número cuántico principal del orbital que ocupa; así que podemos presentar el diagrama energético de la figura 7.45.

Las transiciones electrónicas de un término con alta energía a otro de baja son posibles sólo si se satisfacen las siguientes reglas de selección:

$$\Delta l = \pm 1$$
$$\Delta m = 0, \pm 1$$

La serie de Lyman para el hidrógeno corresponde a las transiciones desde los diferentes términos ^{2}**P** al estado basal (primer término ^{2}**S**). Similarmente, la serie

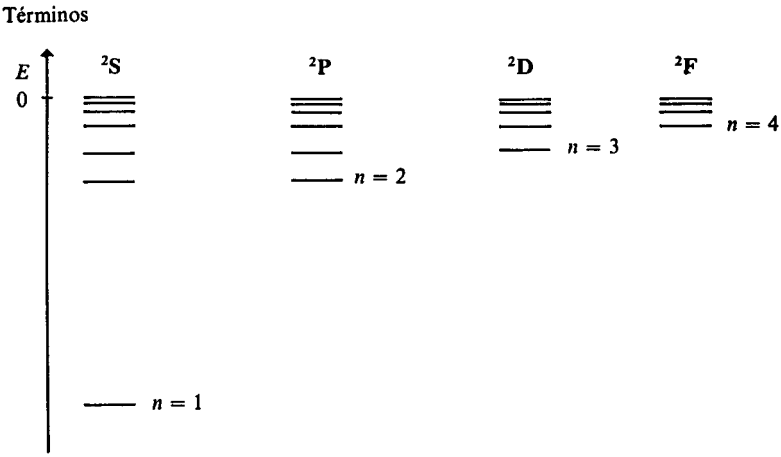


Figura 7.45 Diagrama energético de términos para el hidrógeno. Las transiciones $^2\mathbf{P} \rightarrow {}^2\mathbf{S}$, $^2\mathbf{D} \rightarrow {}^2\mathbf{P}$ y $^2\mathbf{F} \rightarrow {}^2\mathbf{D}$ son factibles, pues $\Delta l = 1$. También ocurren, aunque con menor intensidad, las transiciones $^2\mathbf{S} \rightarrow {}^2\mathbf{P}$, $^2\mathbf{P} \rightarrow {}^2\mathbf{D}$ y $^2\mathbf{D} \rightarrow {}^2\mathbf{F}$, donde $\Delta l = -1$. (Este diagrama es equivalente al de la Fig. 7.8.)

de Balmer se produce por las transiciones desde los términos $^2\mathbf{S}$ o $^2\mathbf{D}$ al primer término $^2\mathbf{P}$. En las siguientes secciones analizaremos cómo nuevos desdoblamientos energéticos permiten explicar la existencia de líneas dobles en los espectros, así como el efecto anormal de Zeeman.

7.5.3 Acoplamiento espín-orbital y momento angular total del electrón

Hemos discutido, en la sección 5.1.3, cómo con la aparición del espín electrónico, en 1925, pudo interpretarse la existencia de dobletes en las líneas espectrales de algunos átomos, como el del hidrógeno. Aquí profundizaremos un poco más sobre este tema.

De acuerdo con lo tratado en la sección 5.1.2, la mecánica clásica prevé que toda carga eléctrica sometida a un momento angular adquiere un momento magnético, de dirección opuesta. La presencia de dos momentos angulares para el electrón, uno orbital y otro del espín, sugiere entonces la existencia de dos momentos magnéticos. El momento magnético orbital [Ec. (5-22)] viene dado por

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_l \vec{L} \tag{7-146}$$

donde g_l toma el valor clásico de uno. Por otra parte, el momento angular del espín genera un momento magnético no clásico, con un factor $g_s = 2$ [Ec. (5-24)]:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_s \vec{S} \tag{7-147}$$

En estas dos últimas ecuaciones, μ_B es el valor del magnetón de Bohr (5-16):

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{7-148}$$

Como si fueran dos imanes, estos dos momentos magnéticos interactúan. La energía de interacción magnética es mucho más débil que la electrostática entre protón y electrón, y toma un valor proporcional al producto punto de los vectores $\vec{\mu}_l$ y $\vec{\mu}_s$.

Aunque no la derivaremos aquí, la expresión para esta energía es

$$E_{LS} = \frac{Ze^2\kappa}{2m_e^2c^2}\frac{\vec{L}\cdot\vec{S}}{r^3} \tag{7-149}$$

Así, cuando los vectores $\vec{L}$ y $\vec{S}$ apuntan en la misma dirección, $\vec{L}\cdot\vec{S}$ es positivo, mientras que si lo hacen en direcciones opuestas, la energía de interacción es negativa. El estado con mayor estabilidad (menor energía) es este último. Esta energía de interacción espín-orbital modifica en diferente forma la energía electrónica, dependiendo del orbital que el electrón ocupa. Para un orbital *s*, $L = 0$; así que (7-149) vale cero. Por tanto, en la figura 7.45 los términos $^2\mathbf{S}$ no se modifican. Sin embargo, para orbitales *p*, *d*, *f*, etc., la energía de interacción no se anula, y toma los dos valores mencionados, dependiendo de las orientaciones relativas de $\vec{L}$ y $\vec{S}$. Como consecuencia, cada uno de los términos $^2\mathbf{P}$, $^2\mathbf{D}$, $^2\mathbf{F}$ de la figura 7.45 se parte en dos; algunos orbitales aumentan en energía y otros disminuyen. Como consecuencia, cada línea espectral se parte en dos.

Antes de entrar al detalle espectral, como la discusión líneas arriba ha sido puramente cualitativa, conviene enfatizar que si desea incluirse la interacción espín-orbital, el modelo de átomo de hidrógeno manejado hasta aquí debe ser modificado.

En mecánica cuántica el objeto modelo está representado por el operador hamiltoniano. Así, ya conocemos que la ecuación de Schroedinger (7-18) para el átomo de hidrógeno no contiene ningún efecto del espín. Es más, éste ni siquiera aparece en la solución. Sabiendo de la existencia real de la interacción magnética espín-orbital (7-149), lo que procede es incluirla en el hamiltoniano electrónico de (7-18), reemplazando los vectores $\vec{L}$ y $\vec{S}$ por sus correspondientes operadores. De esta manera, el hamiltoniano de un modelo «mejorado» para el átomo de hidrógeno es

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{\kappa Ze^2}{r} + \frac{\kappa Ze^2}{2m_e^2c^2r^3}\,\hat{L}\cdot\hat{S} \tag{7-150}$$

Las funciones de onda de este nuevo modelo de átomo deben obtenerse resolviendo la ecuación de Schroedinger con el hamiltoniano (7-150). Cuando ello se hace, se obtienen soluciones diferentes a las que hemos venido discutiendo hasta ahora. Las funciones (7-145), caracterizadas por los números cuánticos *n*, *l*, *m* y m_s, ya no son propias del nuevo hamiltoniano que incluye la

interacción espín-orbital. En su lugar aparece un nuevo conjunto de funciones de onda que dependen de n, l y de un nuevo par de números cuánticos: j y m_j. Por tanto, en la nueva ecuación de Schroedinger podemos etiquetar las soluciones de la siguiente forma:

$$\hat{H}'\psi_{n,l,j,m_j} = E'\psi_{n,l,j,m_j} \tag{7-151}$$

Estas nuevas funciones de onda ya no resultan ser propias de los operadores $\hat{L}_z$ y $\hat{S}_z$, y ésa es la razón de que no aparezcan los números cuánticos m y m_s. En su lugar surgen dos nuevos números relacionados con el momento angular total del electrón, que se define como la suma de los momentos angulares orbital y del espín. Los operadores del momento angular total se definen como sigue:

$$\hat{J}_x = \hat{L}_x + \hat{S}_x \tag{7-152}$$

$$\hat{J}_y = \hat{L}_y + \hat{S}_y \tag{7-153}$$

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z \tag{7-154}$$

y

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \tag{7-155}$$

Las funciones ψ_{n,l,j,m_j} son propias de los últimos dos operadores, satisfaciéndose las siguientes ecuaciones de valor propio:

$$\hat{J}^2\psi_{n,l,j,m_j} = j(j+1)\hbar^2\psi_{n,l,j,m_j} \tag{7-156}$$

$$\hat{J}_z\psi_{n,l,j,m_j} = m_j\hbar\psi_{n,l,j,m_j} \tag{7-157}$$

Los posibles valores de los nuevos números cuánticos son ahora

$$\boxed{j = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots} \tag{7-158}$$

$$\boxed{m_j = -j, -j+1, \ldots, +j} \tag{7-159}$$

existiendo, además, una relación entre j, l y s:

$$j = l \pm s > 0 \tag{7-160}$$

De (7-156) y (7-157), la magnitud del momento angular total y su componente sobre el eje z están perfectamente determinadas, aunque no sus restantes componentes, esto es,

$$|J| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \tag{7-161}$$

$$\boxed{J_z = m_j\hbar} \tag{7-162}$$

Por otra parte, el momento angular orbital y el del espín conservan una magnitud fija, dada por (7-134) y (7-140), pero precesan alrededor de su resultante, el momento angular total. Ello se muestra en la figura 7.46.

En la tabla 7.13 se muestran los posibles valores de j de acuerdo con la restricción (7-160). Vemos que, excepto para los orbitales s, j toma dos diferentes valores para cada valor de l.

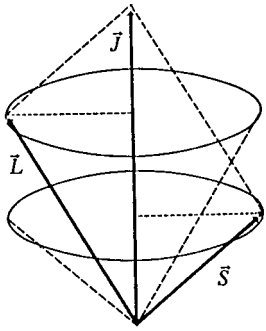


Figura 7.46 Cuando se toma en cuenta la interacción espín-órbita, los vectores de momento angular orbital y del espín «precesan» alrededor del momento angular total, $\vec{J}$, como ocurre con un trompo (o giróscopo) alrededor de la dirección de la fuerza de gravedad.

l	ORBITAL	j	NUM. DE POSIBLES VALORES DE m_j $(2j + 1)$
0	s	1/2	2
1	p	1/2 3/2	2 4
2	d	3/2 5/2	4 6
3	f	5/2 7/2	6 8

Tabla 7.13 Valores del número cuántico del momento angular total, j, dependiendo de l y número de posibles componentes en z, de acuerdo con los valores de m_j en (7-159).

La energía E' de la ecuación de Schroedinger (7-151) puede obtenerse aproximadamente mediante un procedimiento llamado «teoría de perturbaciones», que arroja el siguiente resultado:

$$E'_{n,l,j} = |E_n| \left\{ -1 + \frac{Z^2\alpha^2}{2nl(l + 1/2)(l + 1)} [\pm(l + 1/2) - 1/2] \right\} \qquad \textbf{(7-163)}$$

donde E_n es la energía del electrón en ausencia de interacción espín-orbital [Ec. (7-41)] y los signos + y − se aplican según sea el valor de j en (7-160). $\alpha = 1/137.04$ es la constante de estructura fina de la fórmula (3-100).

Ejemplo 7.26 Analice cómo afecta la interacción espín-orbital a los estados $2s$ y $2p$, empleando (7-163).

Solución Para un electrón s, con $l = 0$, sólo el signo + es aplicable en (7-160) para que j sea positiva. Entonces, la expresión entre corchetes en (7-163) vale l; así que la energía electrónica es la misma para un orbital s, ya sea que se incluya o no el acoplamiento espín-órbita.

Así, el término ^{2}S, que ahora denominaremos $^2S_{1/2}$ usando j como subíndice, no es afectado por la interacción incluida.

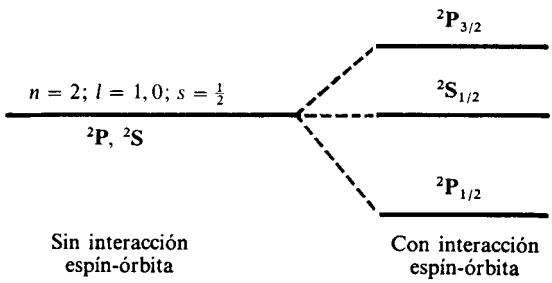


Figura 7.47 Desdoblamiento de los términos con $n = 2$ producido por el acoplamiento espín-órbita.

Por otra parte, para un electrón p, j puede puede tomar dos valores:

$j = 3/2$ usando el signo + en (7-160) y

$j = 1/2$ con el signo −

Por tanto, cuatro de los estados $2p$ (aquellos con $j = 3/2$, para los que existen cuatro posibles $m_j = -3/2, -1/2, 1/2$ y $3/2$) aumentan su energía en

$$\Delta E_{^2P_{3/2}} = \frac{|E_2|\alpha^2}{12}$$

mientras que los otros dos ($j = 1/2$ y $m_j = -1/2, 1/2$) la disminuyen en

$$\Delta E_{^2P_{1/2}} = -\frac{|E_2|\alpha^2}{6}$$

Entonces, el término $^2\mathbf{P}$ con seis estados se desdobla en presencia del efecto espín-órbita, como se muestra en la figura 7.47.

PROBLEMA 7.36 Analice cuál es la magnitud del desdoblamiento espín-orbital para los otros términos de la figura 7.45.

Respuesta La separación entre los estados con $j = l + 1/2$ y $j = l - 1/2$ disminuye conforme n y l crecen.

PROBLEMA 7.37 A partir de mediciones espectroscópicas, se sabe que la separación entre los términos $^2\mathbf{P}_{1/2}$ y $^2\mathbf{P}_{3/2}$ en el hidrógeno es de 0.365 cm^{-1}. ¿Está de acuerdo este dato experimental con lo obtenido en el ejemplo 7.26?

Respuesta Sí, la teoría predice exactamente la medición.

A consecuencia del desdoblamiento en dobletes, este nuevo modelo predice que cada línea espectral, producto de una transición en la figura 7.45, puede poseer una estructura fina compleja. Por ejemplo, las líneas de la serie de Lyman serían dobletes, como se muestra en la figura 7.48. Para la serie de Balmer, las líneas mostrarían una forma más complicada. Por ejemplo, para la línea H_α, producto de la transición $n = 3$ a $n = 2$, aparecerían ahora líneas para las transiciones entre los términos con $n = 3$ ($^2\mathbf{S}_{1/2}$, $^2\mathbf{P}_{1/2}$, $^2\mathbf{P}_{3/2}$, $^2\mathbf{D}_{3/2}$ y

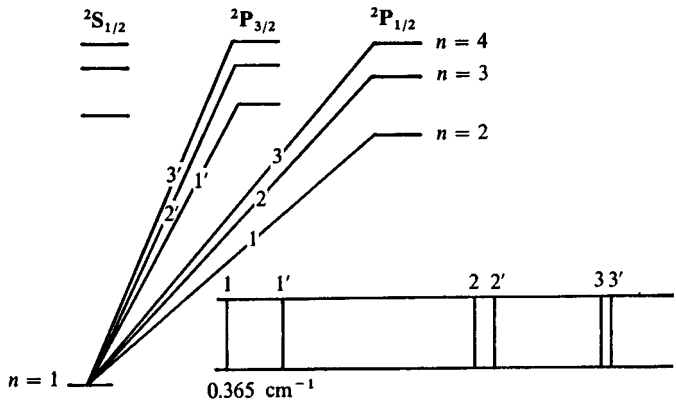


Figura 7.48 Dobletes de la serie de Lyman debidos al desdoblamiento de los términos $^2\mathbf{P}$, en cada nivel con n dado.

$^2\mathbf{D}_{5/2}$) y con $n = 2$ ($^2\mathbf{S}_{1/2}$, $^2\mathbf{P}_{1/2}$ y $^2\mathbf{P}_{3/2}$), siempre que se cumplan las reglas de selección:

$$\Delta l = \pm 1$$
$$\Delta j = 0, \pm 1$$

lo que da un total de siete líneas. Entre ellas, por ser las más intensas, dominan las correspondientes a las transiciones $^2\mathbf{D}_{5/2} \rightarrow {}^2\mathbf{P}_{3/2}$ y $^2\mathbf{P}_{3/2} \rightarrow {}^2\mathbf{S}_{1/2}$, por lo que la línea H_α aparenta ser un doblete. Sin embargo, con espectrómetros de alta precisión se logra visualizar la aparición de deformaciones en el doblete debido a la presencia de las otras cinco transiciones.

Podemos concluir que la existencia de la interacción espín-órbita es, cuantitativamente, de poca importancia en el átomo de hidrógeno. Puede decirse que sólo resulta de interés para los espectroscopistas. Sin embargo, dicho efecto también se encuentra presente en los demás átomos y, como podemos ver en (7-163), sus efectos energéticos dependen de la cuarta potencia del número atómico[9], por lo que se hace indispensable considerarla para átomos más pesados, de lo que nos ocuparemos en el siguiente capítulo. Por el momento, presentaremos la explicación inequívoca que la mecánica cuántica da del efecto anormal de Zeeman en el hidrógeno.

7.5.4 El efecto anormal de Zeeman

En la sección 5.1.2 ya presentamos en qué consiste el efecto anormal de Zeeman (véase Fig. 5.2) y discutimos que el modelo de Bohr-Sommerfeld sólo podía predecir la existencia de tripletes normales cuando un átomo emitía radiación

[9] Existe un Z^2 en la energía E_n.

sometido a la acción de un campo magnético (véanse Figs. 5.8 y 5.9). Aquí desarrollaremos la forma cómo la mecánica cuántica es capaz de dar explicación y cuantificar los desdoblamientos anormales, lo que le valió el reconocimiento inmediato de la comunidad científica. Así, el complicado aparato teórico de la mecánica cuántica prosiguió respondiendo dudas estancadas durante decenas de años.

Los dobletes espectrales del hidrógeno sufren un desdoblamiento similar al del sodio de la figura 5.2 en cuanto se aplica un campo magnético: el primer elemento del doblete se parte en cuatro líneas, y el segundo, en seis. En realidad, esta estructura anormal es sumamente difícil de observar en el hidrógeno salvo en un aparato de mucha precisión.

Para determinar la magnitud de la separación entre los niveles en el efecto Zeeman es necesario, antes que nada, obtener el momento magnético total del átomo. Sabemos que éste debe ser un vector que apunte en dirección opuesta al momento angular total del átomo, $\vec{J}$. Por similitud con los momentos magnéticos orbital y del espín, dados en las fórmulas (7-146) y (7-147), la expresión que relaciona a $\vec{\mu}_j$, el momento magnético total, con $\vec{J}$, el momento angular total, debe ser

$$\boxed{\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j \vec{J}} \qquad \textbf{(7-164)}$$

Sin embargo, el valor de la constante giromagnética g_j es desconocido, pues no tiene por qué ser uno, como g_l, o dos, como g_s.

El hecho de que los momentos magnéticos angular y del espín tengan diferentes constantes giromagnéticas tiene una consecuencia curiosa, que se hace ver en la figura 7.49.

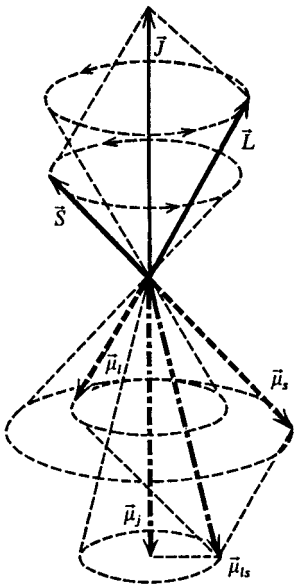


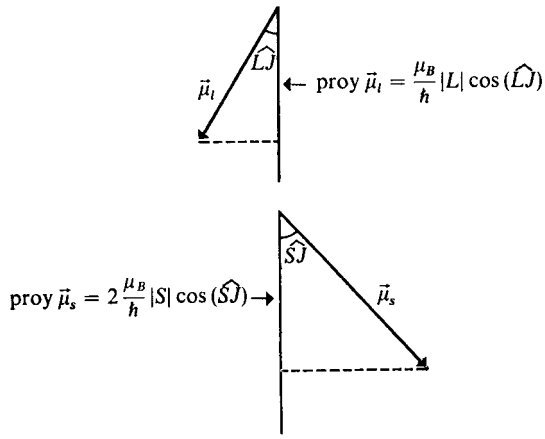
Figura 7.49 Diagrama de vectores que muestra los momentos angulares y magnéticos en el átomo de hidrógeno.

Aunque la resultante de $\vec{L}$ y $\vec{S}$ es el momento angular total, $\vec{J}$, cuando se suman $\vec{\mu}_l$ y $\vec{\mu}_s$ se obtiene el vector $\vec{\mu}_{ls}$, que no resulta colineal con $\vec{J}$; así que no puede tratarse del momento magnético total, $\vec{\mu}_j$. Lo cierto es que $\vec{\mu}_{ls}$ precesa alrededor de $\vec{\mu}_j$ y que la magnitud de este último puede obtenerse al proyectar $\vec{\mu}_{ls}$ sobre la dirección de $\vec{\mu}_j$. Al realizarse esta proyección puede demostrarse que la constante giromagnética g_j toma el valor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{7-165}$$

Ejemplo 7.27 Muestre que la proyección de $\vec{\mu}_{ls}$ en la dirección de $\vec{\mu}_j$ es $|\mu_j| = \frac{\mu_B}{\hbar} g_j |J|$, donde g_j viene dada por (7-165).

Solución Obtendremos la proyección de $\vec{\mu}_{ls}$ sumando las proyecciones de $\vec{\mu}_l$ y $\vec{\mu}_s$ por separado. De la figura 7.49 es claro que es idéntico el ángulo que forman $\vec{\mu}_l$ y $\vec{\mu}_j$ y aquél entre $\vec{L}$ y $\vec{J}$. Así, las proyecciones de $\vec{\mu}_l$ y $\vec{\mu}_s$ en la dirección de $\vec{J}$ pueden expresarse en función del ángulo entre los vectores de momento angular, como se representa a continuación:



$$|\mu_j| = \text{proy}\,\vec{\mu}_l + \text{proy}\,\vec{\mu}_s = \frac{\mu_B}{\hbar}\left[|L|\cos(\widehat{LJ}) + 2|S|\cos(\widehat{SJ})\right]$$

Por otra parte, aplicando la ley de los cosenos al triángulo formado por $\vec{L}$, $\vec{S}$ y $\vec{J}$, obtenemos

$$|S|^2 = |L|^2 + |J|^2 - 2|L||J|\cos(\widehat{LJ})$$

y

$$|L|^2 = |S|^2 + |J|^2 - 2|S||J|\cos(\widehat{SJ})$$

Despejando $|L|\cos(\widehat{LJ})$ y $|S|\cos(\widehat{SJ})$ y sustituyendo en $|\mu_j|$, obtenemos

$$|\mu_j| = \frac{\mu_B}{\hbar}\left[\frac{3|J|^2 + |S|^2 - |L|^2}{2|J|}\right]$$

Finalmente, multiplicando y dividiendo por $|J|$, se obtiene:

$$|\mu_j| = \frac{\mu_B}{\hbar}\left[1 + \frac{|J|^2 + |S|^2 - |L|^2}{2|J|^2}\right]|J|$$

Lo que deseaba demostrarse se alcanza al sustituir las magnitudes de $\vec{J}$, $\vec{L}$ y $\vec{S}$ por las ecuaciones (7-134), (7-140) y (7-161).

Una vez obtenido el momento magnético total, procede calcular cómo son afectados los diferentes estados cuando se aplica un campo magnético, $\vec{B}$. La energía de interacción está dada por la fórmula (5.13), pero, como por convención se elige la dirección del campo hacia el eje z, se simplifica a (5.14):

$$\Delta E = -\mu_z|B| \tag{7-166}$$

La componente en z del momento magnético total (7-164) es

$$\mu_{jz} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j J_z \tag{7-167}$$

Sustituyendo (7-162) en (7-167) y ésta, a su vez, en (7-166), obtenemos la expresión final para el desdoblamiento Zeeman anormal:

$$\Delta E = +\mu_B g_j m_j |B| \tag{7-168}$$

Vemos que un término, con un cierto valor de j, se desdoblaría en $2j + 1$ estados correspondientes, cada uno, a una m_j. Lo que resulta fundamental es que el valor de g_j es diferente para cada término, pues a éstos los caracterizan los números n, l, j, de los que depende g_j. Por ejemplo, para términos con $j = l + 1/2$,

$$g_{j=l+1/2} = 1 + \frac{1}{2l + 1} \tag{7-169}$$

mientras que

$$g_{j=l-1/2} = 1 - \frac{1}{2l + 1} \tag{7-170}$$

Así, dependiendo de j, el desdoblamiento (7-168) toma la forma

$$\Delta E = \mu_B m_j |B|\left(1 \pm \frac{1}{2l + 1}\right) \tag{7-171}$$

En la figura 7.50 presentamos un diagrama general para el desdoblamiento anormal de Zeeman de un término con cierto valor de l.

En el caso específico del átomo de hidrógeno, analizaremos qué sucede con la primera transición de la serie de Lyman, la cual ocurre del primer ^{2}**P** al estado basal, ^{2}**S**.

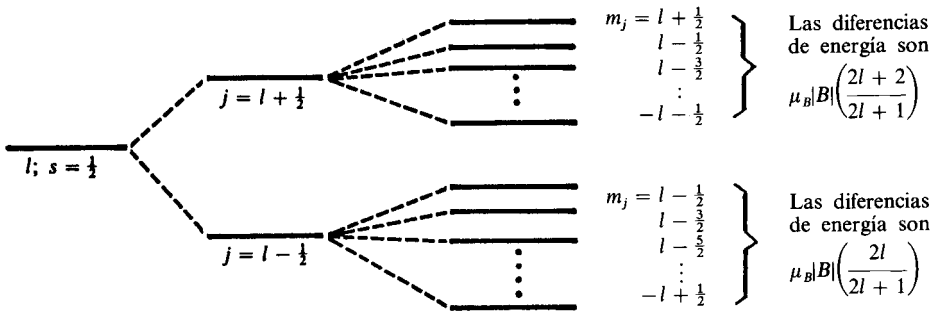


Figura 7.50 Desdoblamiento anormal de Zeeman. A la izquierda tenemos un término atómico en ausencia de acoplamiento espín-orbital. Este se desdobla en dos en virtud del acoplamiento. Ante un campo magnético débil, éstos sufren $2j + 1$ desdoblamientos de Zeeman, con diferentes espaciamientos cada uno.

Para éste, por (7-169),

$$^2\mathbf{S}_{1/2}:\ g_j = 2$$

Así que, empleando (7-168), obtenemos los desdoblamientos de la figura 7.51.

Por otra parte, para el primer término excitado, el $^2\mathbf{P}_{1/2}$, (7-69) indica que

$$^2\mathbf{P}_{1/2}:\ g_j = 2/3$$

y mediante (7-168) podemos diagramar el desdoblamiento de la figura 7.52.

Finalmente, para el $^2\mathbf{P}_{3/2}$, con (7-169),

$$^2\mathbf{P}_{3/2}:\ g_j = \frac{4}{3}$$

por lo que el desdoblamiento entre niveles resulta el doble del anterior, lo que se esquematiza en la figura 7.53.

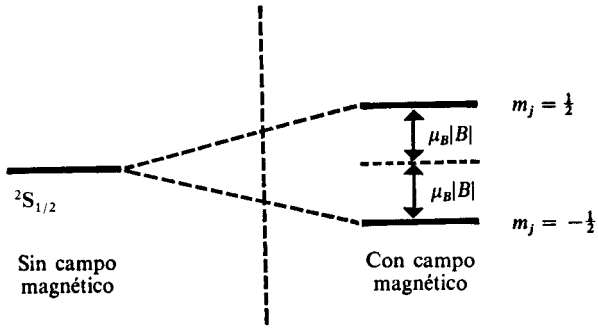


Figura 7.51 Desdoblamiento Zeeman para el estado basal del hidrógeno.

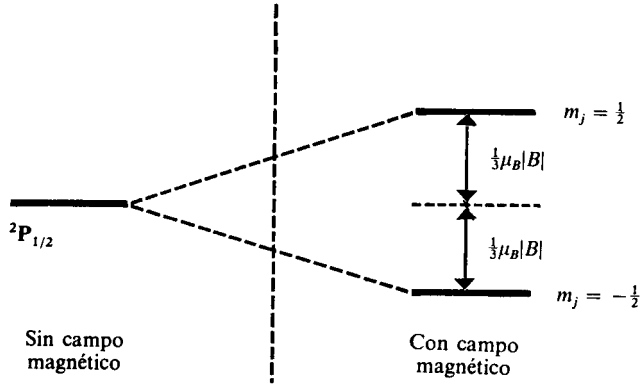


Figura 7.52 Desdoblamiento Zeeman para un $^2\mathbf{P}_{1/2}$.

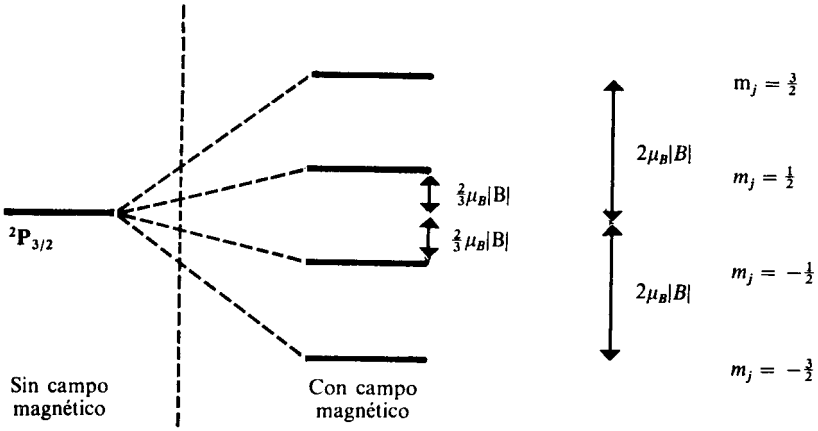


Figura 7.53 Desdoblamiento Zeeman para un $^2\mathbf{P}_{3/2}$.

Agrupando la información obtenida en las figuras 7.51 a 7.53, y tomando en cuenta que solamente son permitidas las transiciones que satisfacen la

$$\Delta m_j = 0, \pm 1, \tag{7-172}$$

podemos construir el diagrama completo para la primera línea de la serie de Lyman (véase Fig. 7.54). En principio, si no existiera la interacción espín-orbital, se obtendría una única línea (A) en el espectro. Sin embargo, como analizamos en la sección anterior, se presenta el doblete (B)(C). Finalmente, un campo magnético, al provocar un desdoblamiento en el término $^2\mathbf{P}_{3/2}$ del doble de magnitud que el del $^2\mathbf{P}_{1/2}$, provoca que la primera línea del doblete se parta en cuatro, y la segunda, en seis.

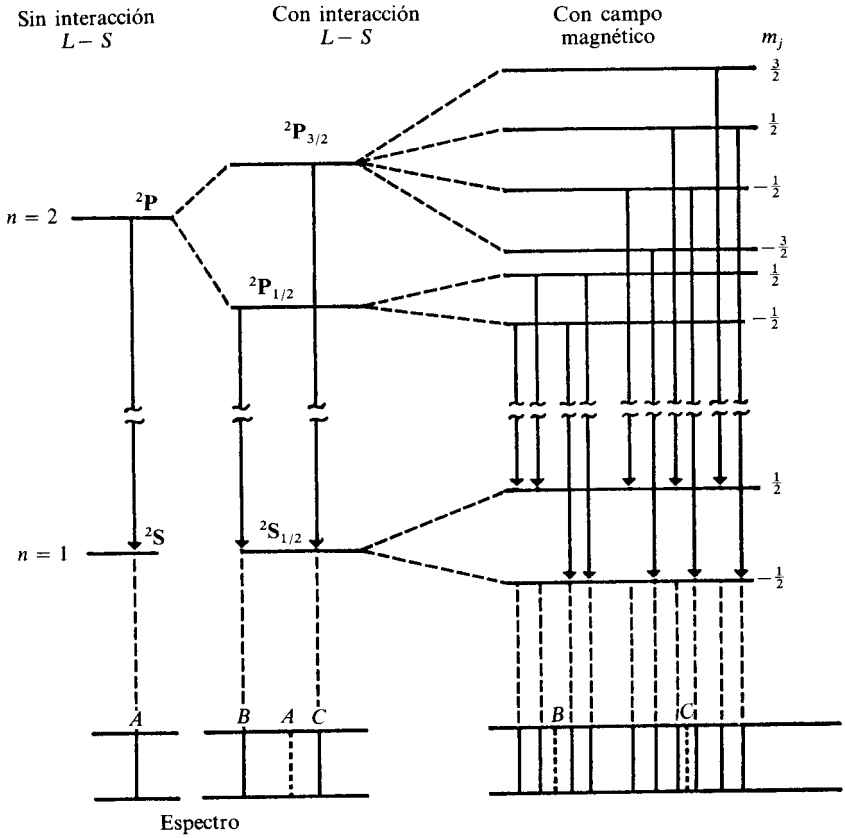


Figura 7.54 Explicación del efecto anormal de Zeeman para la primera línea de la serie de Lyman en el hidrógeno. Certifique que cada una de las diez transiciones del lado derecho del diagrama tiene diferente magnitud.

En la figura 7.55 ejemplificamos el hecho de que si el desdoblamiento Zeeman tuviera la misma magnitud sobre ambos elementos del $^2\mathbf{P}$ y sobre el $^2\mathbf{S}$, entonces sólo aparecería un triplete normal para cada línea del doblete.

PROBLEMA 7.38 Fundamentalmente, la línea H_α (primera de la serie de Balmer) consiste en un doblete debido a las transiciones

$$^2\mathbf{D}_{5/2}(n = 3) \rightarrow {}^2\mathbf{P}_{3/2}(n = 2) \quad \text{y} \quad {}^2\mathbf{P}_{3/2}(n = 3) \rightarrow {}^2\mathbf{S}_{1/2}(n = 2)$$

Elabore un diagrama como el de la figura 7.54 para obtener en cuántos elementos se desdobla cada una de estas líneas ante un campo magnético débil.

Finalizamos esta sección con una pregunta: ¿podemos pedir más a la mecánica cuántica? ¿No es suficiente predecir el desdoblamiento correcto de las líneas del espectro frente a un campo y reproducirlo cuantitativamente?

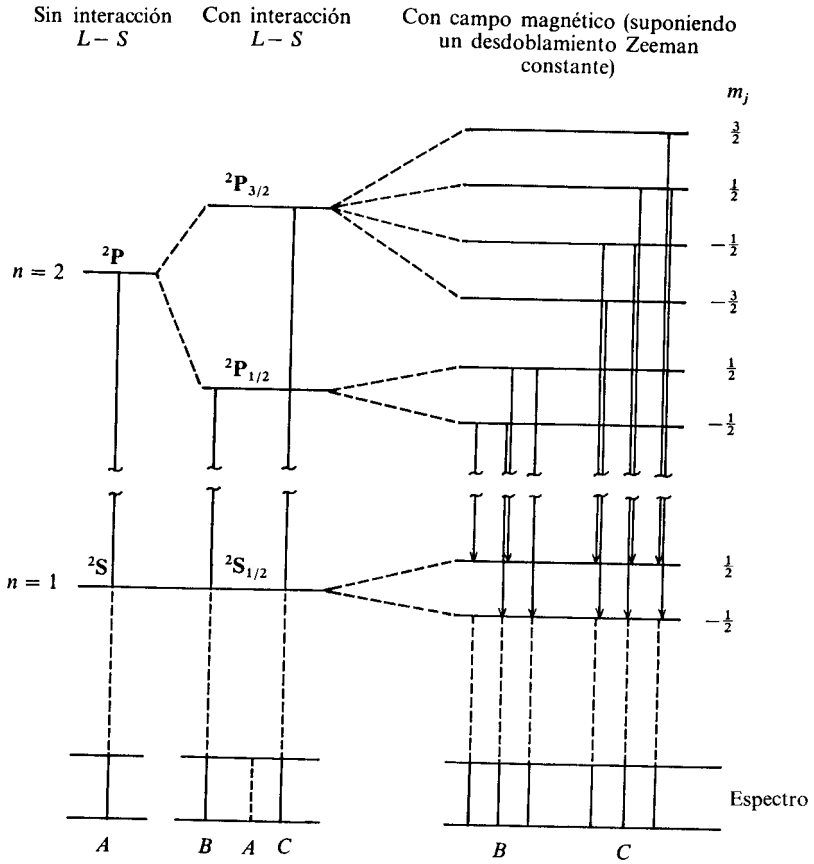


Figura 7.55 Si el desdoblamiento Zeeman en cada término fuese el mismo, sólo aparecería un triplete normal para cada línea del espectro. A esto se debe que el efecto Zeeman sea producto de la existencia del momento magnético del espín con el factor, no clásico, $g_s = 2$.

La respuesta es obvia. Los desdoblamientos Zeeman resultan ser del orden de las centésimas de cm^{-1}, en números de onda. Si recordamos que la energía del hidrógeno en su estado basal es, precisamente, la constante de Rydberg, que es del orden de los 100 000 cm^{-1}, será claro que la mecánica cuántica está prediciendo correctamente energías de interacción ¡diez millones de veces menores que la energía del hidrógeno! Y eso no es todo, puesto que actualmente se ha ido mucho más lejos.

Tenemos ante nosotros una teoría que, aunque abstracta y sujeta a interpretación, es predictiva del comportamiento real de los sistemas. Y es eso lo que marca su validez.

7.5.5 Aproximaciones sucesivas a la realidad

La mecánica cuántica permite ir mejorando el modelo teórico para aproximarse, cada vez más, al comportamiento real de los sistemas. Basta seguir incluyendo en el hamiltoniano otras interacciones energéticas conocidas para predecir fenómenos que son, aparentemente, inexplicables. El acoplamiento espín-órbita o el desdoblamiento Zeeman son ejemplos de ello.

Desde 1926, Schroedinger intentó incluir en el hamiltoniano efectos relativistas, pero se topó con un problema. La energía relativista obtenida por Einstein contiene a p^2 dentro de una raíz cuadrada junto a otro término. Al sustituir p por su operador mecánico cuántico, Schroedinger no encontró cómo deshacerse de la raíz de un operador diferencial[10] y se contentó con dar a luz una teoría no relativista, como la que hemos presentado a lo largo de este capítulo. Fue Dirac, dos años más tarde, quien halló la salida a este problema y encontró una ecuación cuántico-relativista para el electrón.

La ecuación de Dirac es mucho más compleja que la de Schroedinger, por lo que no la presentamos aquí. Pero es tan adecuada, que, al resolverla para el átomo de hidrógeno, se obtienen automáticamente los números cuánticos del momento angular total del electrón (j y m_j), aparece el espín electrónico, la interacción espín-orbital y correcciones relativistas a la energía cinética del electrón. Por si fuera poco, además de obtenerse funciones de onda y energías para el electrón, aparecen otras soluciones para una partícula con la misma masa que éste, pero con carga positiva. Años más tarde, esta partícula, el positrón, fue hallada experimentalmente, confirmándose la abrumadora validez de la teoría de Dirac.

A continuación citaremos algunos de los hechos sobresalientes que surgen al resolver la ecuación de Dirac para el hidrógeno.

1) Energía de los términos espectroscópicos

La figura 7.47 es incorrecta, según la teoría de Dirac. En la figura 7.56 se encuentra el resultado de ésta. Todos los términos disminuyen en energía, pero el $^2\mathbf{S}_{1/2}$ adquiere la misma que el $^2\mathbf{P}_{1/2}$.

Como puede verse en la figura 7.56, la energía de los orbitales depende solamente de los números cuánticos n y j. Su expresión es

$$E_{n,j}^{\text{rel}} = E_n\left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right] \tag{7-173}$$

donde $\alpha = 0.00729735$.

[10] Al elevar al cuadrado la energía relativista y hacer la sustitución de operadores se alcanza una ecuación que sólo sirve para partículas con espín cero (fotones) conocida como de Klein-Gordon.

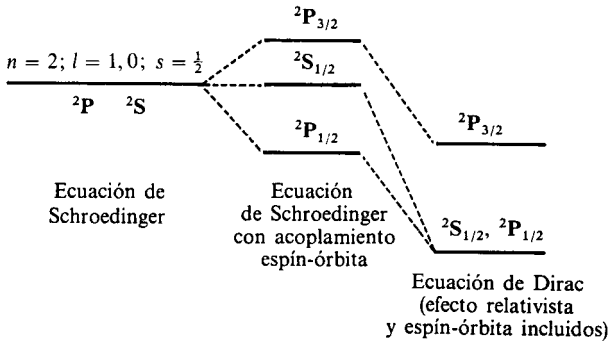


Figura 7.56 En la teoría de Dirac, la existencia de una corrección relativista a la energía cinética lleva a los estados tipo S a menores energías. Siendo los orbitales *s* los más penetrantes, su cercanía al núcleo acerca al electrón a la velocidad de la luz, donde las correcciones relativistas son esenciales.

Curiosamente, esta ecuación es idéntica a la obtenida por Sommerfeld en 1916 [Ec. (3-99)] siempre que $k = j + 1/2$. El hecho de que la fórmula de Sommerfeld, obtenida sólo por consideraciones relativistas, dé el mismo resultado que la teoría de Dirac, donde espín y relatividad se toman en cuenta, es un magnífico ejemplo de cómo dos suposiciones incorrectas pueden cancelarse para desembocar en un resultado correcto.

La separación entre los dos ^{2}**P** se conserva en la teoría de Dirac; así que basta considerar el acoplamiento espín-orbital para predecir y cuantificar los multipletes espectrales.

2) La función de onda y la densidad de probabilidad

En la teoría cuántico-relativista del electrón las funciones de onda son más complicadas que lo que conocemos como una función.

Las funciones de onda de Dirac se conocen como *espinores*. Estos son entes matemáticos con cuatro componentes, siendo cada una de ellas una función de las coordenadas espaciales:

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1(r, \theta, \phi) \\ \psi_2(r, \theta, \phi) \\ \psi_3(r, \theta, \phi) \\ \psi_4(r, \theta, \phi) \end{bmatrix} \tag{7-174}$$

El cuadrado de un espinor representa la densidad de probabilidad para la posición del electrón, y se calcula así:

$$\rho = |\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \tag{7-175}$$

En esto aparece un hecho notable. Las funciones ψ_1 a ψ_4 tienen, en general, nodos radiales o angulares. Sin embargo, como la densidad se obtiene ahora

sumando los cuadrados de las cuatro componentes, donde una tiene un nodo, las otras no lo tienen, así que ρ nunca resulta cero. Vemos entonces que en mecánica cuántica relativista en todo punto del espacio la densidad de probabilidad es diferente de cero. Aquí ya no tiene sentido preguntarse cómo logra el electrón p_z atravesar el plano xy si allí la densidad de probabilidad es nula. Hay que aclarar, sin embargo, que la forma que toma la densidad de probabilidad es muy semejante en ambas teorías, salvo que donde la de Schroedinger prevé un nodo, la de Dirac obtiene un valor casi cero, pero no cero.

En la figura 7.57 presentamos un diagrama de contorno de probabilidad acumulativa para un orbital p. Puede verse la ausencia del plano nodal en la forma del último contorno.

PROBLEMA 7.39 Una buena aproximación para la función de onda $2p_{3/2}$ del hidrógeno es el espinor:

$$\psi_{2p_{3/2}} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \begin{bmatrix} \sqrt{1/2}re^{-r/2} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi} \\ 0 \\ \sqrt{1/32}i\alpha re^{-r/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta\, e^{i\phi} \\ \sqrt{1/32}i\alpha re^{-r/2} \operatorname{sen}^2\theta\, e^{2i\phi} \end{bmatrix}$$

Las últimas dos componentes, afectadas por la constante de estructura fina, α, se conocen como componentes menores del espinor. Aplique (7-175) sobre esta función para obtener la densidad electrónica y grafique su parte angular en coordenadas esféricas polares, para demostrar que ésta no se anula en ninguna dirección del espacio.

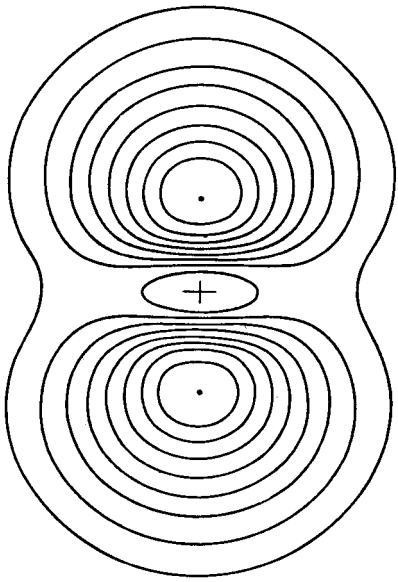


Figura 7.57 Contornos de probabilidad acumulativa para un orbital p, según la mecánica cuántica relativista. Compárese con el de la figura 7.37(a).

Para terminar este capítulo, vale la pena recapacitar en la diferencia entre el modelo y la realidad. No cabe duda de que cada vez estamos más cerca de reproducir teóricamente el comportamiento de los átomos de hidrógeno reales. Sin embargo, este proceso de aproximaciones sucesivas no parece tener fin. Por ejemplo, se nos ha olvidado que el átomo de hidrógeno tiene un núcleo que no es precisamente una carga puntual positiva. El núcleo del átomo tiene también un momento magnético debido al espín, mucho más pequeño que el del electrón, pero lo tiene. Por tanto, habría que incluir ahora nuevas interacciones: la del espín nuclear con el espín electrónico y la del espín nuclear con el movimiento orbital electrónico[11]. Por si fuera poco, la carga del protón resulta no estar perfectamente distribuida en él, lo que da lugar a otras interacciones, conocidas como cuadrupolares.

Parece ser un hecho comprobado que el protón no es una partícula elemental, sino que está constituida de tres cuarcs. Actualmente se desarrollan experimentos en diversas partes del mundo para mostrar que el protón no es tan estable como se cree, y que puede «desintegrarse» o decaer en otras partículas más simples. De ser cierto, estaremos cerca de conocer más a fondo la teoría cuántica de las partículas elementales.

En suma, la labor científica parece no tener fin. La realidad es tan complicada, que se resiste a ser simplificada en un modelo. Lo importante es que muchos aspectos de la realidad son accesibles empleando modelos relativamente simples. Para el químico basta muchas veces el modelo de Lewis, aunque la realidad sea mucho más compleja. Otras veces habremos de emplear el modelo de la mecánica cuántica no relativista y, cuando sea necesario, modelos más complejos.

7.6 RESUMEN

El átomo de hidrógeno es un sistema de vital importancia para someter a prueba la validez de la teoría cuántica y su posible aplicación en la química.

La mecánica cuántica permite obtener una solución cerrada de la ecuación de Schroedinger del hidrógeno cuando se considera la interacción electrostática entre protón y electrón. Las funciones de onda que se obtienen son útiles para analizar la distribución electrónica y obtener valores esperados de las variables dinámicas del hidrógeno. Este conocimiento es fundamental para el químico, pues para otros sistemas atómicos o moleculares la regla general es que la ecuación de Schroedinger no es fácilmente resoluble, y para plantear soluciones aproximadas se explota lo conocido para el hidrógeno.

A pesar de ello, la mecánica cuántica de Schroedinger sufre de un defecto

[11] Como dato curioso para quien piense que no tiene sentido refinar más el modelo, la existencia de estas interacciones ha hecho posible que los astrónomos detecten la presencia de hidrógeno y su distribución en nuestra galaxia, en el espacio interestelar.

tremendo: el espín electrónico no aparece en su contexto. Como el espín es de trascendencia para explicar multitud de fenómenos químicos, es importante conocer cómo se le incluye y cómo permite explicar multitud de hechos espectroscópicos cuyo origen era desconocido hasta entonces.

Aunque existen todavía muchos problemas abiertos en mecánica cuántica, aquellos que resultan de más interés para el químico han sido resueltos con gran exactitud o con aproximación razonable. Todo lo que nos resta es aprender de ellos.

PROBLEMAS

1 Verifique que la función $2p_z$ esté normalizada.

2 Se dice que dos funciones de onda de un sistema, ψ_1 y ψ_2, son ortogonales si se cumple que

$$\int_{TE} \psi_1^* \psi_2 \, dV = 0$$

a) ¿Son ortogonales ψ_{1s} y ψ_{2p_z}?
b) Verifique que $\{\psi_{2p_z}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_x}\}$ es un conjunto de funciones orgonales.

3 Las funciones radiales $4s$, $4p$, $4d$ y $4f$ son:

$$R_{4,0}(r) = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{96}(24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3)e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,1}(r) = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{32\sqrt{15}}(20 - 10\rho + \rho^2)\rho e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,2}(r) = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{96\sqrt{5}}(6 - \rho)\rho^2 e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,3}(r) = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{96\sqrt{35}}\rho^3 e^{-\rho/2}$$

donde $\rho = \dfrac{2Z}{na_0'}r$ y $n = 4$.

a) Grafique estas funciones contra r, de 0 a 40 u.a.
b) Grafique las distribuciones radiales correspondientes.
c) Discuta sobre penetración y localización en estos orbitales.

4 Las partes angulares de las siete funciones f son:

$$Y_{3,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_{3,\pm 1}(\theta, \phi) = \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\,(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{3,\pm 2}(\theta, \phi) = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta \, e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_{3,\pm 3}(\theta, \phi) = \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^3 \theta \, e^{\pm 3i\phi}$$

a) Combine adecuadamente aquellas con igual $|m|$ para obtener los armónicos esféricos reales $4f$.

b) Verifique que sus nombres son

				Nombre simplificado
$Y_{3,0}$	...	$z(5z^2 - 3r^2)$	...	z^3
Y_3^1, cos	...	$x(5z^2 - r^2)$	...	xz^2
Y_3^1, sen	...	$y(5z^2 - r^2)$	...	yz^2
Y_3^2, cos	...	$z(x^2 - y^2)$	...	No tiene
Y_3^2, sen	...	xyz	...	No tiene
Y_3^3, cos	...	$x(x^2 - 3y^2)$	...	No tiene
Y_3^3, sen	...	$y(3x^2 - y^2)$	...	No tiene

c) Grafique el esférico armónico $f_{z(x^2-y^2)}$ sobre los planos xz e yz. Compárelo con el de la figura 7.31(d).

5 Los armónicos esféricos de la figura 7.31 se conocen como «el conjunto cúbico $4f$». Tres de ellos son los f_{z^3}, f_{xyz} y $f_{z(x^2-y^2)}$ del problema anterior. Los otros cuatro se obtienen como combinaciones lineales de f_{xz^2}, f_{yz^2}, $f_{x(x^2-3y^2)}$ y $f_{y(3x^2-y^2)}$:

$$f_{x^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6} f_{xz^2} - \sqrt{10} f_{x(x^2-3y^2)}]$$

$$f_{y^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6} f_{yz^2} + \sqrt{10} f_{y(3x^2-y^2)}]$$

$$f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4}\sqrt{10} f_{xz^2} + \sqrt{6} f_{x(x^2-3y^2)}]$$

$$f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10} f_{yz^2} - \sqrt{6} f_{y(3x^2-y^2)}]$$

Aprovechando las expresiones obtenidas en el ejemplo anterior para f_{yz^2} y $f_{y(3x^2-y^2)}$, grafique f_{y^3} sobre el plano xy y contraste el resultado con el de la figura 7.31(b).

6 A partir de las funciones radiales del problema 7.3, del armónico esférico $Y_{3,0}$ dado en el problema 7.4 y la tabla 7.8 de los armónicos esféricos reales s, p y d, construya una gráfica de los valores que toman las funciones $4s$, $4p_z$, $4d_{z^2}$ y $4f_{z^3}$:

a) A lo largo del eje z (similar al de la Fig. 7.35 para la función $2p$).

b) A lo largo del eje x.

7 Verifique que los cuadrados de las partes angulares de los orbitales d ($l = 2$) suman una constante:

$$\sum_{m=-2}^{m=2} |Y_{l,m}|^2 = \text{constante}$$

8 La parte angular de uno de los nueve orbitales $5g$ es

$$g_{z^4} = A(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) = Y_{4,0}(\theta, \phi),$$

siendo A su factor de normalización.

a) Encuentre A para que esta función angular esté normalizada:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} (g_{z^4})^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

b) Grafique g_{z^4} sobre un plano que contenga al eje z.

9 Muestre que la función $3d_{z^2}$ es propia de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, con valores propios $2(2+1)\hbar^2$ y $0\hbar$, respectivamente.

10 Muestre que la función $3d_{xy}$ no es propia del operador $\hat{L}_z$, ya que se obtuvo combinando las partes angulares $Y_{2,+2}$ e $Y_{2,-2}$, con diferentes valores de m.

11 Otros dos operadores del momento angular, llamados operadores de escalera, $\hat{L}_+$ y $\hat{L}_-$, se definen como

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{y} \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

donde $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$ vienen dados por (7-103) y (7-104). Estos operadores tienen la curiosa propiedad de que al actuar sobre los armónicos esféricos se obtiene otro armónico esférico con un valor superior o inferior de m, de acuerdo con la relación:

$$\hat{L}_+ Y_{l,m} = \hbar[l(l+1) - m(m+1)]^{1/2} Y_{l,m+1}$$

$$\hat{L}_- Y_{l,m} = \hbar[l(l+1) - m(m-1)] Y_{l,m-1}$$

a) Verifique la primera de estas ecuaciones aplicando $\hat{L}_+$ sobre la función p_z.

b) Verifique la segunda al aplicar $\hat{L}_-$ sobre p_z.

(*Sugerencia:* Exprese p_z en coordenadas cartesianas, pues de otra forma se necesitan transformar $\hat{L}_+$ y $\hat{L}_-$ a coordenadas esféricas polares.)

12 El diamagnetismo es un fenómeno presente en todo sistema atómico y molecular. Cuando se aplica un campo magnético externo sobre un sistema electrónico se induce una corriente que genera un momento magnético opuesto a la dirección del campo. La susceptibilidad diamagnética, χ_d, se define como

$$\vec{M}_d = \chi_d \vec{H}$$

donde $\vec{M}_d$ es la magnetización inducida y $\vec{H}$ el campo aplicado. Empleando una teoría clásica puede derivarse la siguiente ecuación para la susceptibilidad diamagnética molar de un átomo:

$$\chi_d = -\frac{N_0 \kappa e^2}{6mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle$$

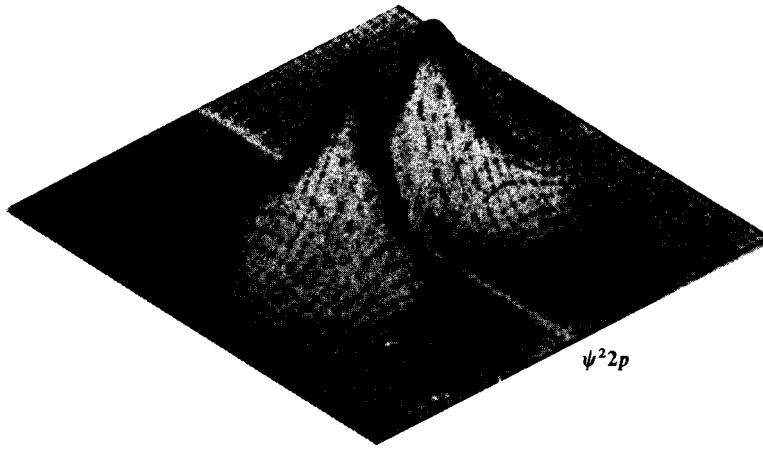
N_0 es el número de Avogadro y $\langle r_i^2 \rangle$ el valor esperado del cuadrado de la distancia al núcleo del electrón i-ésimo. Para el hidrógeno en su estado basal:

$$\chi_d = -\frac{N_0 \kappa e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle_{1s}$$

a) Obtenga $\langle r^2 \rangle_{1s}$.

b) Evalúe la susceptibilidad diamagnética del hidrógeno.

13 Una manera de graficar los valores que sobre un plano toma la función de onda completa para un átomo de hidrógeno consiste en la elaboración de diagramas isométricos que sugieren un volumen, como se muestra en la siguiente figura:



En el eje fuera del plano se grafican los valores de la función.

Empleando esta técnica se han graficado los diferentes orbitales del hidrógeno en los llamados «átomos de Rydberg» para los valores de $n = 8$ y $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ y 7.

a) Investigue en qué consiste esta técnica.

b) ¿A qué se le llama átomo de Rydberg?

c) Investigue las «formas» para estos orbitales, que serían los $8s$, $8p$, $8d$, $8f$, $8g$, $8i$, $8j$ y $8k$. (*Sugerencia:* Consulte Kleppner, D.; Littman, M. G., y Zimmeman, M. L., *Sci. Am.*, 1981, *244*, 108.)

14 Calcule el valor esperado del radio para los orbitales del problema anterior, inciso *c)*.

15 El valor esperado de $1/r$ es (en u.a.)

$$< \frac{1}{r} > = \frac{Z}{n^2}$$

Calcule, con él, los valores esperados de la energía potencial para los orbitales $1s$, $2s$ y $3s$, así como la energía cinética en los mismos (exprese el resultado en u.a.).

16 Con el resultado del problema 15, verifique que $\langle 1/r \rangle \neq 1/\langle r \rangle$.

17 En uno de los modelos empleados para explicar el enlace químico se propone la existencia de orbitales híbridos, los cuales tienen forma y direccionalidad diferentes a la de los orbitales atómicos, pero son construidos a partir de éstos por combinación lineal. Tres ejemplos de orbitales híbridos son:

$$\text{Orbital híbrido } sp: \qquad \psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

Orbital híbrido sp^2: $\psi_{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_y$

Orbital híbrido dsp^2: $\psi_{dsp^2} = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2\sqrt{2}} p_x + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2}$

Sustituya los armónicos esféricos correspondientes en estas fórmulas de híbridos y grafíquelos en coordenadas polares sobre un plano apropiado.

18 A partir de los siguientes datos, grafique el diagrama de contorno de densidad electrónica para el orbital híbrido *sp*, construido, como se indica en el problema anterior, a partir de las funciones de onda $2s$ y $2p_z$.

$10^3 \times \psi^2$ (u.a.)$^{-3}$	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
sp	2.82	2.13	1.73	1.28	0.952	0.676	0.436	0.251	0.105

19 Grafique, conjuntamente, en coordenadas polares, los tres orbitales híbridos sp^2 e identifique el ángulo que guardan entre sí:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_y$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y$$

(suponga que s, p_x, p_y representan sólo armónicos esféricos).

20 La siguiente función de onda

$$\psi = 0.98219(1s) + 0.18789(2p_z)$$

representa adecuadamente al estado basal de un átomo de hidrógeno en un campo eléctrico. Es decir, un átomo de hidrógeno polarizado (para una fuerza del campo eléctrico de 0.1 u.a.). Grafique la parte angular de dicha función en coordenadas polares, sustituyendo los armónicos esféricos s y p_z en una ecuación.

21 Del problema anterior vemos que para lograr una descripción adecuada de un átomo en un campo eléctrico se requiere emplear funciones de onda de otros orbitales diferentes a los del estado basal, si se desea reproducir la separación de carga y la existencia de un momento dipolar. De acuerdo con esto, ¿cuál de los orbitales del hidrógeno será más polarizable: el $1s$ o el $2s$?

BIBLIOGRAFIA

Acosta, V.; Cowan, C. L., y **Graham, B. J.,** *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973.

Atkins, P. W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford, Oxford University Press, 1970, vol. I.

Baughman, R. G., «Hydrogen-like Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1978, *55*, 315.
Becker, C., «Geometry of the *f* Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1964, *41*, 354.
Berry, R. S., «Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1966, *43*, 283.
Bordass, W. T., y **Linnett, J. W.**, «A New Way of Presenting Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1970, *47*, 672.
Bromberg, J. P., *Physical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1980.
Cartmell, E., y **Fowles, G. W. A.**, *Valencia y estructura molecular*, Barcelona, Ed. Reverté, 1970.
Cohen, I., «The Shape of the 2*p* and Related Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1961, *38*, 20.
Cohen, I., y **Bustard, T.**, «Atomic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1966, *43*, 187.
Cromer, D. T., «Stereo Plots of Hydrogen-like Electron Densities», *J. Chem. Ed.*, 1968, *45*, 626.
Cumper, C. W. N., *Wave Mechanics for Chemists*, Londres, Heiverman, 1966.
Ellison, F. O., y **Hollingsworth, C. A.**, «The Probability Equals Zero Problem in Quantum Mechanics», *J. Chem. Ed.*, 1976, *53*, 767.
Eyring, H.; Walter, J., y **Kimball, G. E.**, *Quantum Chemistry*, Nueva York, Wiley, 1949.
Frederick, C., «A Mechanical Model for Teaching Quantum Mechanics», *Am. J. Phys.*, 1978, *46*, 242.
Friedman, H. G.; Choppin, G. R., y **Feuerbacher, D. G.**, «The Shapes of the *f* Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1964, *41*, 358.
Garritz, A.; Costas, M., y **Gázquez, J. L.**, *Problemas resueltos. Castellan. Fisicoquímica*, México, Fondo Educativo Interamericano, 1981.
Gasiorowicz, S., *Quantum Physics*, Nueva York, Wiley, 1974.
Gerhold, G. A.; McMurchie, L., y **Tye, T.**, «Percentage Contour Maps of Electron Densities in Atoms», *Am. J. Phys.*, 1972, *40*, 988.
Gray, H. B., *Electrons and Chemical Bonding*, Menlo Park, Calif., W. A. Benjamin, 1965.
Greenwood, N. N., *Principles of Atomic Orbitals*, Londres, Royal Institute of Chemistry. Monographs for Teachers, 1969, *8*.
Gutschick, V. P., «Easing the Paradox of Preferred Axis for Angular Momentum», *J. Chem. Ed.*, 1975, *52*, 433.
Hanna, M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Nueva York, W. A. Benjamin, 1966.
Holmgren, S. L., y **Evans, J. S.**, «Accurate Contours for sp^{α} Hybrid Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1974, *51*, 189.
Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1972.
Karplus, M., y **Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules. An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Menlo Park, Calif., W. A. Benjamin, 1970.
La Paglia, S. R., *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971.
Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1974.
Mak, T. C. W., y **Wai-Kee, Li**, «Relative Sizes of Hydrogenic Orbitals and the Probability Criterion», *J. Chem. Ed.*, 1969, *52*, 90.
Massey, A. G., y **Massey, S.**, «Simulation of Atomic and Molecular Orbitals», *Ed. Chem.*, julio 1976.
McClellan, A. L., «Transparent 3-D Models of Electron Probability Distributions», *J. Chem. Ed.*, 1970, *47*, 761.
Moore, J. W.; Davies, W. G., y **Collins, R. W.**, *Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978.
Ogryzlo, E. A., y **Porter, G. B.**, «Contour Surfaces for Atomic and Molecular Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1963, *40*, 256.

Pauling, L., y **Wilson, E. B.**, *Introduction to Quantum Mechanics*, Nueva York, McGraw Hill, 1935.

Perlmutter-Hayman, B., «The Graphical Representation of Hydrogen-like Wave Functions», *J. Chem. Ed.*, 1969, *46*, 428.

Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968.

Pimentel, G. C., y **Spatley, R. D.**, *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, San Francisco, Holden Day, 1969.

Powell, R. E., «Relativistic Quantum Chemistry. The Electrons and the Nodes», *J. Chem. Ed.*, 1968, *45*, 558.

Purcell, K. F., y **Kotz, J. C.**, *Inorganic Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1977.

Rock, H. B., y **Gerhold, G. A.**, *Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1974.

Scaife, D. B., «Atomic Orbitals Contours», *J. Chem. Ed.*, 1978, *55*, 442.

Slezak, J. A., «The concept of quantum numbers-a simplified approach», *J. Chem. Ed.*, 1971, *48*, 485.

Spiegel, M. R., *Manual de fórmulas y tablas matemáticas*, Panamá, McGraw Hill, 1970.

Stevens, B., «Atomic Structure and Valency», Londres, Chapman and Hall, *Science Papers Books*, 1969.

Szabo, A., «Contour Diagrams for Relativistic Orbitals», *J. Chem. Ed.*, 1969, *46*, 678.

Wen-Kuang, J., y **Kozycki, A.**, «Hydrogen Atom in Two Dimensions», *Am. J. Phys.*, 1979, *47*, 1005.

White, H. E., *Introduction to Atomic Spectra*, Tokio, McGraw Hill-Koga Kusha, 1934.