

Apuntes del Modelo del átomo hidrogenoide.

Dr. Andrés Soto Bubert

Un átomo hidrogenoide es aquel que tiene un solo electrón de carga $-e$, rodeando un núcleo de carga $+Ze$. Átomos que cumplen esta descripción son el Hidrogeno y los cationes $He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, \dots$, etc. En un espacio 3D, el electrón experimenta el potencial electrostático esférico del núcleo de la forma:

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

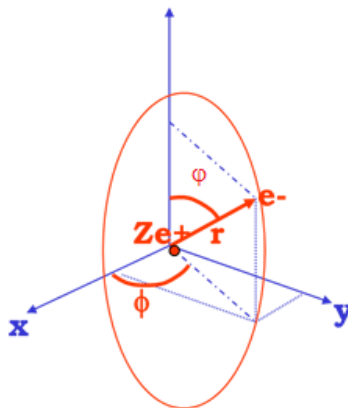
La energía total del sistema en el cual hay un núcleo y un electrón asociado, puede describirse en una primera aproximación, como la suma de su energía potencial (V) y la energía cinética del núcleo del átomo y la del electrón. Al considerar la masa del núcleo mucho mayor que la del electrón, Born y Oppenheimer aproximan la energía cinética del sistema sólo a un movimiento electrónico (T) considerando que el núcleo tiene movimiento despreciable. Recordar que la relación másica protón- electrón es $\frac{1,0075700}{0,0005486} = 1836$.

De esta forma el Hamiltoniano no relativista es de la forma: $\hat{H} = \left(\hat{T}_1 - \frac{Ze^2}{r} \right)$

Dado que el sistema es esférico requiere el uso de coordenadas esféricas (figura 1) para su tratamiento matemático. Para este caso, la ecuación de Schrödinger es de la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi(r, \varphi, \phi) = E\Psi(r, \varphi, \phi)$$

Figura 1: Modelo en coordenadas esféricas de un átomo Hidrogenoide:



Suponiendo la partícula en la esfera de potencial tal que $r = \rho = cte$, el potencial es $V=0$ en la superficie del casquete y $V = \infty$ dentro y fuera de él.

De este modo la ecuación de Schrödinger es de la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\nabla}^2 \right\} \Psi(\varphi, \phi) = E\Psi(\varphi, \phi)$$

$\hat{\nabla}^2$ es un operador que puede escribirse en coordenadas esféricas (ver figura 1) de la forma:

$$\hat{\nabla}^2 = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \varphi}{\rho^2 \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{\rho^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

La función de onda Ψ puede desacoplarse como el producto de dos funciones dependientes cada una de una sola componente angular de manera que $\Psi(\varphi, \phi) = \Theta(\varphi)\Phi(\phi)$ que puede usarse en la ec de Schrödinger generando dos ecuaciones diferenciales de variable independiente:

$$\frac{\sin^2 \varphi}{\Theta(\varphi)} \frac{\partial^2 \Theta(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\Theta(\varphi)} \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \Theta(\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{2m_e E}{\hbar^2} \rho^2 \sin \varphi = A$$

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = A$$

donde A es una constante. La primera ecuación tiene solución de la forma:

$$\Theta(\varphi) = N_{l,m_l} P_l^{m_l} \cos(\varphi)$$

$P_l^{m_l}$ se conocen como polinomios de Legendre.

Los polinomios de Legendre pueden calcularse usando la fórmula de Rodrigues:

$$P[n, x] = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (1 - x^2)^n$$

La segunda ecuación tiene solución de la forma:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi}$$

donde m_l es un conjunto de valores que cumple $|m_l| \leq l$

De este modo, la función de onda es de la forma:

$$\Psi(\varphi, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} N_{l,m_l} P_l^{m_l} \cos(\varphi)$$

Que se conocen como funciones armónicas esféricas.

Donde:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

En química suele representarse los orbitales por letras dada una correspondencia con el valor del número cuántico "l":

$l = 0$ corresponde a orbitales "s"

$l = 1$ corresponde a orbitales "p"

$l = 2$ corresponde a orbitales "d"

$l = 3$ corresponde a orbitales "f"

Etc.

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Generalizando ahora a una función de onda dependiente de la parte radial, se tiene:

$$\Psi(r, \varphi, \phi) = R(r)Y(\varphi, \phi)$$

Donde

$$Y(\varphi, \phi) = \Psi(\varphi, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} N_{l,m_l} P_l^{m_l} \cos(\varphi)$$

Por su parte la función radial tiene por solución un conjunto de polinomios conocidos como Polinomios de Laguerre, que se denotan por $R_{n,l}(r)$ y que en unidades atómicas se calcula por medio de la ecuación:

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho),$$

donde

$L_n^\alpha(x)$ son los polinomios de Laguerre

De este modo la función de onda queda descrita por

$$\Psi(r, \varphi, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\varphi, \phi)$$

La función de onda es una funcional de tres números cuánticos descrita de este modo:

- “n” el número cuántico principal, que es un número entero distinto de cero y que fue descrito por Bohr.
- “l” el segundo número cuántico que cuantiza el cuadrado del momento angular orbital del electrón, proporcionalmente a \hbar^2 : $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- “ m_l ” que cuantiza la componente L_z del momento angular orbital en múltiplos de \hbar : $L_z = m_l \hbar$

Algunas de las soluciones de las funciones armónicas esféricas pueden resumirse mediante la tabla 1. Del mismo modo se presenta algunas soluciones de la función radial en la tabla 2.

Tabla 1: Componente angular de la función de onda hidrogenoide.

l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\varphi$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \operatorname{sen}\varphi e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\varphi - 1)$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \operatorname{sen}^2\varphi e^{\pm 2i\phi}$

Tabla 2: Componente Radial de la función de onda Hidrogenoide.

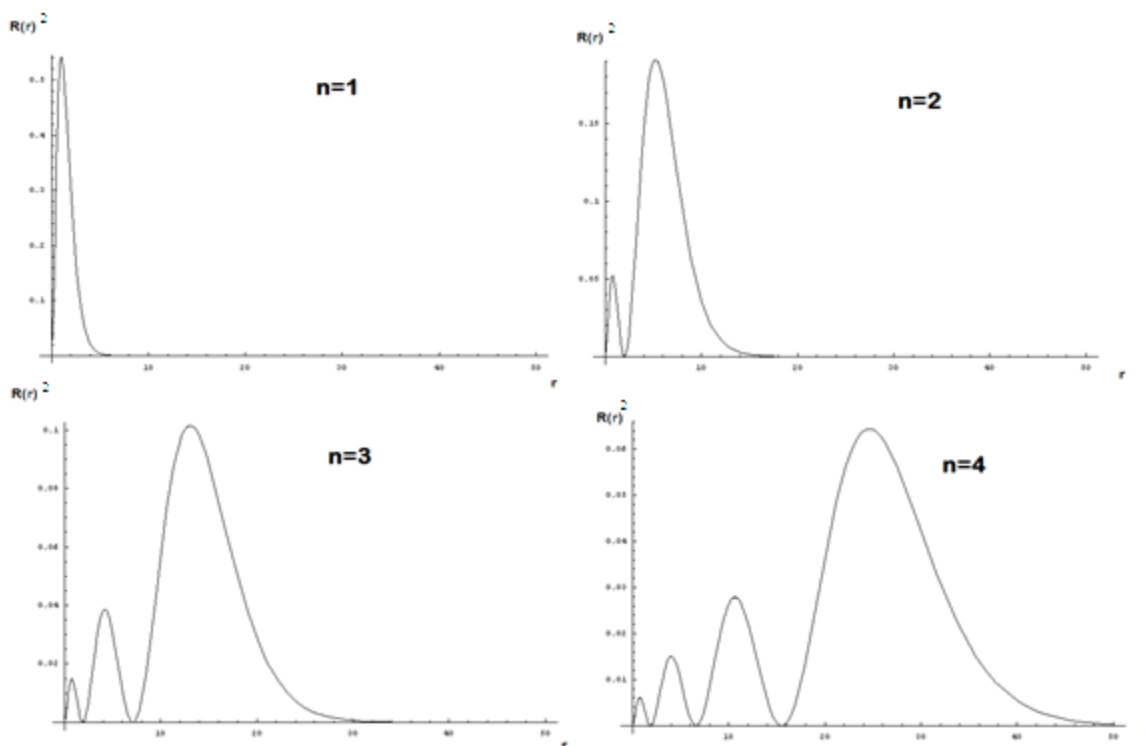
n	l	$R_{n,l}$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
	1	$\left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\left(\frac{1}{9\sqrt{3}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	$\left(\frac{1}{9\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho)e^{-\rho/2}$
	2	$\left(\frac{1}{9\sqrt{30}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

donde $\rho = \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$, Z es el N° atómico que da cuenta del número de protones presentes en el átomo y a_0 es el radio de Bohr. Para efectos de cálculo puede expresarse en unidades de a_0 considerando este valor unitario de modo que $\rho = \left(\frac{2Zr}{n}\right)$

Las funciones Radiales pueden graficarse de manera de observar sus soluciones para n entre 1 y 4, l=0 y Z=1. Se elige Z entre 0 a 50.

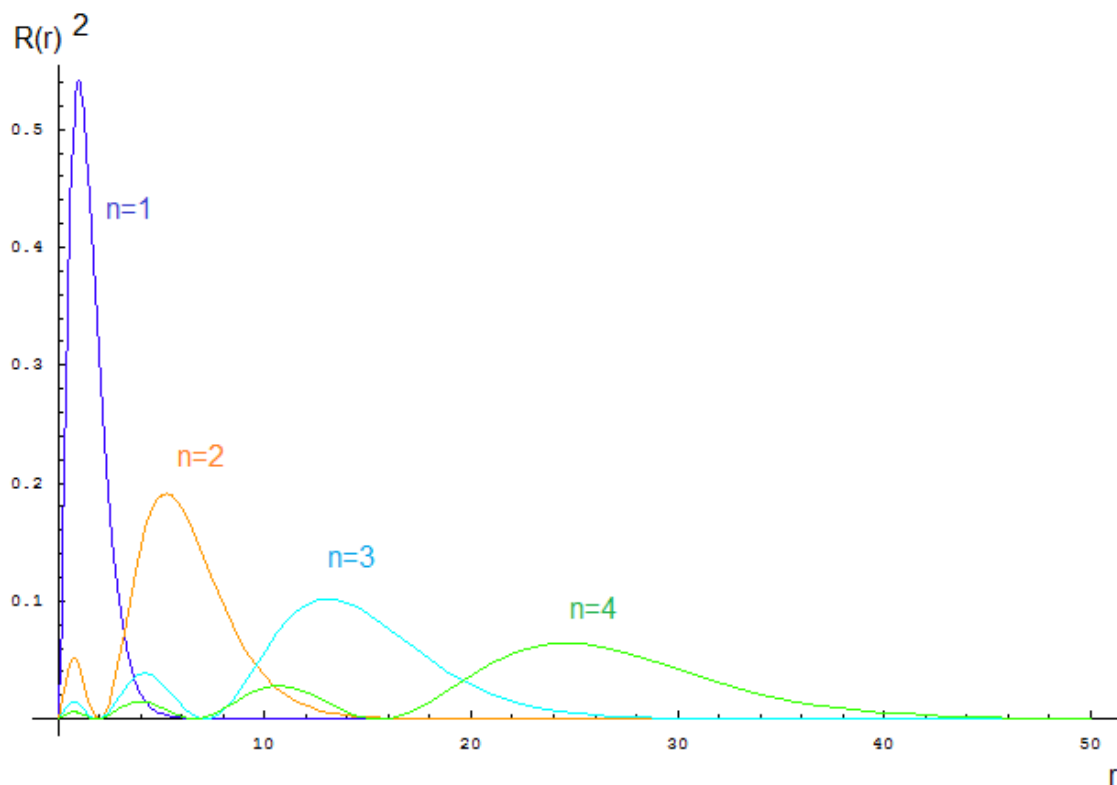
La solución entrega las funciones radiales gráficamente (su cuadrado, "Ra"), en la figura 2:

Figura 2: Cuadrado de la función radial



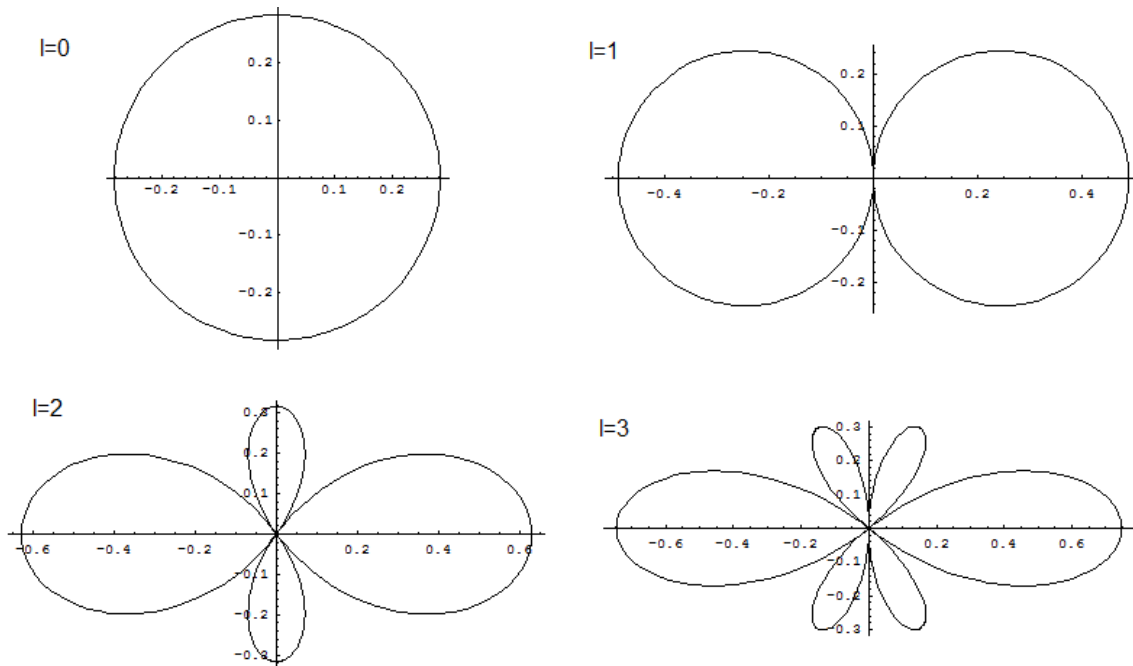
Se observa que a mayor “n” en general la función radial genera un orbital más grande. Además se observan zonas de mayor probabilidad y algunas zonas de probabilidad nula. En la figura 3, se representan las soluciones radiales de los niveles de energía 1, 2, 3 y 4 para $l=0$ (orbitales “s”).

Figura 3: representación que compara funciones radiales de orbitales con nivel de energía 1s, 2s, 3s y 4s.



Se grafican en la figura 4, solo los orbitales con “ l ” entre 0 y 3 y “ m_l ” constante igual a cero. Se observa que la parte angular controla la geometría del sistema. Se observa una esfera en el caso de orbitales “s, $l=0$ ” y geometrías lobulares para orbitales “p”, “d” y “f”.

Figura 4: Solución de la componente angular, para distintos valores de "l"



Se define la función de onda cuadrada uniendo la parte radial y angular y se transforma el espacio coordenado de coordenadas esféricas a cartesianas:

Se calcula para Hidrógeno, ya que se asigna valor a $Z=1$. El cambio de coordenadas se realiza mediante la siguiente asignación:

$$r \rightarrow \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta \rightarrow \text{ArcCos} \left[\frac{z}{r} \right], \quad \varphi \rightarrow \text{ArcTan} \left[\frac{y}{x} \right]$$

Se observa, a modo de ejemplo, el cálculo en cartesianas de $\Psi(n, l, m)$ para $\Psi(1,0,0)$, $\Psi(2,0,0)$ y $\Psi(3,0,0)$:

$$\frac{2 e^{-\frac{1}{2} \sqrt{x^2+y^2+z^2}} (x^2 + y^2 + z^2)}{\sqrt{\pi}}$$

$$\frac{e^{-\frac{1}{2} \sqrt{x^2+y^2+z^2}} (x^2 + y^2 + z^2) (2 - \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})^2}{16 \sqrt{\pi}}$$

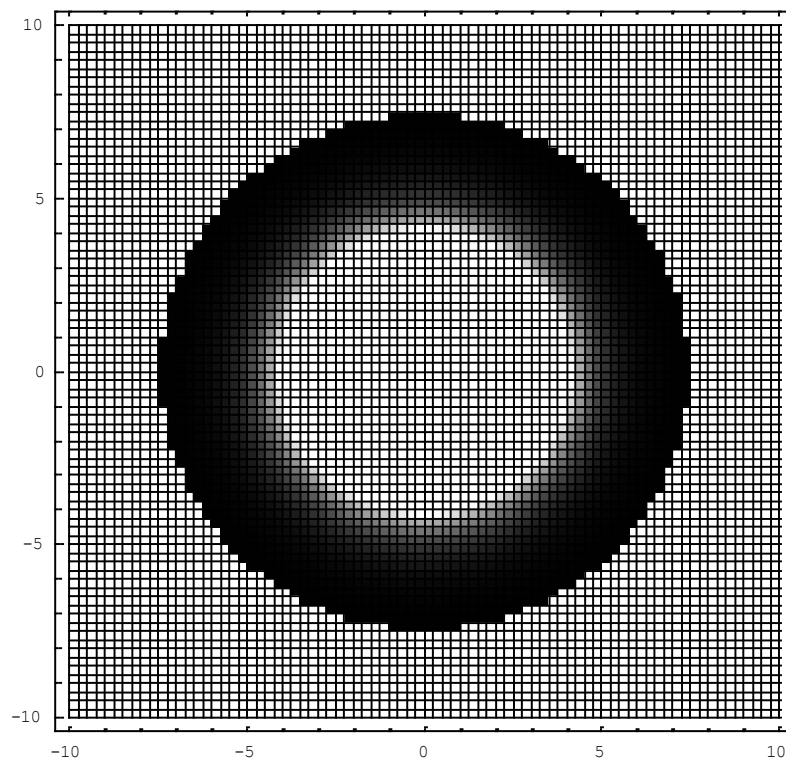
$$\frac{2 e^{-\frac{1}{3} \sqrt{x^2+y^2+z^2}} (x^2 + y^2 + z^2) (27 - 18 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} + 2 (x^2 + y^2 + z^2))^2}{19683 \sqrt{\pi}}$$

Se calcula el cuadrado de la función de onda de los orbitales 1s, 2s y 3s. Se observa en todos los casos simetría esférica. Hay diferencias, sin embargo, en su componente radial, ya que hay zonas concéntricas en el caso 2s y 3s, donde se observan zonas oscuras que dan cuenta de zonas de baja probabilidad de existencia de un electrón. Se entiende que las zonas de mayor intensidad del blanco corresponden a regiones más probables.

Ha continuación se presentan los resultados en dos dimensiones de la densidad de probabilidad de los orbitales 1s, 2s y 3s:

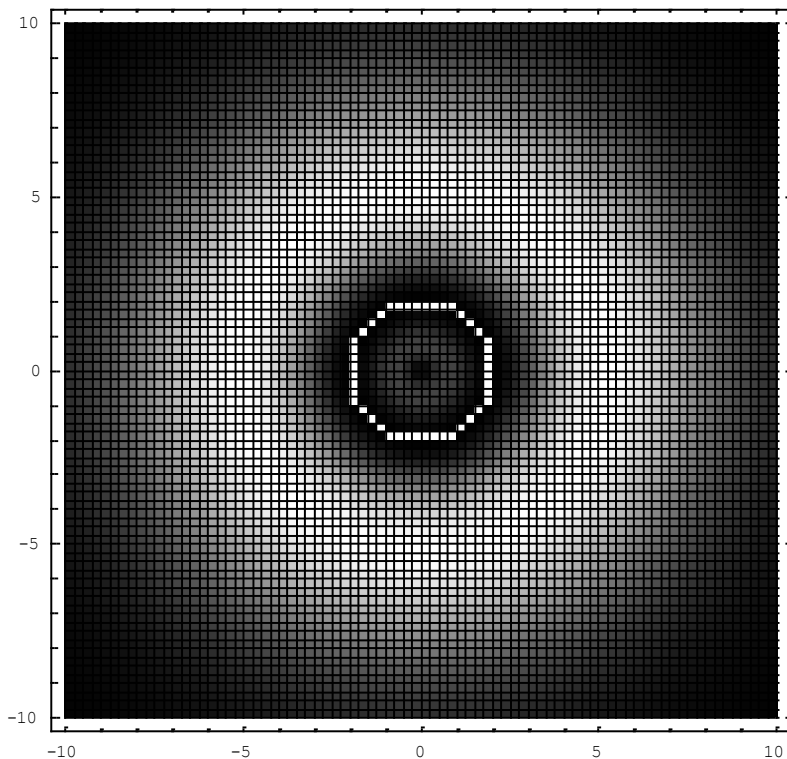
Para el cálculo del orbital 1s (figura 5) se tiene:

Figura 5: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 1s



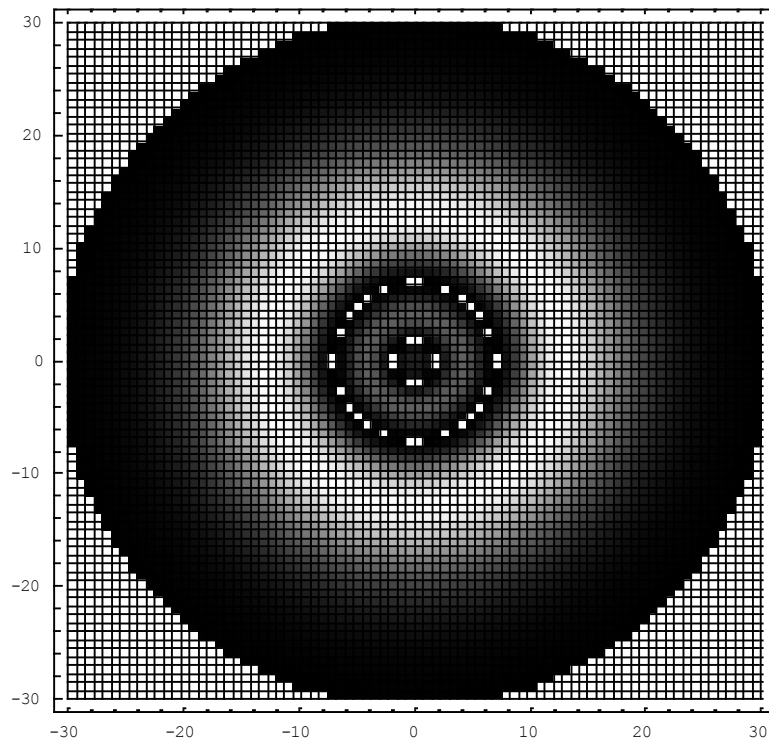
Análogamente se calcula la región de probabilidad del orbital 2s (figura 6). Se observa en estas graficas 2D, la probabilidad en el interior del orbital.

Figura 6: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 2s



El orbital 3s, presenta una representación gráfica que se presenta en la figura 7. Se observa un orbital parecido al resultado de un orbital 2s, salvo que la parte radial distingue un orbital más grande y con más transiciones de probabilidad.

Figura 7: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 3s



Es también posible desplegar las gráficas de probabilidad 2D, (considerando la componente $y=0$), de igual modo que se hizo con las soluciones de orbitales “s”, para orbitales “p”, “d” y “f”, de manera de ver la probabilidad de existencia de los electrones en esta región del espacio (ejes x - z).

Del mismo modo pueden ilustrarse y calcularse los orbitales 2d, 3d y 4f. Ver figura 8, 9 y 10.

Figura 8: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 2pz

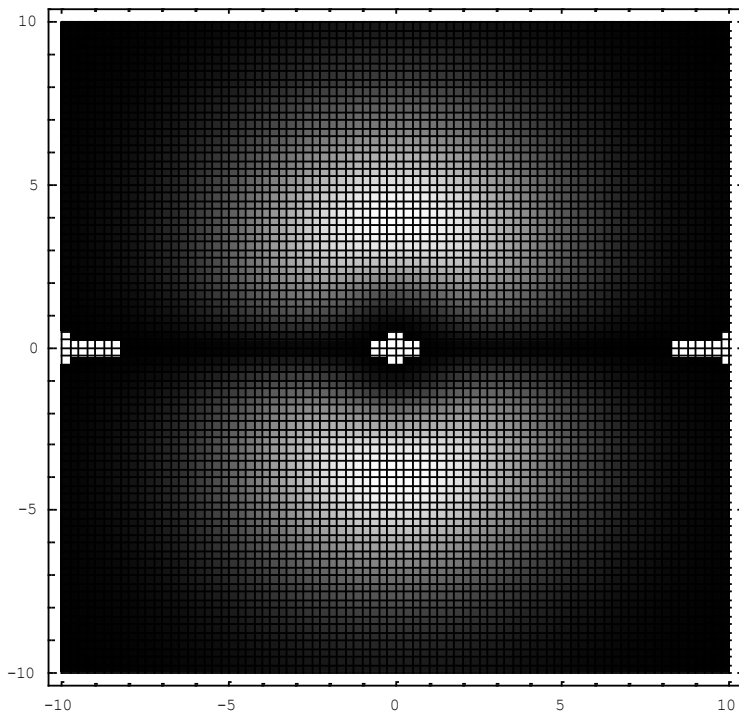


Figura 9: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 3d

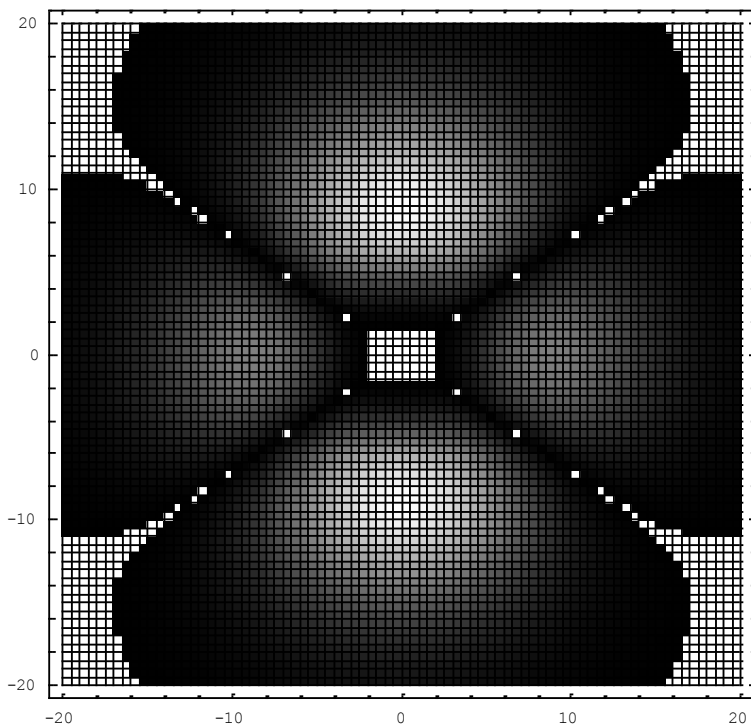
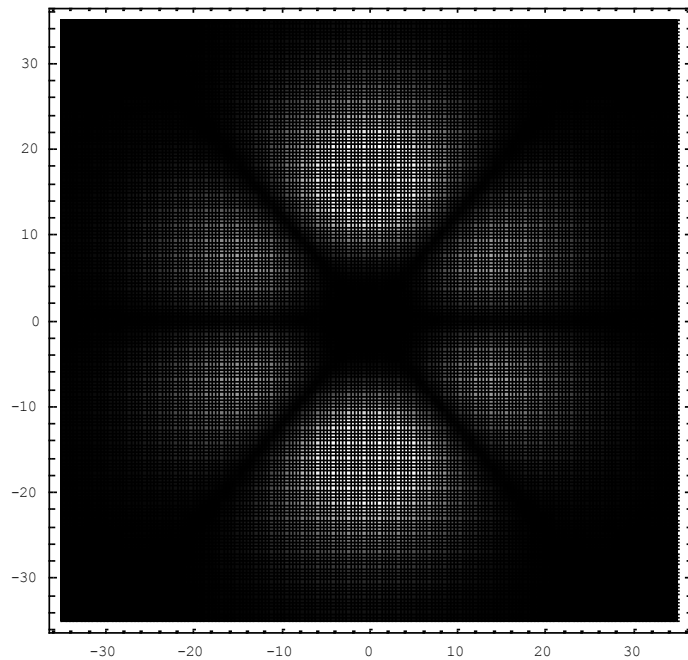


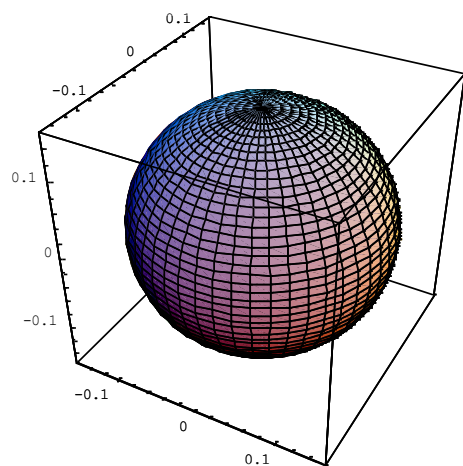
Figura 10: Densidad de probabilidad en plano 2D de orbital 4f



Otra representación muy utilizada para los orbitales de átomos hidrogenoides se basa en calcular la región de contorno de probabilidad, con dimensiones de radios de $0,9 r$. Debe recordarse que los orbitales en teoría son de radio infinito, pero se estima que la probabilidad es baja muy lejos del núcleo atómico.

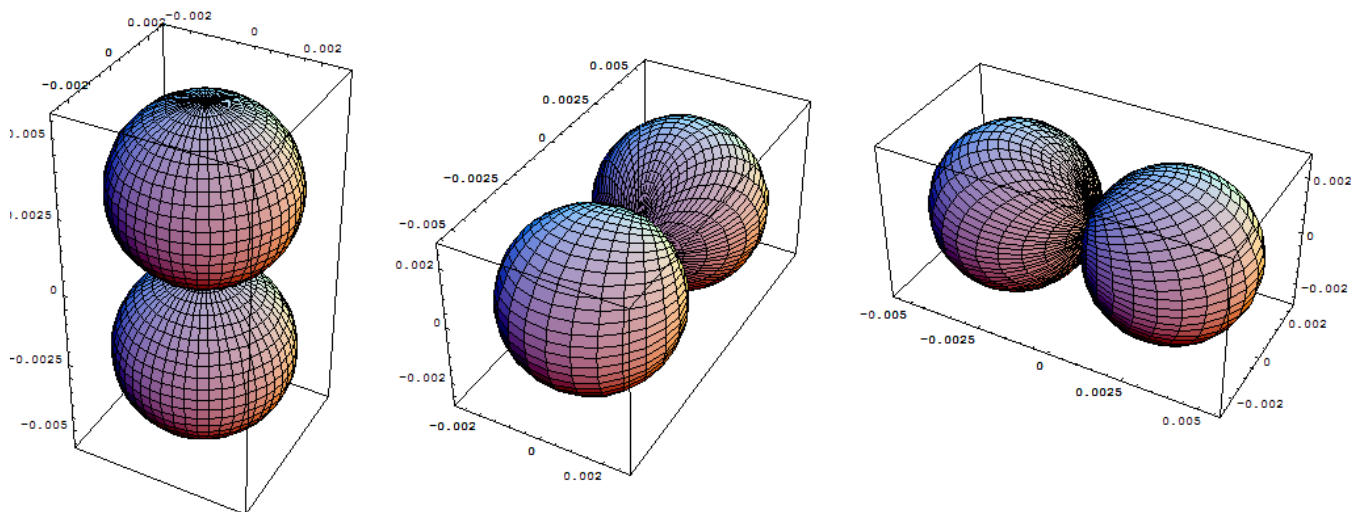
(*Orbital 1s*)

Figura 11: orbital 1s



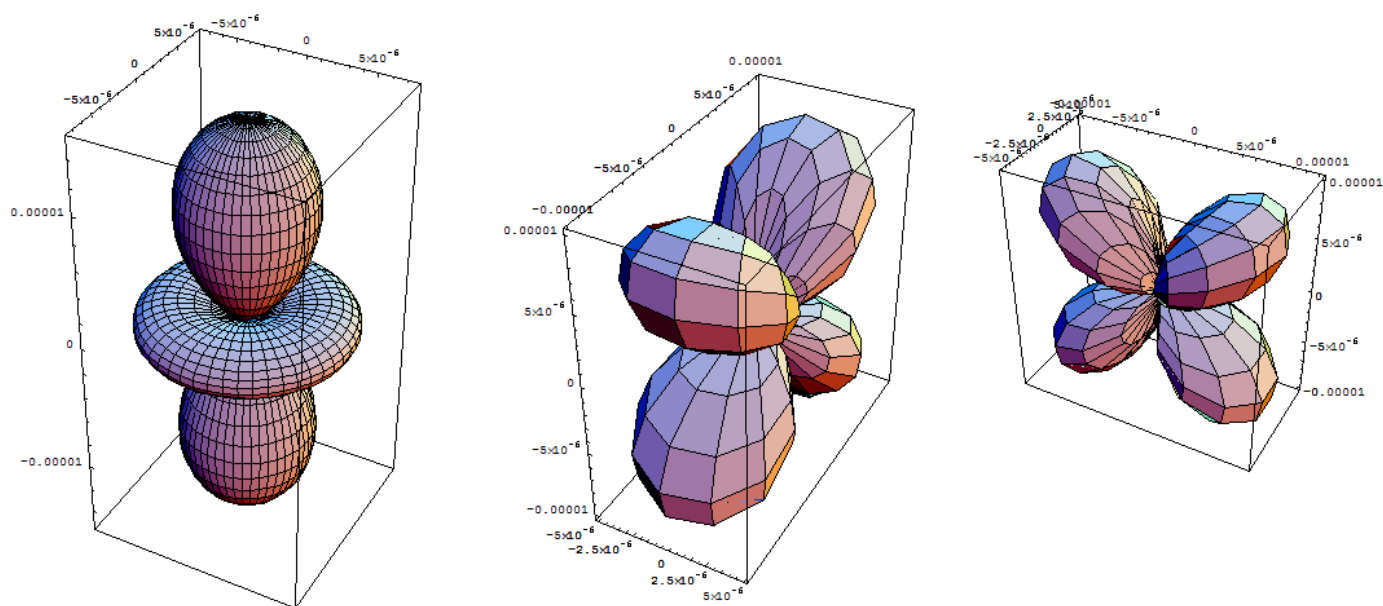
Se observa en 3D la geometría esférica del contorno de probabilidad del orbital 1s en la figura 11. Es posible realizar el cálculo para desplegar cualquier orbital. Se presenta el cálculo para 2p (figura 12) y 3d (figura 13):

Figura 12: orbital p



Solo se grafican tres funciones de las cinco.

Figura 13: Orbital "3d"



Se aprecian contornos de probabilidad lobular para estas soluciones. Es posible calcular todas las posibilidades de orbitales.

Resumiendo, las soluciones se ilustran a continuación para orbitales “p”:

$$Y_{1,0}(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm 1}(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos\varphi$$

$$Y_{1,\pm 1}(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi$$

Del mismo modo se despliegan las funciones resultantes para orbitales “d”:

$$Y_{3,0}(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{3,\pm 1}(d_{xz}) = \left(\frac{10}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}\theta \cos\theta \cos\varphi)$$

$$Y_{3,\pm 1}(d_{yz}) = \left(\frac{10}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\varphi)$$

$$Y_{3,\pm 2}(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}^2\theta \cos 2\varphi)$$

$$Y_{3,\pm 2}(d_{xy}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} (\text{sen}^2\theta \text{sen} 2\varphi)$$

En síntesis es posible resumir en una tabla 3 los resultados de los distintos orbitales atómicos y sus estados permitidos:

Tabla 3: Resumen.

	"s"	"p"	"d"	"f"
n	1,2,3,4,.....	2,3,4,....	3,4,....	4,....
l	0	1	2	3
m_l	0	0,±1	0,±1, ±2	0,±1, ±2, ±3