



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Elementos matemáticos en el estudio del átomo hidrogenoide

Alumno: Andrés Jiménez Sánchez

Junio, 2017



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Elementos matemáticos en el estudio del átomo hidrogenoide

Alumno: Andrés Jiménez Sánchez

Junio, 2017

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Antecedentes.....	3
1.1.1. Operador	7
1.1.2. Observable	7
1.1.3. Funciones propias y valores propios	8
1.2. Ecuación de Schrödinger.....	9
1.2.1. Técnica de separación de variables	10
CAPÍTULO 2. MATEMÁTICA DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	15
2.1. Parte angular $\Phi_{(\phi)}$	15
2.2. Parte angular $\Theta_{(\theta)}$	16
2.3. Parte radial $R_{(r)}$	20
CAPÍTULO 3. SOLUCIONES DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	21
3.1. Función angular $\Phi_{(\phi)}$	22
3.1.1. Normalización de $\Phi_{m(\phi)}$	23
3.1.2. El número cuántico magnético m	24
3.2. Función angular $\Theta_{(\theta)}$	25
3.2.1. Primer sumando $\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} (\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta})$	26
3.2.2. Segundo sumando $\left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \cdot \Theta$	27
3.2.3. Resultado final.....	27
3.2.4. El número cuántico acimutal l	30
3.3. Función radial $R_{(r)}$	30
3.3.1. Primer sumando: $\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right)$	32
3.3.2. Segundo sumando: $\left(\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R$	33
3.3.3. Resultado final.....	33
3.3.4. El número cuántico principal n	36
CAPÍTULO 4. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE ORBITALES.....	37
4.1. Obtención orbital $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$	38
4.1.1. Función radial $R_{10}(r)$	39

4.1.1.1. Los polinomios asociados de Laguerre L_{n+l}^{2l+1}	40
4.1.1.2. Resultado final	40
4.1.2. Armónicos esféricos $Y_{00}(r,\theta,\phi)$	41
4.1.2.1. Los polinomios asociados de Legendre $P_l^{ m }(\cos\theta)$	42
4.1.2.2. Resultado final	43
4.1.3. Función orbital $\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$	45
4.2. Obtención de otros orbitales	45
4.2.1. Orbitales $\Psi_{200}(r,\theta,\phi)$ y $\Psi_{210}(r,\theta,\phi)$	45
4.2.2. Orbital $\Psi_{320}(r,\theta,\phi)$	47
BIBLIOGRAFÍA	49

RESUMEN

En este trabajo mostramos las matemáticas fundamentales para el estudio del átomo hidrogenoide. Nos basamos únicamente en el estudio del electrón, es decir, consideraremos que el núcleo del átomo permanece estacionario. Se pretende obtener a una función que explique las posibles posiciones del electrón en el espacio atómico. Para ello, emplearemos la ecuación de Schrödinger. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial cuya solución es la función que buscamos, y que a lo largo de este trabajo llamaremos Ψ .

La resolución de la ecuación de Schrödinger nos llevará a unas funciones matemáticas denominadas orbitales atómicos, que posteriormente representaremos. También deduciremos los valores posibles de los números cuánticos n , l y m .

Para la representación de los orbitales utilizaremos el programa Mathematica. Mathematica es muy utilizado en áreas científicas de ingeniería, matemáticas y áreas computacionales.

En definitiva, en este Trabajo Fin de Grado mostraremos las herramientas matemáticas necesarias para la obtención y representación de los orbitales atómicos, partiendo de la ecuación de Schrödinger.

ABSTRACT

In this work the mathematics for the study of the hydrogen atom is presented. We base our study on the electron, i.e. we consider that the nucleus remains stationary. It is intended to obtain a function explaining the possible positions of the electron in the atomic space. To this end, we employ the Schrödinger equation. The Schrödinger equation is a differential equation whose solution is the function we look for. Throughout this work, we call it Ψ .

The solution to the Schrödinger equation will lead to formerly known as atomic orbitals, then we will act out them. We will also deduct the possible values for the quantum numbers n , l y m .

For the graphic representation of the atomic orbitals, we use Mathematica. Mathematica is widely used in scientific areas of engineering, maths and computer areas.

In short, we illustrate the maths techniques used to obtain and graph the atomic orbitals from the Schrödinger equation.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El estudio del movimiento del electrón en el átomo hidrogenoide presenta una complejidad prominente, pero, teniendo en cuenta que las propiedades químicas de los átomos y moléculas están determinadas por sus estructuras electrónicas, es necesario plantearse cuál es la naturaleza del movimiento de los electrones.

El término hidrogenoide engloba átomos formados por un núcleo y un solo electrón. Se llaman así por ser isoelectrónicos con el átomo de hidrógeno, presentando por tanto un comportamiento químico similar. El átomo hidrogenoide presenta una carga nuclear $Z > 1$ y un único electrón en su corteza, describiendo órbitas circulares de radio r y en equilibrio de fuerzas entre la centrípeta, fuerza electrostática culombiana por parte del núcleo y centrífuga debido al giro del electrón.

Cualquier átomo está provisto de electrones (que presentan carga negativa) atraídos por una fuerza de Coulomb con el núcleo. El núcleo presenta carga positiva y en él se albergan los protones y neutrones, también llamados nucleones; estos últimos están formados por quarks. Cualquier átomo sin carga representa un sistema con el mismo número de protones que de electrones.

La nomenclatura para indicar el número de partículas subatómicas de un átomo X se expone a continuación:



A recibe el nombre de número másico, nos indica el número total de partículas que hay en el núcleo, es decir, la suma de protones y neutrones. Z simboliza el número de protones y lo conocemos como número atómico. Por último, N representa el número neutrones, partículas subatómicas sin carga.

Así, ejemplos de átomos isoelectrónicos con el átomo de hidrógeno, o en su defecto átomos hidrogenoides, son los siguientes:

$${}_1^1H \quad A = Z + N \quad \begin{cases} A = 1 \\ Z = 1 \\ N = 0 \end{cases} \rightarrow N^{\circ} e^{-} = Z = 1$$

$${}^4_2\text{He}^+ \begin{cases} A = 4 \\ Z = 2 \\ N = 2 \end{cases} \rightarrow N^{\circ} e^- = Z - 1 = 2 - 1 = 1$$

$${}^7_3\text{Li} \begin{cases} A = 7 \\ Z = 3 \\ N = 4 \end{cases} \rightarrow N^{\circ} e^- = Z - 2 = 1$$

$${}^9_4\text{Be}^{3+} \begin{cases} A = 9 \\ Z = 4 \\ N = 5 \end{cases} \rightarrow N^{\circ} e^- = Z - 3 = 1$$

Una vez que hemos definido el concepto e ilustrado ejemplos representativos sobre el átomo hidrogenoide, nos centraremos en el estudio de este átomo.

Como es obvio, una teoría científica gana aceptación si lo predicho en esta teoría coincide con los resultados del ensayo o experimento. Se observó que la mecánica clásica, válida para lo perceptible por el ojo humano, no proporcionaba una consistencia con los resultados para el mundo microscópico o subatómico. Esto incentivó la necesidad de un desarrollo de otra visión de la realidad, totalmente aplicable, para describir átomos y moléculas, conocida como mecánica cuántica.

La palabra estado en mecánica clásica significa la especificación de la posición y de la velocidad de cada partícula del sistema en algún instante de tiempo, más la especificación de las fuerzas que actúan sobre las partículas. Esta manera de trabajar de la mecánica clásica se dice que es determinista; conociendo de forma exacta el estado presente, podemos predecir su estado futuro. Esto tuvo gran éxito, pero se observó que para sistemas más caóticos tales como el átomo, esta ciencia determinista no era suficiente.

En mecánica cuántica debemos contentarnos con algo menos que la predicción completa del movimiento futuro exacto del sistema. La mecánica cuántica tiene una naturaleza básicamente estadística. Conociendo el estado del sistema, no podemos predecir el resultado de una medida de la posición con certeza. Solo podemos predecir las probabilidades de obtener los diferentes resultados posibles.

Esta teoría, proveniente del mundo microscópico, parece bastante abstracta, pero la influencia de esta teoría se manifiesta en todas las ramas de la química. Por ejemplo, los químicos-físicos utilizan la mecánica cuántica para calcular propiedades termodinámicas (por ejemplo la entropía, la capacidad calorífica) de los gases; para interpretar los espectros moleculares, lo que permite la determinación experimental

de propiedades moleculares (por ejemplo, longitudes de enlace y ángulos de enlace, momentos dipolares); para calcular propiedades moleculares teóricamente; para calcular propiedades de los estados de transición de las reacciones químicas, lo que permite estimar las constantes de velocidad; para comprender las fuerzas intermoleculares; y para estudiar el enlace en los sólidos. Los químicos orgánicos usan la mecánica cuántica para estimar las estabilidades relativas de las moléculas, calcular las propiedades de los intermedios de reacción, investigar los mecanismos de las reacciones químicas y analizar los espectros de Resonancia Magnética Nuclear. Los químicos analíticos utilizan de forma habitual los métodos espectroscópicos; las frecuencias y las intensidades de las líneas de un espectro solo pueden entenderse e interpretarse adecuadamente mediante el uso de la mecánica cuántica. Los químicos inorgánicos usan la teoría del campo ligando, un método mecano-cuántico aproximado para predecir y explicar las propiedades de los iones complejos de los metales de transición. En la actualidad, varias compañías venden programas de computador para realizar cálculos mecano-cuánticos moleculares. Estos programas están diseñados para que puedan ser utilizados no solo por los químicos cuánticos, sino por cualquier químico.

Como hemos dicho antes, la incapacidad de la mecánica clásica para describir el comportamiento de partículas como los electrones fue el detonante del desarrollo de la mecánica cuántica. En la mecánica clásica, la posición y movimiento de una partícula para un tiempo determinado está regulado por las leyes del movimiento de Isaac Newton. Por tanto, debía haber una ecuación que relacionara las dependencias espaciales y temporales para una partícula ondulatoria tal como el electrón. Fue Erwin Schrödinger, en 1927, quien formuló dicha ecuación.

Schrödinger propuso una ecuación para explicar el movimiento de partículas subatómicas. Su idea era describir cualquier partícula con propiedades de onda mediante una ecuación matemática denominada ecuación de ondas. Esto supuso una revolución para la química porque gracias a esta ecuación se podía explicar el comportamiento del átomo hidrogenoide o átomos monoelectrónicos, y mediante aproximaciones mecano-cuánticas como obviar la repulsión interelectrónica,



Erwin Schrödinger (1887-1961)

podríamos ser capaces de predecir el comportamiento de los electrones en átomos

polielectrónicos e incluso moléculas. Que Schrödinger pensara en describir el comportamiento del electrón como si de una onda se tratase no fue casualidad, se basó en el fenómeno conocido como *dualidad onda-partícula*. Para entender esto explicaremos este fenómeno para el caso del fotón.

El fotón en el efecto fotoeléctrico muestra propiedades de partícula, mientras que en un experimento como la difracción muestra propiedades ondulatorias. ¿cómo se explica esto si el fotón es único y es el mismo? Esto se explica al proponer que el fotón muestra esa referida dualidad onda-partícula, es decir, dependiendo del experimento, puede manifestarse como onda o como partícula. Por tanto, si Schrödinger formuló una ecuación que describía las partículas subatómicas como si fueran ondas, es porque ya debía saber de antemano que las partículas subatómicas presentaban comportamiento ondulatorio. Fue Louis de Broglie en 1924 quien sugirió que la relación que se había deducido para relacionar el momento y la longitud de onda de la luz también podía aplicarse a las partículas subatómicas mediante la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.1)$$

donde h es la constante de Planck y p es el momento de la partícula. Davisson y Gemmer tres años más tarde confirmaron la relación de De Broglie al realizar un experimento de difracción de electrones en NiO cristalino. El experimento de Davisson y Gemmer fue crucial porque demostró que las partículas exhiben comportamiento ondulatorio, hecho que llevó a Schrödinger a formular una ecuación que explicaba el movimiento de las partículas subatómicas basada en una ecuación de ondas.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación en derivadas parciales en tres variables, la cual presenta la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \nabla^2 \Psi + \mathcal{V} \Psi = E \Psi, \quad (1.2)$$

donde la incógnita Ψ es la función de onda, ∇^2 es el laplaciano tridimensional, operador muy común en fenómenos físicos de propagación de ondas, y $\mathcal{V}$ es la energía potencial del sistema electrón-núcleo, originaria de la atracción electrostática entre ambos. Los valores de energía están representados con la letra E . Para entender qué representan todas estas variables en la ecuación de Schrödinger haremos un análisis un poco más exhaustivo de esta ecuación.

La ecuación (1.2) en una notación más abreviada nos queda

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.3)$$

donde $\hat{H}$ es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}}\nabla^2 + \mathcal{V}. \quad (1.4)$$

$\hat{H}$ es conocido como *operador Hamiltoniano*, en honor a William R. Hamilton que fue quien lo formuló.

Si analizamos (1.3), vemos que el producto del operador hamiltoniano y la función de onda es igual al producto de la citada función de onda y el valor de energía. Que Ψ se encuentre en ambos miembros de la ecuación nos podría hacer pensar que es posible simplificar la ecuación. Pensaríamos en una eliminación de Ψ , quedándonos que $\hat{H}$ es igual al valor de E . Todo esto sería posible si se tratara de una ecuación clásica, pero al tratarse de una ecuación mecano-cuántica, debemos hacer sobre esta un tratamiento distinto. Para entender esta ecuación, debemos conocer el significado de *operador*, *observable*, *función propia* y *valores propios*:

1.1.1. Operador

Un *operador* es una regla o norma que transforma una función en otra función. Por ejemplo, si integramos una función f decimos que hemos aplicado sobre f el operador integral. Los operadores se denotan con un acento circunflejo.

1.1.2. Observable

Observable es otro concepto que surge de la mecánica cuántica. El aplicar un operador sobre una función no tiene otro objetivo que obtener información sobre dicha función. Así, si aplicamos el operador posición sobre la función de onda obtenemos información acerca de la posición de Ψ . Toda magnitud medible es un observable. Para todo observable hay un operador correspondiente. Por tanto, si queremos analizar un observable en una determinada función debemos aplicar sobre dicha función el operador correspondiente: ``Para analizar el observable posición de una función Ψ , debemos aplicar el operador posición sobre dicha función´´.

A modo de tabla mostraremos los principales observables y sus operadores mecano-cuánticos:

Observable	Operador	Símbolo del operador
Momento	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$	$\hat{p}$
Energía cinética	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$	$\hat{E}_{cinética}$
Posición	x	$\hat{x}$
Energía potencial	$\mathcal{V}_{(x)}$	$\hat{E}_{potencial}$
Energía total	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathcal{V}_{(x)}$	$\hat{H}$

Tabla 1 Principales observables y operadores mecanocuánticos.

1.1.3. Funciones propias y valores propios

Como hemos explicado antes, aplicar el operador integral sobre una función es equivalente a integrar dicha función. Siguiendo con este ejemplo, si integramos una función f obtenemos una función g que es el resultado de la integración de f . Sin embargo, existe un tipo de función f que al aplicarle un determinado operador obtenemos la misma función f multiplicada por un correspondiente valor. Este tipo de funciones se denominan funciones propias y los valores que multiplican a estas funciones se denominan valores propios. Así, en (1.3) podemos ver como la función Ψ es función propia del operador $\hat{H}$, ya que al aplicar este operador sobre Ψ obtenemos Ψ multiplicada por E , que se corresponde con los valores propios del operador $\hat{H}$. Los valores propios de los operadores mecanocuánticos son siempre números reales, porque corresponden a valores de observables que se miden en un experimento.

El término función propia no es algo que se encuentre asociado a una determinada función, es decir, una función f puede ser función propia del operador $\hat{A}$ pero no serlo del operador $\hat{B}$. Para facilitar el entendimiento ilustraremos lo dicho con un ejercicio.

1. ¿Es la función $\Psi_{(x)} = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$ función propia de los operadores $\frac{d}{dx}$ y $\frac{d^2}{dx^2}$?

$$1) \frac{d\Psi_{(x)}}{dx} = \frac{d(A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx})}{dx} = AiKe^{ikx} - BiKe^{ikx} = iK(Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) \neq A \cdot \Psi_{(x)}$$

$\Psi_{(x)}$ no es función propia del operador $\frac{d}{dx}$.

$$2) \frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} = \frac{d^2(A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx})}{dx^2} = i^2 K^2 (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) = -K^2 \cdot \Psi_{(x)}$$

$\Psi_{(x)}$ es función propia del operador $\frac{d^2}{dx^2}$ con el valor propio $-K^2$.

Una vez que hemos aclarado estos conceptos, ya estamos preparados para trabajar con una ecuación mecanocuántica como la ecuación de Schrödinger.

1.2. Ecuación de Schrödinger

Para facilitar el tratamiento de la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide realizaremos una primera aproximación. Como hemos explicado, el átomo hidrogenoide consta de un electrón, de Z protones y de N neutrones. Debido a que la masa del neutrón y del protón es mucho mayor que la masa del electrón ($1800m_{e^-} = m_{p^+}$), podemos considerar que en el átomo hidrogenoide, el núcleo se mantiene fijo, siendo el electrón el único que se mueve. De esta manera reduciríamos un problema de dos partículas (núcleo-electrón) a un problema de una partícula. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial, cuya solución será una función de onda Ψ . En mecánica cuántica, la función de onda Ψ no tiene significado físico directo, sino que es el cuadrado de la función de onda Ψ^2 lo que nos va a llevar a obtener conclusiones acerca de la posición del electrón. De hecho, $\Psi_{(x,y,z)}^2$ está relacionado con la probabilidad de encontrar al electrón en una región determinada. Esto lo explicaremos con mayor precisión en el Capítulo 4, donde interpretaremos los resultados obtenidos al resolver la ecuación de Schrödinger. Por tanto, aplazaremos la discusión del significado que se le asocia a la función de onda Ψ y seguiremos desarrollando la ecuación de Schrödinger.

La introducción de ∇^2 y $\mathcal{V}$ en la ecuación (1.2) nos lleva a

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}\Psi = E\Psi. \quad (1.5)$$

Por simplicidad, expresamos (1.3) en unidades atómicas

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi - \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}\Psi = E\Psi. \quad (1.6)$$

A continuación, trataremos de resolver (1.6) mediante la técnica de separación de variables

1.2.1. Técnica de separación de variables

La resolución de la ecuación de Schrödinger (ecuación en derivadas parciales de tres variables) se puede llevar a cabo aplicando la técnica de separación de variables, es decir, suponer que la solución de la ecuación de Schrödinger $\Psi_{(x,y,z)}$ es del tipo

$$\Psi_{(x,y,z)} = X_{(x)} \cdot Y_{(y)} \cdot Z_{(z)}.$$

Este tipo de separación no se puede aplicar en el sistema de coordenadas cartesianas, por tanto, debemos expresar la ecuación de Schrödinger en un sistema de coordenadas apto para aplicar la técnica de separación de variables. Existen varios sistemas de coordenadas donde es posible esta separación, pero la simetría esférica del átomo hace más conveniente el empleo de coordenadas esféricas. La ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas adopta la siguiente forma:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2Z}{r} \Psi + 2E\Psi = 0. \quad (1.7)$$

(1.7) será la ecuación a la que se le aplicará la técnica de separación de variables.

Observamos cómo (1.7) es dependiente de tres variables: una radial denotada por r y dos angulares θ y ϕ . Al suponer que $\Psi_{(r,\theta,\phi)}$ tiene separada la componente radial y la componente angular nos queda

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot Y_{(\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)}. \quad (1.8)$$

Los productos de las funciones angulares $\Theta_{(\theta)}$ y $\Phi_{(\phi)}$, es decir, $Y_{(\theta,\phi)}$, se llaman *armónicos esféricos*. Los armónicos esféricos se dan siempre que se formula un problema físico en tres dimensiones en coordenadas esféricas.

Para poder llegar a estas soluciones debemos realizar unas transformaciones sencillas en la ecuación de Schrödinger, que mostramos a continuación. Dicho esto, si partimos de la ecuación (1.7)

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2Z}{r} \Psi + 2E\Psi = 0,$$

multiplicando por r^2 y dividiendo por $\Psi = RY$:

$$r^2 \frac{\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)}{RY} + r^2 \frac{\frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)}{RY} + r^2 \frac{\frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2}}{RY} + r^2 \frac{\frac{2Z}{r} \Psi}{RY} + r^2 \frac{2E\Psi}{RY} = 0$$

$$\frac{Y \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right)}{RY} + \frac{R \cdot \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right)}{RY} + \frac{R \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2}}{RY} + \frac{2Zr \cdot RY}{RY} + \frac{2Er^2 \cdot RY}{RY} = 0.$$

Si agrupamos componente radial y angular obtenemos finalmente

$$\left[\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2ZR + 2Er^2 \right] = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right]. \quad (1.9)$$

$$\left[\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2ZR + 2Er^2 \right] + \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = 0 \quad (1.10)$$

Como podemos observar, (1.9) presenta la forma

$$A_{(r)} + B_{(\theta, \phi)} = 0, \quad (1.11)$$

donde el término A depende del radio r y el término B de los ángulos θ y ϕ . Por definición, si las variables r, θ y ϕ son independientes entre si (como establecimos en (1.8)) inequívocamente podemos establecer que ambos términos, tanto $A_{(r)}$ como $B_{(\theta, \phi)}$, serán iguales a una constante, llamada *constante de separación*:

$$A_{(r)} = K = -B_{(\theta, \phi)} \quad (1.12)$$

La constante de separación en este caso será $K = l(l + 1)$. No existe un criterio concreto a la hora de escoger una constante de separación u otra, es decir, se goza de cierta libertad en la elección de dicha constante. La selección de una u otra constante de separación reside en la calidad de los resultados obtenidos, es decir, mediante pruebas de ensayo-error; los resultados matemáticos más concordantes con la realidad se han obtenido estableciendo como constante de separación $l(l + 1)$.

Por tanto, al suponer que la solución de la ecuación de Schrödinger tiene separada la componente radial y la componente angular, nos lleva a:

$$A_{(r)} = \frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2Zr + 2Er^2 = l(l + 1), \quad (1.13)$$

$$B_{(\theta, \phi)} = \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = -l(l + 1). \quad (1.14)$$

Estas dos ecuaciones diferenciales son conocidas popularmente como *ecuación radial* y *ecuación angular* y su solución matemática nos llevará a los *orbitales atómicos*.

El término orbital es muy empleado para justificar la tendencia de un determinado átomo a participar en un enlace. Normalmente se comete el error de asociar este término a una entidad física, es decir, si nos hablan del orbital p inconscientemente nos viene a la cabeza un gráfico con forma de lóbulo. Esto tiene cierto sentido, pero la interpretación exacta del significado de orbital no es esta. Un orbital es una función matemática obtenida al resolver y parametrizar la ecuación de Schrödinger. Dicho de otra forma, al resolver la ecuación de Schrödinger obtenemos una función Ψ denominada función de onda, que, a parte de ser dependiente de r, θ y ϕ , también lo es de unos determinados parámetros. Ahora bien, si asignamos ciertos valores a estos parámetros obtenemos una nueva función denominada orbital atómico. Estos parámetros son lo que conocemos como números cuánticos n, l y m , que explicaremos más adelante.

Como hemos reiterado anteriormente, para resolver la ecuación de Schrödinger hemos aplicado la técnica de separación de variables, la cual nos ha llevado a dos ecuaciones, conocidas como ecuación radial y ecuación angular.

De manera análoga separaremos la ecuación angular, obteniendo dos ecuaciones diferenciales, dependientes de θ y ϕ respectivamente. Así, partiendo de (1.13), la separación de la componente angular sería:

$$\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] = -l(l+1),$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} + Y \cdot l(l+1) = 0.$$

Introducimos $Y_{(\theta,\phi)} = \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)}$:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial(\Theta \cdot \Phi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2(\Theta \cdot \Phi)}{\partial\phi^2} + (\Theta \cdot \Phi) \cdot l(l+1) = 0,$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \Phi \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \Theta \cdot \frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} + (\Theta \cdot \Phi) \cdot l(l+1) = 0.$$

Dividimos por $Y = \Theta \cdot \Phi$:

$$\frac{\frac{1}{\sin\theta} \cdot \Phi \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right)}{\Theta \cdot \Phi} + \frac{\frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \Theta \cdot \frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}}{\Theta \cdot \Phi} + \frac{(\Theta \cdot \Phi) \cdot l(l+1)}{\Theta \cdot \Phi} = 0,$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + l(l+1) = 0.$$

Si multiplicamos la expresión obtenida por $\sin^2\theta$, finalmente obtendríamos:

$$\begin{aligned} \sin^2\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \sin^2\theta \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \sin^2\theta \cdot l(l+1) &= 0 \\ \left[\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2\theta \right] &= -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \\ \left[\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2\theta \right] + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} &= 0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Esta expresión, de la misma manera que la anterior, presenta la forma $C_{(\theta)} + D_{(\phi)} = 0$, es decir, tenemos dos términos C y D independientes entre si. Procediendo de manera similar, ambos términos deben ser igual a una constante de separación, siendo en este caso $K = m^2$. La ecuación para $\Phi_{(\phi)}$ y para $\Theta_{(\theta)}$ quedaría de la siguiente forma:

$$C_{(\theta)} = \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2\theta = m^2 \quad (1.16)$$

$$D_{(\phi)} = \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi_{(\phi)}. \quad (1.17)$$

Al aplicar sobre una ecuación en derivadas parciales de tres variables (ecuación de Schrödinger) la técnica de separación de variables nos ha llevado a obtener tres ecuaciones, dos angulares y una radial. La solución a cada ecuación obtenida será solución de la ecuación de Schrödinger, siendo la solución global $\Psi_{(r,\theta,\phi)}$, el producto de estas tres funciones. Con el objetivo de aclarar las ideas, a modo de tabla, ilustraremos la ecuación de Schrödinger y las ecuaciones obtenidas al aplicar el método separación de variables.

Ecuación de Schrödinger
$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2Z}{r} \Psi + 2E\Psi = 0$
Ecuación radial $R_{(r)}$
$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2Zr + 2Er^2 = l(l+1)$
Ecuación angular $\Theta_{(\theta)}$
$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta = m^2$
Ecuación angular $\Phi_{(\phi)}$
$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi_{(\phi)}$

Tabla 2: Ecuaciones obtenidas al aplicar el método de separación de variables.

En este trabajo se pretende realizar un estudio de las soluciones de la ecuación de Schrödinger, las cuales nos llevarán a los orbitales atómicos. El estudio de los orbitales desde un punto de vista químico nos lleva a conocer la morfología de estos, traduciendo esta morfología como regiones con una probabilidad mayor o menor de encontrar al electrón, pero estas formas adoptadas por los orbitales pueden ser explicadas y deducidas si resolvemos matemáticamente la ecuación de Schrödinger. Por tanto, la finalidad de este trabajo es la deducción de la forma de los orbitales, partiendo de la ecuación de Schrödinger, empleando las herramientas matemáticas regidas por las condiciones de contorno establecidas.

En concreto, en el Capítulo 2 se hará una caracterización del tipo de ecuación matemática obtenida para cada caso al aplicar la técnica separación de variables, explicando el método matemático empleado para resolver cada ecuación. En el Capítulo 3, partiendo de los métodos matemáticos descritos en el Capítulo 2, resolveremos la ecuación radial y la ecuación angular. También veremos en el Capítulo 3 cómo al resolver estas ecuaciones y aplicando determinadas condiciones de contorno, obtendremos los conocidos números cuánticos n , l y m . En el Capítulo 4, mostraremos la solución global, que no es más que el producto de las soluciones obtenidas para las tres ecuaciones en las que se desglosa la ecuación de Schrödinger. Partiendo de la solución global, explicaremos la interpretación que debemos darle a

esta solución para que goce de significado físico, que como hemos dicho antes, se basa en el cuadrado de la función de onda.

Posteriormente, en este mismo Capítulo, mediante una interpretación gráfica, se obtendrá la morfología de los orbitales.

CAPÍTULO 2. MATEMÁTICA DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER.

Como hemos visto, para resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide, suponemos que las soluciones tienen separadas la componente radial y la parte angular o, dicho de otra forma, admitíamos una separación de variables:

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot Y_{(\theta,\phi)}.$$

Procedíamos de manera análoga para la parte angular:

$$Y_{(\theta,\phi)} = \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)}.$$

En este Capítulo, se caracterizará el tipo de ecuación diferencial que rige cada ecuación que surge de la ecuación de Schrödinger, mostrando la herramienta matemática necesaria para su resolución.

2.1. Parte angular $\Phi_{(\phi)}$

La ecuación para $\Phi_{(\phi)}$, es una *ecuación diferencial ordinaria de coeficientes constantes (EDOCC)*, cuyo método resolutivo ilustramos a continuación con una notación simplificada.

Sea una ecuación diferencial de 2º orden, con incógnita $y = y_{(x)}$, del tipo

$$y'' + py' + qy = 0, \tag{2.1}$$

Si reflexionamos sobre las propiedades de las funciones elementales, debemos pensar en una función que se mantenga prácticamente inalterable al derivarla numerosas veces. La función exponencial $e^{\lambda x}$, debido a que su primera y segunda derivada es la propia función, satisface la condición anterior. Veamos qué obtenemos al suponer una solución del tipo exponencial:

$$(e^{\lambda x})'' + p(e^{\lambda x})' + qy = 0 \rightarrow \lambda^2 e^{\lambda x} + p\lambda e^{\lambda x} + qe^{\lambda x} = 0$$

$$e^{\lambda x}(\lambda^2 + p\lambda + q) = 0 \quad \begin{cases} e^{\lambda x} \neq 0 \\ \lambda^2 + p\lambda + q = 0 \end{cases}$$

Por tanto, obtenemos:

$$\lambda^2 + p\lambda + q = 0, \quad (2.2)$$

conocida como ecuación característica o *ecuación auxiliar*, que es la herramienta matemática empleada para resolver ecuaciones diferenciales de orden dos con coeficientes constantes.

En definitiva, las EDOCC se resuelven empleando la ecuación auxiliar, obtenida de suponer que la solución de la ecuación diferencial de orden dos es del tipo exponencial.

Como veremos en el Capítulo 3, la EDOCC a la que nos encontramos en la resolución de la ecuación de Schrödinger es del tipo:

$$y'' + m^2 y = 0. \quad (2.3)$$

De manera análoga a como hemos hecho anteriormente, empleamos la ecuación auxiliar:

$$\lambda^2 + m^2 = 0 \quad \rightarrow \quad \lambda = \pm im, \quad (2.4)$$

Sustituyendo el valor de λ en la solución de nuestra ecuación diferencial, que como hemos ilustrado antes, hemos supuesto que es del tipo $e^{\lambda x}$, queda:

$$y_{(x)} = e^{\lambda x} = e^{\pm imx}. \quad (2.5)$$

Si desarrollamos empleando la fórmula de Euler obtenemos:

$$y_{(x)} = \cos(mx) \pm i \operatorname{sen}(mx). \quad (2.6)$$

(2.6) nos informa sobre cómo será $\Phi_{(\phi)}$.

2.2. Parte angular $\Theta_{(\theta)}$

Como determinaremos en el Capítulo 3, la ecuación angular en la variable θ es una ecuación diferencial del tipo:

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] y = 0. \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) es una *ecuación diferencial ordinaria de segundo orden con coeficientes variables (EDOCV)* que procede de la ecuación de Legendre:

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + l(l + 1)y = 0. \quad (2.8)$$

Observamos que (2.7) y (2.8) presentan una estructura similar. A (2.7) se le llama ecuación asociada de Legendre y, tanto (2.7) como (2.8), se resuelven por el *método de serie de potencias*.

Con el fin de ilustrar el método serie de potencias, por propósitos de claridad se resolverá (2.8); de manera semejante se obtendrá la solución de (2.7).

El método serie de potencias consiste en suponer que la solución es del tipo:

$$y = y(x) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m. \quad (2.9)$$

Observamos la analogía con el apartado 2.1, ya que, la herramienta matemática utilizada que era la ecuación auxiliar, provenía de suponer que la solución a la ecuación era del tipo exponencial $e^{\lambda x}$. En definitiva, la suposición en este caso de que la solución es el límite de una serie nos lleva a emplear el método serie de potencias.

Sustituyendo en (2.8)

$$(1 - x^2) \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m \right)'' - 2x \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m \right)' + l(l + 1) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = 0. \quad (2.10)$$

Según la definición de derivada, para un término general de un polinomio como ax^m , la derivada está dada por $\frac{d}{dx}(ax^m) = m \cdot ax^{m-1}$. Para el caso de una serie tenemos

$$y' = \sum_{\substack{m=0 \\ m=1}}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^{m-1}, \quad (2.11)$$

$$y'' = \sum_{\substack{m=0 \\ m=1 \\ m=2}}^{\infty} (m - 1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2}. \quad (2.12)$$

Sustituyendo en la ecuación e introduciendo las potencias de la variable dentro de los sumatorios llegamos a

$$(1 - x^2) \cdot \sum_{\substack{m=0 \\ m=1 \\ m=2}}^{\infty} (m - 1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2} - 2x \sum_{\substack{m=0 \\ m=1}}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^{m-1} + l(l + 1) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = 0,$$

o equivalentemente,

$$\sum_{\substack{m=0 \\ m=1 \\ m=2}}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2} - \sum_{\substack{m=0 \\ m=1 \\ m=2}}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^m - 2 \sum_{\substack{m=0 \\ m=1}}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^m + l(l+1) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot x^m = 0. \quad (2.13)$$

La nomenclatura $\sum_{m=0}$ quiere decir que $\sum_{m=0} = \sum_{m=1}$. De forma más explícita:

$$y' = \sum_{m=0}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^{m-1} = 0 + a_1 + 2a_2x + \dots \quad (2.14)$$

$$y' = \sum_{m=1}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^{m-1} = a_1 + 2a_2x + \dots \quad (2.15)$$

Vemos el mismo resultado tanto si la sumatoria empieza con $m = 0$ como si empieza con $m = 1$. Algo similar ocurre en los otros dos sumandos donde aparecen $m = 0$, $m = 1$ y $m = 2$.

Ahora buscamos simplificar (2.13) utilizando un único símbolo de sumatoria. Para ello, tratamos cada sumando como ahora se indica

$$\begin{aligned} \text{Primer sumando} &\rightarrow \sum_{\substack{m=0 \\ m=1 \\ m=2}}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2} = \sum_{m=2}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^{m-2} = \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (m-1+2) \cdot (m+2) \cdot a_{m+2} \cdot x^{m-2+2} = \sum_{m=0}^{\infty} (m+1) \cdot (m+2) \cdot a_{m+2} \cdot x^m, \\ \text{Segundo sumando} &\rightarrow \sum_{\substack{m=0 \\ m=1 \\ m=2}}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^m = \sum_{m=0}^{\infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot x^m, \\ \text{Tercer sumando} &\rightarrow 2 \sum_{m=0}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^m = 2 \sum_{m=0}^{\infty} m \cdot a_m \cdot x^m. \end{aligned}$$

Agrupando términos en (2.13) obtenemos finalmente

$$\sum_{m=0}^{\infty} x^m [(m+1)(m+2)a_{m+2} - (m-1)ma_m + 2ma_m + l(l+1)a_m] = 0. \quad (2.16)$$

(2.16) nos obliga a que los coeficientes de la serie de potencias sean todos 0, es decir

$$(m+1)(m+2) \cdot a_{m+2} - m(m-1) \cdot a_m - 2ma_m + l(l+1) \cdot a_m = 0, \quad (2.17)$$

Si simplificamos (2.17) nos queda:

$$a_{m+2} = \frac{m(m+1) - l(l+1)}{(m+1)(m+2)} a_m = -\frac{(l-m)(l+m+1)}{(m+1)(m+2)} \cdot a_m. \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) muestra una relación de recurrencia. A partir de esta ecuación, tenemos:

$$m \text{ es par } \left\{ \begin{array}{l} a_2 = -\frac{l(l+1)}{2} \cdot a_0 \\ a_4 = -\frac{(l-2)(l+3)}{4!} \cdot a_2 = \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} \cdot a_0, \\ \vdots \end{array} \right. \quad (2.19)$$

$$m \text{ es impar } \left\{ \begin{array}{l} a_3 = -\frac{(l-1)(l+2)}{3!} \cdot a_1 \\ a_5 = -\frac{(l-2)(l+3)}{4 \cdot 5} \cdot a_3 = \frac{(l-2)(l+3)(l-1)(l+2)}{4!} \cdot a_1, \\ \vdots \end{array} \right. \quad (2.20)$$

Una solución en serie de potencias de la ecuación de Legendre es, por lo tanto

$$y_{(x)} = a_0 y_{1(x)} + a_1 y_{2(x)}, \quad (2.21)$$

donde $y_{1(x)}$ incluye valores de m par o potencias pares de x e $y_{2(x)}$ incluye valores impares de m o potencias impares de x :

- *Potencias pares de x*

$$y_{1(x)} = a_0 + a_2 x^2 + a_4 x^4 + \dots \quad (2.22)$$

$$y_{1(x)} = a_0 - \frac{l(l+1)}{2!} a_0 \cdot x^2 + \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} a_0 \cdot x^4 + \dots \quad (2.23)$$

$$y_{1(x)} = \left(1 - \frac{l(l+1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} \cdot x^4 + \dots \right) a_0 \quad (2.24)$$

- *Potencias impares de x .*

$$y_{2(x)} = a_1 x + a_3 x^3 + a_5 x^5 + \dots \quad (2.25)$$

$$y_{2(x)} = a_1 x - \frac{(l-1)(l+2)}{3!} a_1 \cdot x^3 + \frac{(l-2)(l+3)(l-1)(l+2)}{5!} a_1 \cdot x^5 + \dots \quad (2.26)$$

$$y_{2(x)} = \left(x - \frac{(l-1)(l+2)}{3!} \cdot x^3 + \frac{(l-2)(l+3)(l-1)(l+2)}{5!} \cdot x^5 + \dots \right) a_1, \quad (2.27)$$

se puede ver como al resolver una ecuación diferencial de orden 2 con coeficientes variables por el método serie de potencias, la solución obtenida es el límite de una serie, la cual es función de una variable x y uno o varios parámetros. El parámetro del cual depende la función obtenida es l , ¿pero qué valores toma l ? Observamos que para ciertos valores de l la serie se reduce a un polinomio. Estos valores de l son:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2.28)$$

Así, tanto las potencias pares o impares de x quedan reducidas a un polinomio de grado l si l es un entero o 0. Para ayudar al entendimiento ilustraremos lo dicho a modo de ejemplo, tomando las potencias pares de x :

$$y_{1(x)} = \left(1 - \frac{l(l+1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} \cdot x^4 + \dots\right) a_0$$

Para $l = 2$

$$y_{1(x)} = \left(1 - \frac{2 \cdot (2+1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{(2-2)2 \cdot (2+1) \cdot (2+3)}{4!} \cdot x^4 + \dots\right) a_0$$

$$P_{l(x)} = (1 - 3x^2)a_0 \quad (2.29)$$

Observamos como para $l = 2$ la función $y_1(x)$ (anteriormente una serie) queda reducida a un polinomio $P_{l(x)}$ de grado 2. Estos polinomios son conocidos como *polinomios de Legendre*.

Por tanto, al resolver una EDOCV por el método serie de potencias obtenemos una serie y, al concretar valores de los parámetros, estas series dejan de serlo para ser polinomios, los cuales son las soluciones particulares de la EDOCV, en este caso la ecuación de Legendre.

Procediendo de manera similar a como hemos mostrado anteriormente, es decir, mediante el empleo de series de potencias y la toma de valores de un parámetro asociado a la ecuación (en nuestro caso l), vamos a poder resolver dicha ecuación diferencial, obteniendo un polinomio, el cual es solución de la componente angular $\Theta_{(\theta)}$.

2.3. Parte radial $R_{(r)}$

La ecuación radial de la ecuación de Schrödinger, tras varias transformaciones que veremos más adelante, presenta la siguiente forma:

$$\frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2} + \frac{2}{\mathcal{P}} \frac{dR}{d\mathcal{P}} + \left(-\frac{l(l+1)}{p^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4} \right) R = 0. \quad (2.30)$$

Esto, escrito en una nomenclatura que ayude más a la comprensión:

$$f'' + \frac{2}{x} f' \left(\frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} \right) f = 0. \quad (2.31)$$

Este caso es similar al anterior, tenemos una EDOCV donde el método y procedimiento resolutivo es idéntico, es decir, debemos emplear serie de potencias seguido de una concreción de los parámetros l y n . Para el caso anterior, la ecuación diferencial derivaba de la ecuación de *Legendre*. Para el caso que nos sucede, deriva de la ecuación de *Laguerre*. Como hemos dicho, aunque para la ecuación angular quede establecida la ecuación de Legendre y para la ecuación radial la ecuación de Laguerre, ambas son ecuaciones lineales con coeficientes variables, donde el método resolutivo de estas ya ha sido ilustrado anteriormente. Por tanto, únicamente se mostrará la estructura de las ecuaciones de tipo Laguerre, mostrando la analogía con la ecuación de Legendre, anteriormente tratada:

EDOCV	Estructura	Método resolutivo	Soluciones particulares
Legendre	$(1 - x^2)y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0$	Serie de potencias	Polinomios de Legendre
Laguerre	$xy'' + (1 - x)y' + ny = 0$	Serie de potencias	Polinomios de Laguerre

Tabla 3: Estructura de ecuaciones tipo Legendre y Laguerre

CAPÍTULO 3: SOLUCIONES DE LAS COMPONENTES DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

En el Capítulo 1 correspondiente a la introducción, admitíamos que la solución de la ecuación de Schrödinger aparecía como producto de dos funciones angulares y otra función radial. En el capítulo anterior, sin mostrar el desarrollo, se realizó una caracterización matemática del tipo de ecuación diferencial que se nos presenta en cada caso y como llegar a sus soluciones, es decir, a las funciones $\Phi_{(\phi)}$, $\Theta_{(\theta)}$ y $R_{(r)}$. También se ofrece una explicación del método matemático necesario para obtener cada una de estas funciones. En el Capítulo 3 pretendemos dar consistencia a lo

expuesto en el capítulo anterior, es decir, al desarrollar cada ecuación de la ecuación de Schrödinger. Demostraremos que este desarrollo nos lleva a las ecuaciones matemáticas mostradas en el Capítulo 2. La solución a estas ecuaciones se obtiene al aplicar el método matemático necesario para cada una de ellas, mostrado y explicado en el Capítulo anterior.

A continuación, explicaremos cómo obtener la solución de cada ecuación, es decir, obtendremos las funciones $\Phi_{(\phi)}$, $\Theta_{(\theta)}$ y $R_{(r)}$.

3.1. Función angular $\Phi_{(\phi)}$

La ecuación angular que debemos resolver para obtener $\Phi_{(\phi)}$ presenta la siguiente forma:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi_{(\phi)}. \quad (3.1)$$

Si transcribimos esta igualdad a una nomenclatura más sencilla queda:

$$\Phi''_{(\phi)} + m^2\Phi_{(\phi)} = 0. \quad (3.2)$$

(3.2) es una ecuación diferencial ordinaria con coeficientes constantes (EDOCC), similar a la que aparece en el apartado 2.1. Su método resolutivo, como ya se ilustra en el apartado 2.1 se basa en el empleo de la ecuación auxiliar, obteniendo como soluciones

$$\Phi_{m(\phi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm im\phi}. \quad (3.3)$$

Si desarrollamos (3.3) empleando la fórmula de Euler $e^{\pm i\alpha} = \cos\alpha \pm i\sin\alpha$ nos queda:

$$\Phi_{m(\phi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \begin{cases} \cos(m\phi) + i\sin(m\phi) \\ \cos(m\phi) - i\sin(m\phi) \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot [\cos(m\phi) \pm i\sin(m\phi)]. \quad (3.4)$$

La constante $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ surge al normalizar la función $\Phi_{m(\phi)}$. Normalizar consiste en imponer que el producto escalar de dos entidades sea igual a la unidad. El producto escalar de dos funciones es la integral del producto de estas funciones:

$$N^2 \int_a^b \Phi_{m(\phi)} \cdot \Phi_{m(\phi)}^* \cdot d\phi = 1, \quad (3.5)$$

donde $\Phi_{m(\phi)}^*$ es la función conjugada compleja de $\Phi_{m(\phi)}$. N es la constante de normalización, obtenida al resolver esta integral e igualarla a 1, es decir, el valor

obtenido para N será aquel que normalice la función mediante la expresión $N\Phi_{m(\phi)}$. La normalización se realiza en un intervalo $[a, b]$. Este intervalo define el lugar o espacio en el que queremos que con probabilidad total se halle la partícula que estamos estudiando, en nuestro caso, el electrón del átomo hidrogenoide. En mecánica cuántica la función de onda no tiene interpretación física directa, en cambio, el cuadrado de la función de onda nos da la probabilidad de encontrar a la partícula en un determinado espacio. Como la probabilidad de un evento siempre está comprendida entre 0 (no ocurrencia) hasta 1 (certeza absoluta de ocurrencia), al imponer la condición de normalización nos aseguramos de que la probabilidad de encontrar a la partícula en un intervalo $[a, b]$ debe ser igual a la unidad, es decir, el movimiento de esta partícula siempre se va a hallar en una región finita del espacio. Esto es totalmente lógico ya que, si no normalizamos la función, al no asegurarnos de que el electrón se encuentra con total certeza en una región confinada al núcleo, este perdería la interacción electrostática que mantiene con el núcleo, invalidando nuestro estudio sobre el átomo hidrogenoide.

3.1.1. Normalización de $\Phi_{m(\phi)}$

Una vez que hemos establecido el sentido mecano-cuántico de normalizar, con el fin de comprender cómo se normaliza una función, normalizaremos $\Phi_{(\phi)}$, obteniendo como constante de normalización $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

El primer paso para normalizar es establecer el intervalo $[a, b]$ en el que la función debe estar definida. En nuestro caso, la función a normalizar es $\Phi_{(\phi)}$, dependiente de la coordenada esférica acimutal ϕ . ϕ está definida en el intervalo 0° a 360° , o lo que es lo mismo, en radianes, de 0 a 2π .

La función $\Phi_{(\phi)}$ queda definida en el intervalo $[0, 2\pi]$. Dicho esto, la normalización de $\Phi_{(\phi)}$ en el intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$ sería

$$N^2 \int_0^{2\pi} \Phi_m \cdot \Phi_m^* d\phi = 1 \left\{ \begin{array}{l} \Phi_m = e^{im\phi} \\ \Phi_m^* = e^{-im\phi} \end{array} \right.$$

$$N^2 \int_0^{2\pi} e^{im\phi} \cdot e^{-im\phi} d\phi = 1$$

$$N^2 \int_0^{2\pi} e^0 d\phi = 1 \rightarrow N^2 [\phi]_0^{2\pi} = 1 \rightarrow N^2 (2\pi - 0) = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

La componente angular $\Phi_{(\phi)}$ normalizada, como hemos visto antes, queda de la siguiente manera

$$\Phi_{m(\phi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\phi}.$$

3.1.2. El número cuántico magnético m

Como hemos podido observar, se ha producido un cambio en la nomenclatura para la componente angular $\Phi_{(\phi)}$ a $\Phi_{m(\phi)}$. Este parámetro m surge al establecer la constante de separación (como vimos en el Capítulo 1) y se conoce popularmente como *número cuántico magnético*, el cual presenta los siguientes valores:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

El número cuántico magnético solo puede tomar valores enteros. Esta limitación de valores para un determinado parámetro se llama cuantización. La cuantización es otro concepto originario de la mecánica cuántica. La mecánica clásica no podía describir los movimientos electrónicos en los átomos, porque en la mecánica clásica la energía varía de forma continua. Los espectros atómicos, con sus frecuencias discretas (cuantizadas), ponen de manifiesto que efectivamente solo están permitidas ciertas energías para el movimiento electrónico, es decir que la energía electrónica está cuantizada. La cuantización tiene lugar en el movimiento ondulatorio, como es el caso, por ejemplo, de la frecuencia fundamental y los sobretonos emitidos por una cuerda de violín.

Todos estos conceptos nos pueden provocar la siguiente duda: ¿por qué surge la cuantización, en este caso, del número cuántico magnético m ?

La necesidad de cuantización reside al establecer las restricciones o condiciones de contorno de la función acimutal $\Phi_{m(\phi)}$. La restricción que nos aparece es que, al ser el átomo una entidad esférica, si recorremos dicho átomo en el eje acimutal, partiendo desde 0, llegaríamos al máximo valor que esta coordenada puede adoptar, y de nuevo, llegaríamos al lugar del que partíamos, es decir, la función $\Phi_{m(\phi)}$ debe ser periódica. Para asegurar la periodicidad de la función, es decir, que al recorrer dicha esfera una distancia 2π nos lleve al lugar de origen, la función $\Phi(\phi)$ debe cumplir

$$\Phi_{m(2\pi)} = \Phi_{m(0)}, \quad (3.6)$$

si desarrollamos esta igualdad

$$\begin{aligned} \Phi_{m(\phi)} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot [\cos(m\phi) \pm i\sin(m\phi)] \\ \Phi_{m(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot [\cos(0) \pm i\sin(0)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \end{aligned}$$

por tanto, para $\Phi_{m(2\pi)}$ tenemos

$$\Phi_{m(2\pi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot [\cos(2\pi m) \pm i\sin(2\pi m)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Para que esto se cumpla, la parte dependiente del coseno debe ser igual a 1 y la parte sinusoidal nula. Esto se consigue cuantizando los valores de m , y estos valores son

$$\begin{cases} \cos(2\pi m) = 1 \rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \\ \sin(2\pi m) = 0 \rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \end{cases}.$$

Hemos observado, que desarrollando las condiciones de contorno que aseguran un correcto comportamiento mecano-cuántico de la función $\Phi_{m(\phi)}$, llegamos a la necesidad de cuantización de un parámetro, el *número cuántico magnético* m .

En resumen, la solución de la función acimutal $\Phi_{m(\phi)}$ para la ecuación de Schrödinger nos lleva a funciones trigonométricas y a la cuantización de un parámetro dependiente de dicha función, obteniendo el número cuántico magnético m .

3.2. Función angular $\Theta_{(\theta)}$

La función angular que en este apartado nos acontece es $\Theta_{(\theta)}$. Recordemos que la naturaleza esférica del átomo junto con la imposibilidad de realizar una separación de variables con coordenadas cartesianas, nos llevó a cambiar la expresión de la ecuación de Schrödinger a coordenadas esféricas.

La ecuación angular a resolver presenta la siguiente estructura:

$$\frac{\sin\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \sin^2\theta = m^2. \quad (3.7)$$

Nuestro objetivo ahora es corroborar lo dicho en el capítulo anterior en lo referente a $\Theta_{(\theta)}$, es decir, demostrar que el método resolutivo de la ecuación (3.7), es similar al

ilustrado en el capítulo anterior. Para ello, realizaremos algunas transformaciones sencillas que no alteren la igualdad que aquí tenemos.

Dicho esto, partiendo de (3.7),

$$\begin{aligned}\frac{\operatorname{sen}\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \cdot \operatorname{sen}^2\theta &= m^2 \\ \frac{\operatorname{sen}\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) &= -l(l+1) \cdot \operatorname{sen}^2\theta + m^2 \\ \operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) &= (m^2 - l(l+1) \cdot \operatorname{sen}^2\theta)\theta.\end{aligned}\tag{3.8}$$

Dividimos por $\operatorname{sen}^2\theta$

$$\begin{aligned}\frac{\operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right)}{\operatorname{sen}^2\theta} &= \frac{m^2 \cdot \theta}{\operatorname{sen}^2\theta} - \frac{l(l+1) \cdot \operatorname{sen}^2\theta \cdot \theta}{\operatorname{sen}^2\theta} \\ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + [l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}] \cdot \theta &= 0.\end{aligned}\tag{3.9}$$

Ahora debemos realizar un cambio de variable $x = \cos\theta$. Para facilitar el entendimiento, separaremos la ecuación (3.8) en dos, realizando el cambio de variable sobre el primer sumando, posteriormente sobre el segundo y finalmente los agruparemos.

$$3.2.1. \text{ Primer sumando: } \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right)$$

Si aplicamos la regla de la cadena obtenemos

$$\begin{aligned}\frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) &= \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \left[\cos\theta \cdot \frac{d\theta}{d\theta} + \operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d^2\theta}{d\theta^2} \right] = \frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \frac{d\theta}{d\theta} + \frac{\operatorname{sen}\theta}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \frac{d^2\theta}{d\theta^2} \\ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) &= \frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \frac{d\theta}{d\theta} + \frac{d^2\theta}{d\theta^2}.\end{aligned}\tag{3.10}$$

Si $x = \cos\theta$, la ecuación (3.10) depende de x y θ , es decir, pasa a ser una ecuación dependiente de dos variables. Para una ecuación dependiente de dos variables, x y θ , sus derivadas están relacionadas y vienen dadas por

$$\frac{d\theta}{d\theta} = \frac{d\theta}{dx} \cdot \frac{dx}{d\theta'}\tag{3.11}$$

que no es más que la aplicación de la regla de la cadena.

Por tanto, si empleamos (3.11) y el cambio de variable $x = \cos\theta$ obtenemos que la primera y segunda derivada están relacionadas de la siguiente forma:

$$x_{(\theta)} = \cos\theta \quad \rightarrow \quad \frac{dx}{d\theta} = -\operatorname{sen}\theta$$

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{d\Theta}{dx} \cdot \frac{dx}{d\theta} = -\operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx}$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = -\cos\theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2\theta \frac{d^2\Theta}{dx^2}.$$

La expresión de la segunda derivada la obtenemos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} &= \frac{d}{d\theta} \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} \left(-\operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} \right) = \frac{d}{d\theta} (-\operatorname{sen}\theta) \cdot \frac{d\Theta}{dx} + \left(-\operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d}{d\theta} \cdot \frac{d\Theta}{dx} \right) = \\ &= -\cos\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} - \operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d}{d\theta} \cdot \frac{d\Theta}{dx} = -\cos\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} - \operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d}{dx} \frac{d\Theta}{d\theta} = \\ &= -\cos\theta \frac{d\Theta}{dx} - \operatorname{sen}\theta \frac{d}{dx} \left(-\operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} \right) = -\cos\theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2\theta \frac{d^2\Theta}{dx^2}. \end{aligned}$$

Dicho esto, sustituimos las expresiones obtenidas para la primera y segunda derivada en (3.10):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= \frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = \frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \left(-\operatorname{sen}\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} \right) + \left(\cos\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2\theta \cdot \frac{d^2\Theta}{dx^2} \right) = \\ &= -2 \cos\theta \frac{d\Theta}{dx} + \operatorname{sen}^2\theta \cdot \frac{d^2\Theta}{dx^2}. \end{aligned}$$

Si utilizamos la identidad trigonométrica $\operatorname{sen}^2\theta + \cos^2\theta = 1$ y aplicamos de nuevo el cambio de variable $x = \cos\theta$ nos queda:

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -2x \frac{d\Theta}{dx} + (1 - x^2) \frac{d^2\Theta}{dx^2} \quad (3.12)$$

3.2.2. Segundo sumando: $\left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta} \right] \cdot \Theta$

Aplicando $\operatorname{sen}^2\theta + \cos^2\theta = 1$ y realizando el cambio de variable $x = \cos\theta$ tenemos:

$$\left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta} \right] \cdot \Theta = \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] \cdot \Theta.$$

3.2.3. Resultado final

Hemos separado la ecuación angular en dos partes, para que la aplicación del cambio de variable y el desarrollo de las derivadas resulte más fácil de comprender. Una vez que las hemos desarrollado, las volvemos a juntar, y nos queda

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta} \right] \cdot \Theta = 0 \quad (3.13)$$

$$(1 - x^2) \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{(1 - x^2)} \right) \cdot \Theta = 0. \quad (3.14)$$

La estructura de esta ecuación coincide con la ecuación asociada de Legendre

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{(1 - x^2)} \right) \cdot y = 0. \quad (3.15)$$

La ecuación (3.16) es idéntica a la *ecuación asociada de Legendre*, la cual es una ecuación diferencial ordinaria con coeficientes variables (EDOCV). Esta presenta la misma naturaleza que la explicada en el apartado (2.2).

Mientras que la resuelta en el apartado (2.2) la llamamos *ecuación de Legendre*, la obtenida aquí se llama *ecuación asociada de Legendre*. Lo primordial es acentuar que ambas son ecuaciones diferenciales con coeficientes variables y se resuelven de manera similar, aplicando el método serie de potencias.

Para que lo expuesto quede más claro, representaremos el paralelismo entre la ecuación de Legendre y su asociada en la siguiente tabla:

Apartado	Ecuación obtenida	Método resolutivo	Soluciones particulares
2.2	Ecuación de Legendre	Método serie de potencias	Polinomios de Legendre $P_{l(x)}$
3.2	Ecuación asociada de Legendre	Método serie de potencias	Polinomios asociados de Legendre $P_l^{[m]}(x)$

Tabla 4: Comparación de ecuaciones tipo Legendre

Además, estas dos funciones están relacionadas mediante la fórmula

$$P_l^{[m]}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} \cdot P_{l(x)}. \quad (3.16)$$

Hasta ahora, hemos transformado la ecuación angular en una ecuación susceptible de ser resuelta por el método de serie de potencias, ilustrado en el capítulo anterior. Esto es, al transformar la ecuación angular en una ecuación de idéntica estructura a la ecuación asociada de Legendre, podemos decir que la solución a dicha ecuación angular será similar a la de la ecuación asociada de Legendre, efectuando el cambio de variable $x = \cos\theta$. Así la función angular $\Theta_{l,m(\cos\theta)}$ serán los polinomios asociados de Legendre

$$\Theta_{l,m(\cos\theta)} = P_l^{|m|}(\cos\theta). \quad (3.17)$$

Podemos observar como el parámetro m también forma parte de la componente angular vista en el apartado anterior. Como también vimos en el apartado anterior m estaba cuantizado, es decir, no podía tomar cualquier valor, sino que tomaba valores discretos. Entonces, ¿qué sabemos del parámetro l ?, ¿adopta l valores continuos o valores discretos?

Para dar respuesta a las anteriores preguntas seguiremos desarrollando la función angular $\Theta_{l,m(\cos\theta)}$ y veremos cómo queda completamente definido el parámetro l .

La solución de la ecuación angular son los polinomios asociados de Legendre. Pero estos polinomios, aun realizando el cambio de variable $x = \cos\theta$, siguen sin ser solución de la ecuación de Schrödinger. Esto es debido a que todavía no hemos establecido en que región del espacio debemos definir la función $\Theta_{l,m(\theta)}$ es decir, todavía debemos normalizar la función $\Theta_{l,m(\theta)}$. Debemos por tanto calcular la constante de normalización N que normaliza $\Theta_{l,m(\theta)}$. Esto, como hemos explicado en el apartado anterior, se realizaba estableciendo la condición de normalización:

$$N^2 \int_a^b \Theta_{l,m(\cos\theta)} \cdot \Theta_{l,m(\cos\theta)}^* d\theta = 1 \left\{ \begin{array}{l} \Theta_{l,m(\theta)} = P_l^{|m|}(\cos\theta) \\ \Theta_{l,m(\theta)}^* = P_l^{|m|}(\cos\theta) \end{array} \right\}, \quad (3.18)$$

en este caso al no presentar $\Theta_{l,m(\theta)}$ parte compleja, la función compleja conjugada es la misma que la función original.

Nos surge la misma duda que en el apartado anterior, y es en qué intervalo $[a, b]$ debemos establecer $\Theta_{l,m(\theta)}$ para que esta función exhiba un buen comportamiento mecano-cuántico. Este intervalo deberá ser entre 0 y π , rango de movimiento de la coordenada esférica θ . Si normalizamos la componente angular $\Theta_{l,m(\theta)}$ en el intervalo $[0, \pi]$, procediendo de manera análoga a como hicimos en el apartado anterior obtenemos N :

$$N^2 \int_0^\pi \Theta_{l,m(\cos\theta)} \cdot \Theta_{l,m(\cos\theta)}^* d\theta = 1 \rightarrow N = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

Finalmente, la solución de $\Theta_{l,m(\theta)}$ normalizada es:

$$\Theta_{l,m(\cos\theta)} = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (3.19)$$

3.2.4. El número cuántico acimutal.

Podemos observar que para ciertos valores de l y m la función $\Theta_{l,m(\cos\theta)}$ deja de adoptar valores reales. Esto nos sugiere que igual que para el caso anterior, a parte de m , el parámetro l también debe estar cuantizado. Los valores posibles son:

- $l \geq 0$: valor de l negativo nos llevaría a la raíz de un número negativo.
- $|m| \leq l$: si $|m| > l$ obtendríamos la raíz de un número negativo.

Por tanto, la introducción de un nuevo parámetro l nos lleva a la modificación de la cuantización del número cuántico magnético m . Anteriormente, m podía tomar únicamente valores enteros, ahora además de lo anterior, su valor absoluto siempre debe ser menor o igual que l . El parámetro l es lo que conocemos como *número cuántico acimutal* y solo puede tomar valores naturales, como hemos justificado anteriormente. Dicho esto, los números cuánticos l y m están relacionados de la siguiente manera:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (3.20)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.21)$$

En conclusión, las soluciones de la ecuación angular válidas para la ecuación de Schrödinger, son los polinomios de Legendre normalizados. La solución obtenida, es decir, $\Theta_{l,m(\cos\theta)}$ además de ser dependiente de θ , lo es de l y m . Para que la función se comporte bien tuvimos que cuantificar l , (obteniendo un nuevo número cuántico llamado *número cuántico acimutal*) y modificar la cuantización del *número cuántico magnético* m .

3.3. Función radial $R_{(r)}$.

Para concluir este capítulo procedemos a resolver la parte radial de la ecuación de Schrödinger. La ecuación radial es la siguiente

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2Zr + 2Er^2 = l(l+1). \quad (3.22)$$

En el capítulo anterior caracterizamos la ecuación radial como una EDOCV, de tipo *Laguerre*, cuyo método resolutivo es, como para el apartado 3.2, el método serie de potencias. ¿Cómo podemos escribir la ecuación angular para que se pueda resolver

por el método serie de potencias, además de presentar una estructura similar a la ecuación de Legendre?

Mediante transformaciones sencillas y al aplicar las condiciones de contorno adecuadas. Dicho esto, si partimos de la ecuación radial:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2Zr + 2Er^2 = l(l+1) \quad (3.22)$$

$$\frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = -R(2Zr + 2Er^2 - l(l+1)),$$

multiplicamos por $\frac{1}{r^2}$:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = -R(2Zr + 2Er^2 - l(l+1)) \cdot \frac{1}{r^2},$$

Quedándonos de la siguiente forma:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dR} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (3.23)$$

Al explicar cada una de las soluciones de la ecuación de Schrödinger, $\Theta_{(\theta)}$ y $\Phi_{(\phi)}$, hemos definido en qué intervalo deben estar definidas y que esto dependía de cada coordenada esférica θ y ϕ , respectivamente. Ahora tenemos una ecuación dependiente de la coordenada esférica r . Esta coordenada define la distancia al origen y toma valores desde 0 hasta ∞ .

Para que $R_{(r)}$ se comporte bien para valores grandes de r establecemos:

$$R_{(r)} \rightarrow 0 \text{ cuando } r \rightarrow \infty$$

r es la distancia que separa el electrón del núcleo. El electrón se encuentra ligado al núcleo mediante fuerzas de Coulomb, si el electrón se encuentra a una distancia $r = \infty$ del núcleo, la atracción electrostática desaparece, provocando que la componente radial $R_{(r)}$ se anule. Que la función radial se anule cuando r tiende a infinito implica que la energía de estos estados siempre sea negativa (el cero de energía corresponde a dos cargas en reposo infinitamente separadas). Cuando r tiende a infinito, el electrón está cada vez más lejos del núcleo y el cero de energía corresponde al electrón a una separación infinita del núcleo. El cero de energía es una cuestión de convención en lugar de ser una cantidad que se pueda determinar.

Dicho esto, estableceremos algunas equivalencias que posteriormente acoplaremos a la ecuación radial, con el fin que hemos dicho anteriormente, que es el obtener una ecuación cuyo método resolutivo sea similar al visto en el capítulo anterior. Tomamos

$$\alpha^2 = -2E \quad n = \frac{Z}{\alpha}, \quad (3.24)$$

y definimos la nueva variable

$$\mathcal{P}_{(r)} = 2\alpha r, \quad (3.25)$$

si aplicamos la regla de la cadena, como hicimos en el apartado 3.2, obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{(r)} = 2\alpha r &\rightarrow \frac{d\mathcal{P}}{dr} = 2\alpha \\ \frac{dR}{dr} &= \frac{dR}{d\mathcal{P}} \cdot \frac{d\mathcal{P}}{dr} = 2\alpha \frac{dR}{d\mathcal{P}} \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} = 4\alpha^2 \frac{d^2R}{d\mathcal{P}^2}. \quad (3.27)$$

Ahora seguimos desarrollando la ecuación radial, introduciendo además de las expresiones de primera y segunda derivada, las condiciones de contorno. De manera análoga al apartado anterior, para facilitar la comprensión, la separaremos en dos sumandos que posteriormente agruparemos.

$$3.3.1. \text{ Primer sumando: } \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right)$$

Si tenemos:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right), \quad (3.28)$$

aplicamos la regla de la cadena:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \left(2r \frac{dR}{dr} + r^2 \frac{d^2R}{dr^2} \right),$$

introducimos las expresiones para la primera y segunda derivada obtenidas en (3.26) y (3.27)

$$\frac{1}{r^2} \cdot \left(2r \cdot 2\alpha \frac{dR}{d\mathcal{P}} + r^2 \cdot 4\alpha^2 \frac{d^2R}{d\mathcal{P}^2} \right),$$

sacamos factor común $4\alpha r$, quedándonos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \cdot 4\alpha r \left(\frac{dR}{d\mathcal{P}} + r\alpha \frac{d^2R}{d\mathcal{P}^2} \right) \\ \frac{1}{r} \cdot 4\alpha \left(\frac{dR}{d\mathcal{P}} + r\alpha \frac{d^2R}{d\mathcal{P}^2} \right). \end{aligned}$$

3.3.2. Segundo sumando: $\left(\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R$

$$\left(\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R \quad (3.29)$$

Introducimos las equivalencias $\alpha^2 = -2E$ y $n = \frac{Z}{\alpha}$:

$$\left(-\frac{l(l+1)}{\left(\frac{\mathcal{P}}{2\alpha}\right)^2} + \frac{2n\alpha}{\left(\frac{\mathcal{P}}{2\alpha}\right)} - \alpha^2\right)R$$

$$\left(-\frac{4\alpha^2 l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{4\alpha^2 n}{\mathcal{P}} - \alpha^2\right)R,$$

sacamos factor común $4\alpha^2$:

$$4\alpha^2 \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R. \quad (3.30)$$

3.3.3. Resultado final

Si agrupamos sumando 1 y sumando 2 nos queda:

$$\frac{1}{r} \cdot 4\alpha \left(\frac{dR}{d\mathcal{P}} + r\alpha \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2}\right) + 4\alpha^2 \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R. \quad (3.31)$$

Sacamos factor común 4α :

$$4\alpha \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \left(\frac{dR}{d\mathcal{P}} + r\alpha \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2}\right) + \alpha \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R\right] = 0.$$

Introducimos $\mathcal{P} = 2\alpha r$:

$$\frac{2\mathcal{P}}{r} \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \left(\frac{dR}{d\mathcal{P}} + r\alpha \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2}\right) + \frac{\mathcal{P}}{2r} \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R\right] = 0$$

$$\frac{2\mathcal{P}}{r^2} \cdot \frac{dR}{d\mathcal{P}} + \frac{2\mathcal{P}}{2r^2} \cdot \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2} + \frac{2\mathcal{P}}{2r^2} \cdot \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R = 0$$

$$\frac{2\mathcal{P}}{r^2} \cdot \frac{dR}{d\mathcal{P}} + \frac{\mathcal{P}^2}{r^2} \cdot \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2} + \frac{\mathcal{P}^2}{r^2} \cdot \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R = 0.$$

Sacamos factor común $\frac{\mathcal{P}^2}{r^2}$:

$$\frac{\mathcal{P}^2}{r^2} \left(\frac{2}{\mathcal{P}} \cdot \frac{dR}{d\mathcal{P}} + \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2} + \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4}\right)R\right) = 0. \quad (3.32)$$

Si $\mathcal{P} = 2\alpha r \rightarrow \frac{\mathcal{P}^2}{r^2} = 4\alpha^2$. Sustituimos esto en (3.32):

$$4\alpha^2 \left(\frac{2}{\mathcal{P}} \cdot \frac{dR}{d\mathcal{P}} + \frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2} + \left(-\frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + \frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{1}{4} \right) R \right) = 0.$$

Como $4\alpha^2 \neq 0$, el otro término debe ser 0. Por tanto, la ecuación final tendría la siguiente forma:

$$\frac{d^2 R}{d\mathcal{P}^2} + \frac{2}{\mathcal{P}} \cdot \frac{dR}{d\mathcal{P}} \left(\frac{n}{\mathcal{P}} - \frac{l(l+1)}{\mathcal{P}^2} + -\frac{1}{4} \right) R = 0. \quad (3.33)$$

(3.33) será la ecuación que mediante serie de potencias nos llevará a la solución de la ecuación radial.

Como hemos dicho anteriormente, podemos escribir la ecuación radial con una estructura similar a las ecuaciones de tipo Laguerre. La ecuación de Laguerre presenta la siguiente forma:

$$xy'' + (1-x)y' + ny = 0. \quad (3.34)$$

Si comparamos ambas ecuaciones, podemos ver cómo la ecuación de Laguerre y la ecuación radial no presentan similitud alguna. Entonces, ¿por qué hemos dicho que la ecuación radial era de tipo Laguerre?

En el apartado 3.2 vimos cómo la ecuación angular presentaba una estructura similar a una ecuación que derivaba de la ecuación de Legendre, llamada ecuación asociada de Legendre. En este apartado ocurre algo parecido, la solución a la ecuación radial es de tipo Laguerre, pero no es exactamente esta ecuación si no una que deriva de ella. Nuestro objetivo ahora será relacionar la ecuación radial con la ecuación de Laguerre.

Como sabemos, la ecuación de Laguerre es una EDOCV capaz de ser resuelta por el método serie de potencias. Este tipo de ecuaciones, las EDOCV, al pretender que sean aplicables a las ciencias físicas, se transforman y surgen las ecuaciones asociadas. Las soluciones a estas ecuaciones asociadas son los polinomios asociados. Pero aún hay más, si a las ecuaciones asociadas, le inducimos un cambio de variable, surge otro tipo de ecuación, cuya solución ya no son los polinomios asociados. Este nuevo tipo de ecuación, que llamaremos *ecuación variada de Laguerre*, presenta una estructura similar a la ecuación radial:

$$f'' + \frac{2}{x} f' + \left(\frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} \right) f = 0.$$

Podemos observar que esta ecuación diferencial, originaria de la ecuación asociada de Laguerre, es idéntica a la ecuación radial. Las soluciones a esta ecuación se llaman funciones asociadas de Laguerre y son del tipo

$$f_{n,l}(x) = e^{-\frac{x}{2}} \cdot x^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(x), \quad (3.35)$$

donde $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ son los polinomios asociados de Laguerre y vienen dados por

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} \left[e^x \frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}} (x^{n+l} \cdot e^{-x}) \right] \quad (3.36)$$

En conclusión, la ecuación radial es idéntica a la ecuación variada de Laguerre, que surge al inducir un cambio de variable en la ecuación asociada de Laguerre. Las soluciones de la ecuación radial, como de la ecuación variada de Laguerre son las funciones asociadas de Laguerre. Puede parecer liso, pero al fin y al cabo este tipo de ecuación es una EDOCV cuya naturaleza es de tipo Laguerre, y se resuelve de igual manera que la resuelta en el capítulo anterior, aplicando el método serie de potencias. Así, nuestro propósito que es ilustrar el método matemático empleado para resolver cada una de las ecuaciones que surgen de la ecuación de Schrödinger queda totalmente cubierto. Para una mejor comprensión resumiremos lo dicho a modo de esquema:

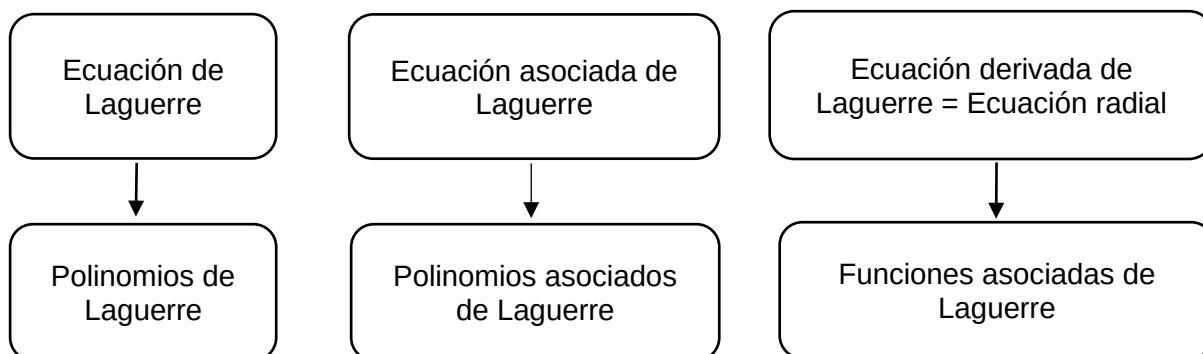


Figura 1: Soluciones particulares de las ecuaciones de tipo Laguerre

Las soluciones de la ecuación radial serán por tanto las funciones asociadas de Laguerre, pero estas funciones siguen sin ser solución de la ecuación de Schrödinger. Para que sean solución de la ecuación de Schrödinger, debemos normalizarlas.

El intervalo en el que debemos normalizar es aquel en el que está definida la coordenada esférica r está definida y este intervalo, como hemos dicho antes, es $[0, \infty)$. La constante de normalización obtenida al normalizar en $0 \leq r < \infty$ es

$$N = - \left[\left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.37)$$

Por tanto, la solución radial de la ecuación de Schrödinger es

$$R_{n,l}(\mathcal{P}) = - \left[\left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\mathcal{P}}{2}} \cdot \mathcal{P}^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P}). \quad (3.38)$$

3.3.4. El número cuántico principal n .

Si analizamos (3.38), a parte de depender del radio ($\mathcal{P} = 2\alpha r$), depende de dos parámetros n y l . El parámetro l ya nos apareció en el apartado anterior y lo designamos como número cuántico azimutal l , ahora debemos definir n .

Podemos ver en la ecuación (3.38) que n , al igual que el número cuántico l , no puede presentar valores continuos si no que debe estar cuantizado. Las restricciones que debemos imponerle a estos parámetros para que la función radial siga siendo continua en el intervalo $0 \leq r < \infty$ son las siguientes:

- $n > 0$: Si $n = 0$, obtendríamos una indeterminación del tipo $\frac{K}{0}$ en la ecuación radial.
- $n - l - 1 \geq 0$: Si $n - l - 1$ fuera menor que 0, obtendríamos la raíz de un número negativo.

Si desarrollamos la inecuación obtenemos:

$$n - l - 1 \geq 0 \rightarrow n - 1 \geq l, \quad (3.39)$$

la conclusión que obtenemos es que el número cuántico azimutal l siempre debe ser una unidad menor que n .

A parte de la cuantización de n y l , otro aspecto que podemos deducir de la componente radial es el hecho de que la energía se encuentra cuantizada. Nótese que la energía, E , solo aparece en la ecuación radial y no en las ecuaciones angulares. Así, los valores permitidos de la energía o la cuantización de la energía se obtienen a partir de (3.24). Si $\alpha = \frac{Z}{n}$ y $E = -\frac{\alpha^2}{2}$. Por tanto:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.40)$$

Siendo E_n los valores propios del operador hamiltoniano, como explicamos en el Capítulo 1.

Globalmente, la redacción del Capítulo 3 nos ha llevado a obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Al llegar a estas soluciones hemos tenido que establecer unas condiciones de contorno. Estas condiciones de contorno junto con la resolución matemática de cada ecuación nos ha llevado a la cuantización de ciertos parámetros, conocidos como números cuánticos. Con las condiciones de contorno establecidas en la ecuación radial justificamos la cuantización de energía.

Los números cuánticos obtenidos junto con los valores posibles los representamos a modo de tabla:

Número cuántico	Representación	Valores posibles
Número cuántico principal	n	$n = 1, 2, 3, \dots$
Número cuántico acimutal	l	$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$
Número cuántico magnético	m	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$

Tabla 5: Representación y valores posibles de los números cuánticos.

CAPÍTULO 4. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS ORBITALES.

Si echamos la vista atrás, partiendo de una ecuación diferencial como la ecuación de Schrödinger, con el fin de resolverla, comenzamos aplicando sobre esta el método de separación de variables. Este método consiste en suponer que la solución de la ecuación de Schrödinger tiene las componentes separadas

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot Y_{(\theta,\phi)} = \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)},$$

donde $R_{(r)}$ recibiría el nombre de función radial y $Y_{(\theta,\phi)}$ son los conocidos armónicos esféricos.

Se consiguió expresar una función dependiente de tres variables como el producto de tres funciones, cada una dependiente de una variable. A ellas llegamos aplicando los métodos matemáticos expuestos en el Capítulo 2. Mientras aplicamos los métodos matemáticos y establecemos las condiciones de contorno, vimos cómo era necesario cuantizar unos determinados parámetros, emergentes en las soluciones de la ecuación de Schrödinger, estos parámetros son conocidos como números cuánticos. Los valores posibles de los números cuánticos quedaron representados en la Tabla 7. Cabe decir que, al resolver la ecuación de Schrödinger, establecimos el núcleo del átomo como una entidad fija, siendo el electrón el que se movía.

El objetivo de este capítulo será por tanto representar gráficamente los orbitales atómicos. Explicaremos como obtener la función de un orbital sencillo como $\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$, y después lo representaremos gráficamente. Procediendo de manera similar, representaremos gráficamente otros orbitales atómicos.

Los orbitales atómicos del átomo hidrogenoide se obtienen al establecer los números cuánticos de la función de onda $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$, es decir, si damos valores a los números cuánticos, obtenemos un orbital. Los valores posibles que pueden tomar los números cuánticos, se muestran en la Tabla 7. Para ayudar al entendimiento, ilustraremos la relación entre la función de onda, números cuánticos y orbital a modo de tabla:

Función de onda	Números cuánticos	Orbital
$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$	$n = 1$ $l = 0$ $m = 0$	$\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$
	$n = 2$ $l = 0, 1$ $m = 0, \pm 1$	$\Psi_{200}(r,\theta,\phi)$ $\Psi_{201}(r,\theta,\phi)$ $\Psi_{20-1}(r,\theta,\phi)$ $\Psi_{210}(r,\theta,\phi)$ $\Psi_{211}(r,\theta,\phi)$ $\Psi_{21-1}(r,\theta,\phi)$

Tabla 6: Relación de función de onda, números cuánticos y orbital.

Hemos pasado de un orbital posible para una función de onda con $n = 1$, a seis orbitales posibles si $n = 2$. El número cuántico n determina los posibles valores de l y m , por esta razón se denomina número cuántico principal.

4.1. OBTENCIÓN ORBITAL $\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$.

Hasta ahora en este Capítulo nos hemos limitado a explicar el concepto de orbital y cómo partiendo de $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$, obtenemos los diferentes orbitales. Sabemos además que un orbital es una función de onda con los números cuánticos definidos. Entonces, ¿cómo obtenemos la función de un orbital? ¿Cuál es la función matemática de un orbital con números cuánticos, por ejemplo, $n = 1, l = 0, m = 0$?

La función matemática $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ se obtiene al sustituir los números cuánticos en las soluciones de la ecuación de Schrödinger, es decir, al sustituir $n = 1$, $l = 0$ y $m = 0$ en (3.38), (3.19) y en (3.2). No olvidemos que, aunque la función radial (3.38) está expresada en función de $\mathcal{P}$, esta depende del radio, ya que $\mathcal{P} = 2\alpha r$. Por tanto, $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ quedaría como sigue

$$\Psi_{100(r,\theta,\phi)} = R_{10}(r) \cdot \Theta_{00}(\theta) \cdot \Phi_{00}(\phi) = R_{10}(r) \cdot Y_{00}(\theta,\phi). \quad (4.2)$$

Obtendremos la función orbital $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ en dos pasos. Primero obtendremos la función radial y posteriormente la función angular. $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ será el producto de estas dos funciones. Para representar gráficamente el orbital $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ obraremos de manera similar, representando por una parte la función radial y por otra parte los armónicos esféricos. $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ es una función dependiente de tres variables, por tanto, necesitaríamos un sistema de coordenadas de 4 dimensiones; 3 dimensiones para cada una de las coordenadas más una dimensión más para la función que queremos representar. Al no existir tal sistema de coordenadas, representamos la función radial y los armónicos esféricos por separado. Para la representación gráfica se utilizará el programa *Mathematica*.

4.1.1. Función radial $R_{10}(r)$

Sea la función radial

$$R_{n,l}(\mathcal{P}) = \left[\left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\mathcal{P}}{2}} \cdot \mathcal{P}^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P}),$$

si introducimos la igualdad $\mathcal{P} = \frac{2Zr}{na_0}$ nos queda:

$$R_{n,l}(\mathcal{P}) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\frac{2Zr}{na_0}}{2}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P}). \quad (4.3)$$

Donde $\mathcal{P} = \frac{2Zr}{na_0}$ es una combinación de las ecuaciones (3.26) y (3.27), que son las condiciones de contorno establecidas en la ecuación radial. El radio de Bohr es la unidad atómica de distancia, al añadir el radio de Bohr a la función radial, la conseguimos expresar en unidades atómicas, simplificación los cálculos.

Supondremos que $Z = 1$, es decir, obtendremos el orbital para el átomo de hidrógeno. Si quisiéramos obtener el orbital $\Psi_{100(r,\theta,\phi)}$ para otro átomo hidrogenoide, como ${}^4_2\text{He}^+$, en este caso $Z = 2$.

Dicho esto, seguimos trabajando con la función radial. Si sustituimos $Z = 1$, $n = 1$ y $l = 0$ en (4.3) tenemos

$$R_{10}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{1 \cdot a_0} \right)^3 \cdot \frac{(1 - 0 - 1)!}{2 \cdot 1[(1 + 0)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{2Zr}{na_0}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P})$$

$$R_{10}(r) = - \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P}), \quad (4.4)$$

tan solo quedaría desarrollar $L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P})$ para acabar con la parte radial. Por ser un poco más complejo, lo desarrollaremos a parte.

4.1.1.1. Los polinomios asociados de Laguerre $L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P})$.

Como dijimos en el Capítulo 3, $L_{n+l}^{2l+1}(\mathcal{P})$ son los *polinomios asociados de Laguerre* y vienen dados por

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{d\mathcal{P}^{2l+1}} \left[e^x \frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}} (x^{n+l} \cdot e^{-x}) \right],$$

si añadimos en (3.36) los valores de los números cuánticos $n = 1$ y $l = 0$ nos queda

$$L_1^1(\mathcal{P}) = \frac{d}{d\mathcal{P}} \left[e^{\mathcal{P}} \frac{d}{d\mathcal{P}} (\mathcal{P} \cdot e^{-\mathcal{P}}) \right],$$

el desarrollo de $L_1^1(\mathcal{P})$ sería

$$L_1^1(\mathcal{P}) = \frac{d}{d\mathcal{P}} [e^{\mathcal{P}} \cdot (1 \cdot e^{-\mathcal{P}} - 1 \cdot e^{-\mathcal{P}} \cdot \mathcal{P})]$$

$$L_1^1(\mathcal{P}) = \frac{d}{d\mathcal{P}} [e^{\mathcal{P}} \cdot e^{-\mathcal{P}} (1 - \mathcal{P})]$$

$$L_1^1(\mathcal{P}) = \frac{d}{d\mathcal{P}} [(1 - \mathcal{P})]$$

$$L_1^1(\mathcal{P}) = -1. \quad (4.5)$$

4.1.1.2. Resultado final

La función radial, tras resolver los polinomios asociados de Laguerre quedaría

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (4.6)$$

La representación gráfica de $R_{10}(r)$ frente a r sería:

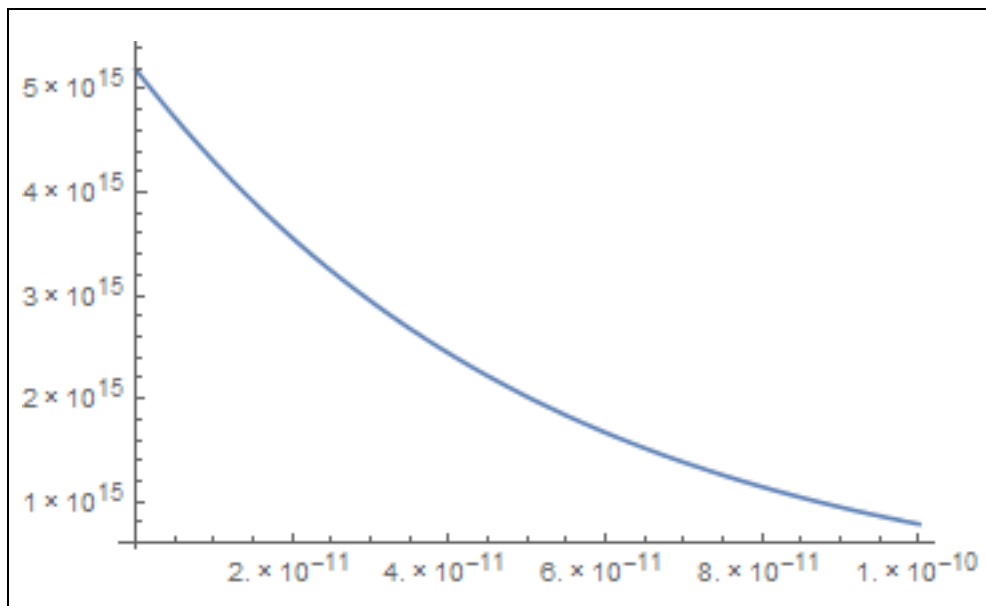


Ilustración 1: Gráfico de $R_{10}(r)$ frente a r , ambos expresados en metros.

La función radial nos da información de cómo varía R con la distancia, para una orientación fija. Podemos ver en Gráfica 1 que para grandes valores de r , la función radial se anula, es decir, $R_{(r)} \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$. Esta es la condición de contorno establecida en el Capítulo 3 para la función radial. r es la distancia entre el protón y el electrón, cuando la distancia entre estas dos cargas es muy grande, debe desaparecer casi la interacción. Observamos además que la función radial tiene un máximo en $r = 0$, esto significa que el máximo valor de la función radial está sobre el núcleo del átomo, lo cual no tiene significado físico. Como hemos dicho antes, Ψ no tiene significado físico, sino que es Ψ^2 quien lo tiene. Ψ^2 está relacionado con la *densidad electrónica*, y esta densidad electrónica, en mecánica cuántica es proporcional a la *probabilidad* de que el electrón esté en algún punto del espacio atómico. El significado físico de la función de onda no se tratará en este trabajo, únicamente nos limitaremos a representar gráficamente las soluciones de la ecuación de Schrödinger.

4.1.2. Armónicos esféricos Y_{00} .

Los armónicos esféricos presentan la siguiente forma

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m}(\cos\theta) \cdot \Phi_m(\phi),$$

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\phi}, \quad (4.7)$$

si introducimos $l = 0$ y $m = 0$ en (4.7) tenemos

$$\begin{aligned}
Y_{l,m}(\theta,\phi) &= \sqrt{\frac{(2 \cdot 0 + 1)}{2} \cdot \frac{(0 - |0|)!}{(0 + |0|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i \cdot 0 \cdot \phi} \\
Y_{l,m}(\theta,\phi) &= \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \\
Y_{l,m}(\theta,\phi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta). \tag{4.8}
\end{aligned}$$

Hemos procedido de manera semejante al subapartado anterior, es decir, hemos desarrollado la función angular completa excepto $P_l^{|m|}(\cos\theta)$. Estos son los *polinomios asociados de Legendre*, que desarrollaremos a continuación.

4.1.2.1. Los polinomios asociados de Legendre $P_l^{|m|}(\cos\theta)$

Los polinomios asociados de Legendre están relacionados con los polinomios de Legendre de la siguiente forma

$$P_l^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} \cdot P_l(x),$$

si aplicamos el cambio de variable $x = \cos\theta$ realizado en el apartado 3.2

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = (1 - \cos^2\theta)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{d\cos^{|m|}} \cdot P_l(\cos\theta), \tag{4.9}$$

sustituimos $l = 0$ y $m = 0$ en (4.9)

$$P_0^{|0|}(\cos\theta) = (1 - \cos^2\theta)^{\frac{|0|}{2}} \cdot \frac{d^{|0|}}{dx^{|0|}} \cdot P_0(\cos\theta) \tag{4.10}$$

$$P_0^{|0|}(\cos\theta) = P_0(\cos\theta). \tag{4.11}$$

Vemos que para $l = 0$ y $m = 0$, los polinomios asociados de Legendre quedan reducidos a los polinomios de Legendre. Por tanto, solo nos quedaría obtener el polinomio de Legendre $P_l(\cos\theta)$ para $l = 0$, es decir $P_0(\cos\theta)$.

Como dijimos en el Capítulo 2, los polinomios de Legendre se obtienen al parametrizar en las series el valor l . Estas series se obtienen al desarrollar la ecuación de Legendre por el método serie de potencias. Así, $P_0(\cos\theta)$ lo obtendríamos de la siguiente forma: Si partimos de la ecuación (2.8) que es la ecuación de Legendre

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + l(l + 1)y = 0,$$

la solución obtenida al desarrollar la ecuación de Legendre por serie de potencias es

$$y(x) = a_0 y_{1(x)} + a_1 y_{2(x)}$$

$$y_{1(x)} = (1 - \frac{l(l+1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} \cdot x^4 + \dots) a_0$$

$$y_{2(x)} = (x - \frac{(l-1)(l+2)}{3!} \cdot x^3 + \frac{(l-2)(l+3)(l-1)(l+2)}{5!} \cdot x^5 + \dots) a_1,$$

donde $y_{1(x)}$ e $y_{2(x)}$ representa a las potencias pares e impares de x , respectivamente. Tan solo debemos sustituir el valor $l = 0$ en $y_{1(x)}$. El hecho de sustituir en $y_{1(x)}$ en lugar de en $y_{2(x)}$ se debe a que, como hemos reflejado en el Capítulo 2 mediante la relación de recurrencia, $y_{1(x)}$ es válida para valores pares de m (incluido el 0), mientras que $y_{2(x)}$ solo es válida para los valores impares de m . Como en nuestro caso $l = 0$ y $m = 0$, debemos emplear $y_{1(x)}$ en lugar de $y_{2(x)}$. Por tanto, si empleamos $y_{1(x)}$, añadiendo el cambio de variable $x = \cos\theta$ nos queda

$$y_{1(\cos\theta)} = (1 - \frac{0(0+1)}{2!} \cdot \cos^2\theta + \frac{(0-2) \cdot 0 \cdot (0+1) \cdot (0+3)}{4!} \cdot \cos^2\theta + \dots) a_0$$

$$P_{0(\cos\theta)} = 1 \cdot a_0, \quad (4.12)$$

donde a_0 es una constante arbitraria no nula. No debemos confundir esta constante con el radio de Bohr a_0 . Para facilitar los cálculos escogeremos la constante arbitraria de manera que $P_{0(\cos\theta)} = 1$. De modo que, el valor de $P_0^{l0}(\cos\theta)$ será

$$P_0^{l0}(\cos\theta) = P_{0(\cos\theta)} = 1.$$

4.1.2.2. Resultado final

La función angular quedaría

$$Y_{00(\theta,\phi)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot P_l^{l0}(\cos\theta)$$

$$Y_{00(\theta,\phi)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

Una representación gráfica de las superficies de nivel de $Y_{00(\theta,\phi)}$ se acompaña a continuación:

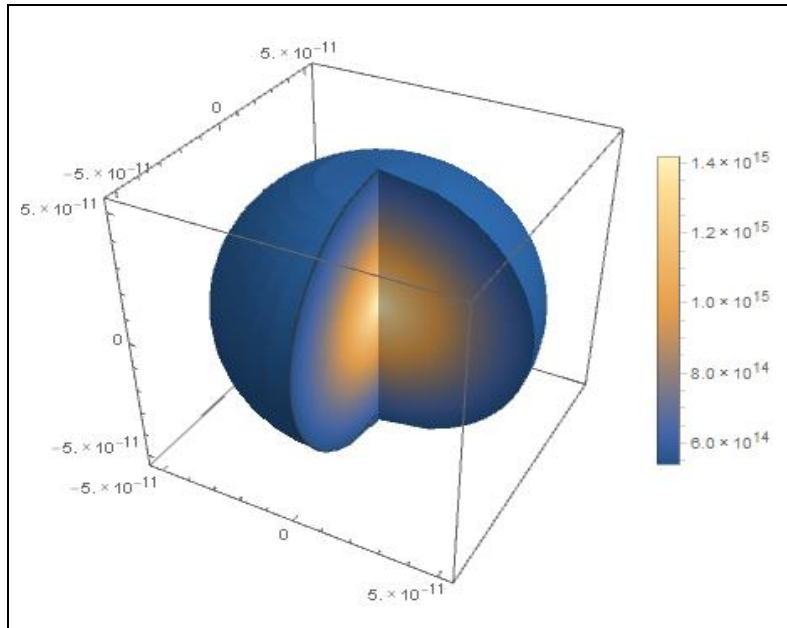


Ilustración 2: Gráfico de $Y_{00}(\theta, \phi)$ frente a θ y ϕ , ambos expresados en metros.

Otro tipo de representación es mediante el empleo de diagramas de *curvas de nivel* en un plano apropiado que contiene al núcleo. La representación mediante curvas de nivel en el corte con el plano $z = 0$ sería:

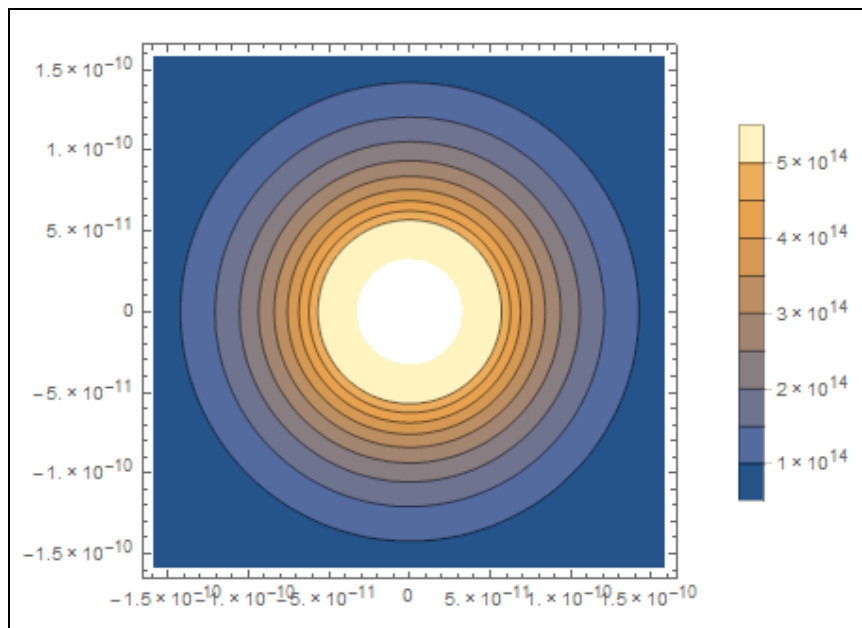


Ilustración 3: Diagrama de curvas de nivel para $z = 0$ de $Y_{00}(\theta, \phi)$.

puede verse en Ilustración 3 que la representación de $Y_{00}(\theta, \phi)$ es parecida a una esfera. Esto es algo común en cualquier orbital con $l = 0$. Los orbitales con $l = 0$ son conocidos popularmente como *orbitales s*.

4.1.3. Función orbital $\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$.

Finalmente, la función orbital $\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$ es la siguiente

$$\Psi_{100}(r,\theta,\phi) = R_{20}(r) \cdot Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{a_0^{3/2} \cdot \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

4.2. OBTENCIÓN DE OTROS ORBITALES.

Procediendo de manera similar al apartado anterior, se obtienen todos los orbitales. En este apartado se mostrarán las funciones de algunos orbitales, además de la representación gráfica de la parte radial y de los armónicos esféricos.

4.2.1. Orbitales $\Psi_{200}(r,\theta,\phi)$ y $\Psi_{210}(r,\theta,\phi)$.

Las funciones de estos orbitales son las siguientes

$$\Psi_{200}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{a_0^{3/2} \cdot 4\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right),$$
$$\Psi_{210}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{a_0^{5/2} \cdot 4\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot r \cos\theta.$$

La representación de la parte radial para cada orbital quedaría de la siguiente forma

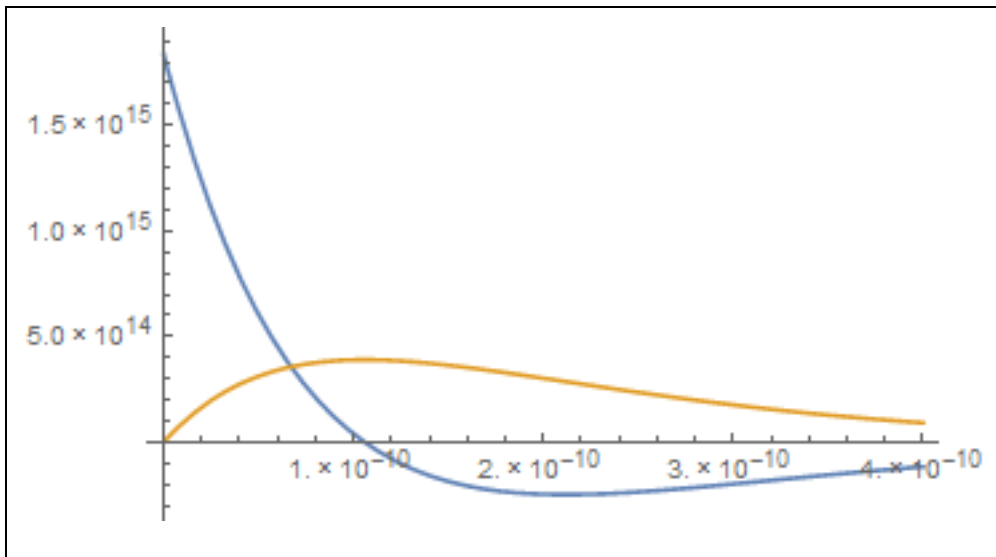


Ilustración 4: Gráficas radiales. $R_{(20)}$ (azul) y $R_{(21)}$ (amarillo).

Como podemos ver, $R_{20}(10^{-10}) = 0$. Esta región donde la función radial (y por lo tanto la función de onda) se anula se denomina *nodo*. No todas las funciones de onda

presentan nodos, este es el caso de $R_{21}(r)$, la cual no se anula para ningún valor de r (sin contar el 0). El número de nodos radiales viene dado por:

$$\text{Número de nodos} = n - l - 1 \quad (4.13)$$

Por tanto, para los orbitales $\Psi_{300}(r,\theta,\phi)$, $\Psi_{310}(r,\theta,\phi)$ y $\Psi_{320}(r,\theta,\phi)$ el número de nodos radiales sería

$$\Psi_{300}(r,\theta,\phi) \rightarrow \text{Número de nodos} = 2$$

$$\Psi_{310}(r,\theta,\phi) \rightarrow \text{Número de nodos} = 1$$

$$\Psi_{320}(r,\theta,\phi) \rightarrow \text{Número de nodos} = 0$$

Lo cual contrasta perfectamente con la representación radial de cada orbital:

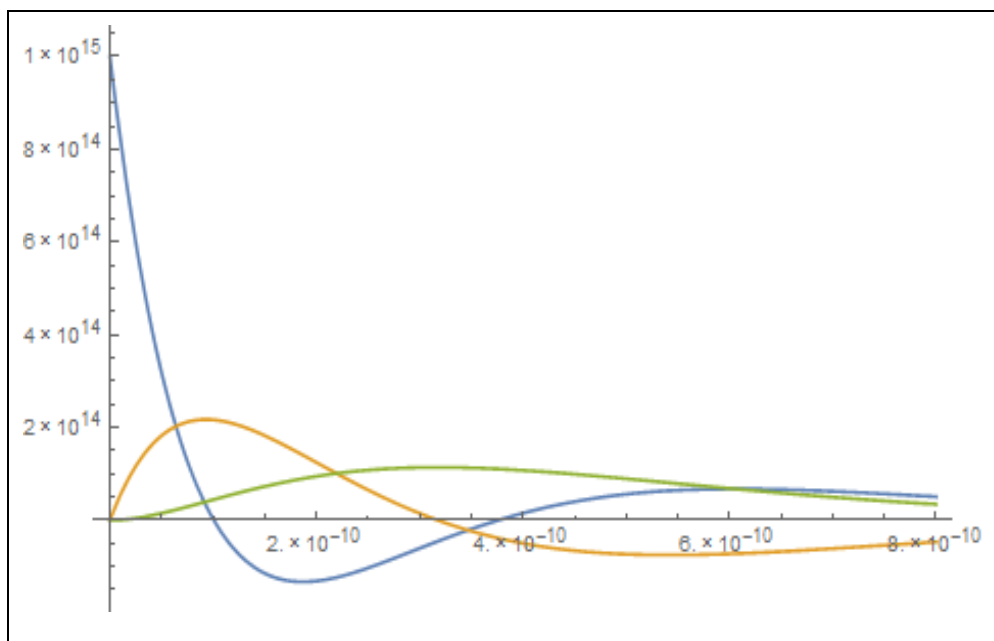


Ilustración 5: Gráficas radiales. $R_{30}(r)$ (azul) y $R_{31}(r)$ (amarillo) y $R_{32}(r)$ (verde).

Para la representación de los armónicos esféricos, representaremos únicamente $Y_{10}(\theta,\phi)$, No representaremos los armónicos esféricos de $\Psi_{200}(r,\theta,\phi)$ porque en este caso, al igual que en $\Psi_{100}(r,\theta,\phi)$, l es igual a 0 y ambos son orbitales s.

La representación de $Y_{10}(\theta,\phi)$ la mostramos a continuación

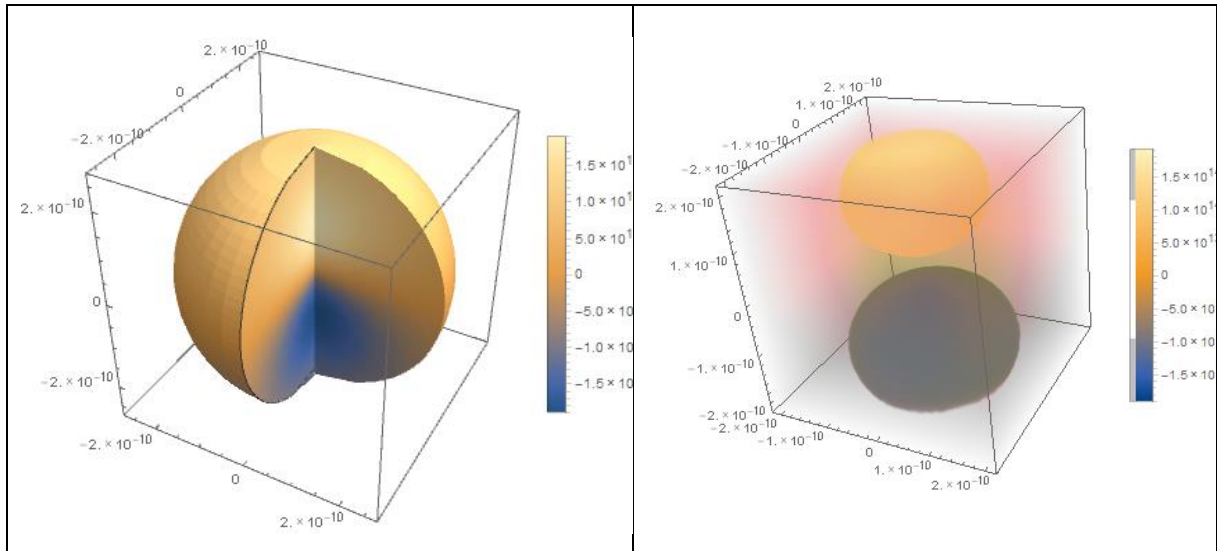


Ilustración 6: Representación gráfica de $Y_{100}(\theta, \phi)$ frente a θ y ϕ . Ilustración 7: Ampliación $Y_{00}(\theta, \phi)$

El diagrama de curvas de $Y_{10}(\theta, \phi)$ es como sigue

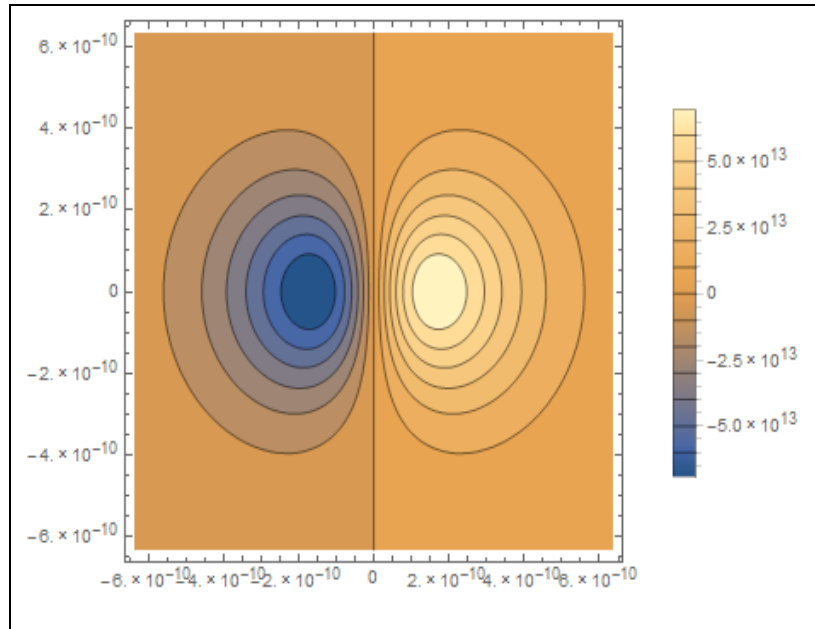


Ilustración 8: Diagrama de curvas de nivel de $Y_{10}(\theta, \phi)$.

Mientras $Y_{00}(\theta, \phi)$ se equiparaba a una esfera (Ilustraciones 2 y 3), $Y_{10}(\theta, \phi)$ tiene forma de dos lóbulos. En el lóbulo de color azul los armónicos esféricos tienen valores negativos mientras que en el lóbulo amarillo positivos. La forma lobular aparece en orbitales con $l = 1$, que son conocidos como *orbitales p*.

4.2.2. Orbital $\Psi_{320}(r, \theta, \phi)$.

Para finalizar este capítulo, mostraremos la función orbital $\Psi_{320}(r, \theta, \phi)$. Únicamente mostraremos los armónicos esféricos $Y_{20}(r, \theta, \phi)$ sin mostrar la representación de la parte radial $R_{32}(r)$, ya que esta se expuso en Ilustración 5.

La función orbital $\Psi_{320}(r,\theta,\phi)$ es:

$$\Psi_{320}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{a_0^{7/2} \cdot 81\sqrt{6\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot r^2(3\cos^2\theta - 1).$$

Para $Y_{20}(r,\theta,\phi)$ tenemos

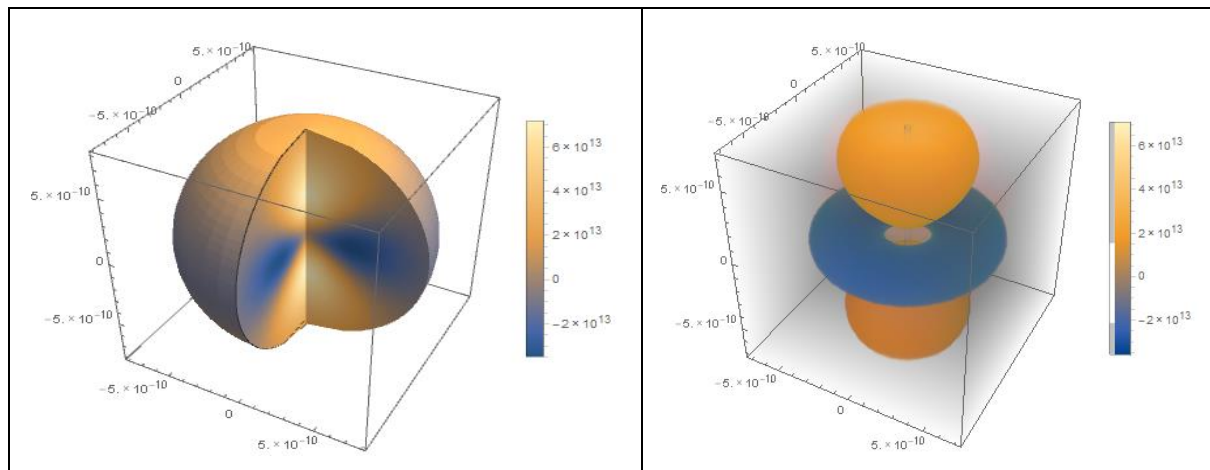


Ilustración 9: Representación gráfica de $Y_{20}(\theta,\phi)$ frente a θ y ϕ . Ilustración 10: Ampliación $Y_{20}(\theta,\phi)$.

y el correspondiente diagrama de curvas de nivel, que mostramos a continuación

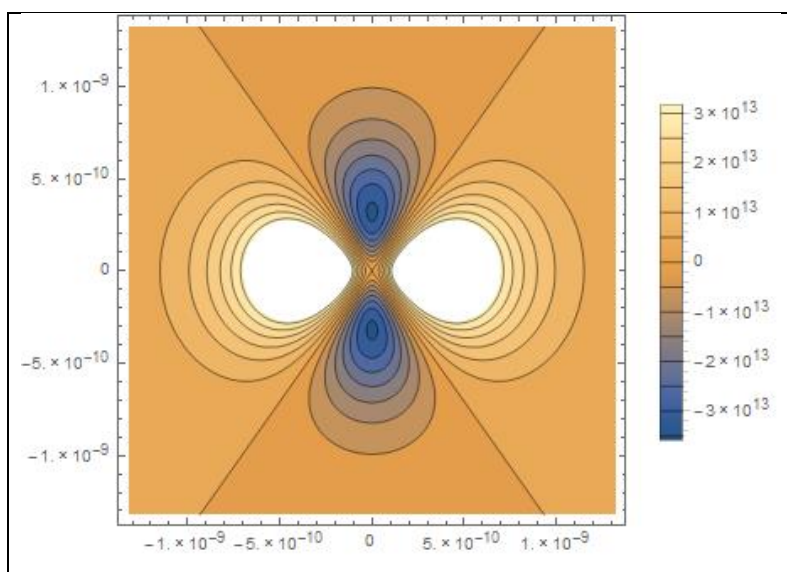


Ilustración 11: Diagrama de curvas de nivel de $Y_{20}(\theta,\phi)$.

Si nos fijamos en Ilustración 10, $Y_{20}(r,\theta,\phi)$ es un doble lóbulo rodeado por un anillo. Los orbitales con $l = 2$ presentan formas diversas; Suelen presentar la forma que hemos obtenido en ilustración 10, además de otra que consiste en 4 lóbulos de signos alternados (algo parecido a dos orbitales p unidos).

Este tipo de orbitales, en los que $l = 2$, se denominan *orbitales d*.

En este capítulo hemos trabajado los orbitales más comunes, es decir, los orbitales s, p y d. Para un orbital con $l = 3$, los orbitales son de tipo f, para $l = 4$, de tipo g, siguiéndose ya el orden alfabético. Debido a la complejidad de estos orbitales, no se

tratarán en este trabajo. Únicamente se mostrará las posibles formas que los orbitales f pueden adoptar:

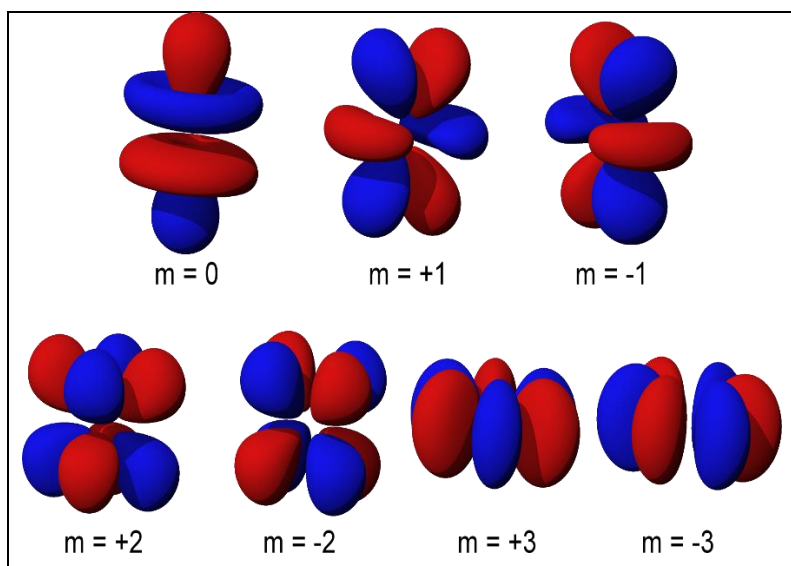


Ilustración 12: Posibles formas de los orbitales f.

BIBLIOGRAFÍA

1. Thomas Engel, P. R. (2006). Química Física. 3ª , 275-281,289-291.294-298,301,311-314. Madrid: Pearson Educación S.A.
2. LEVINE, I. N. (2001). Química Cuántica. 5ª, 1,2,3,9,10. Madrid: Pearson Educación S.A.
3. Steiner, E. (2005). Matemáticas para las ciencias aplicadas. 330-334,337,338,353-362.
4. Petrucci, R. H., Herring, F. G., Madura, J. D., & Bissonnette, C. (2011). Química General: Principios y aplicaciones modernas. 10ª, 302,313,314,323-332. Pearson Educación.
5. Chapter 10 The Hydrogen Atom. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de <http://www.astro.caltech.edu/~srk/Ay126/Lectures/Lecture3/SchrodingerModel.pdf>
6. LECCIÓN 5: MOMENTO ANGULAR Y ROTOR RÍGIDO. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/QuiFis/L5_QF_10_11.pdf

7. LECCIÓN 6: EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/QuiFis/L6_QF_10_11.pdf
8. Abal, G. (28 de Mayo de 2017). Átomos Hidrogenoides. Obtenido de <https://www.fing.edu.uy/if/cursos/fismod/extras/aH.pdf>
9. Tema 5. Soluciones en series de potencias de E.D.O lineales. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de <http://personal.us.es/niejimjim/tema05.pdf>
10. Átomo de hidrógeno . (28 de Mayo de 2017). Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/7.Atomodehidrogeno2_10972.pdf
11. Cabrera, L. A. (28 de Mayo de 2017). EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO: UNA SOLUCIÓN EXACTA DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER . Obtenido de http://karin.fq.uh.cu/fqt/fqt_archivos/atomo_de_hidrogeno.pdf
12. Campos González Angulo, o. A., & Maldonado Domínguez, C. M. (28 de Mayo de 2017). Análisis de funciones de onda y representación gráfica de orbitales. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/orbits_27123.pdf
13. Capítulo 13. Polinomios de Laguerre. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de <https://macul.ciencias.uchile.cl/~jrogan/cursos/mfm2p00/cap13.pdf>
14. Coordenadas esféricas. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Coordenadas_esf%C3%A9ricas#Diferencial_de_volumen
15. Gráficas 3D Práctica 5. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de http://www.mat.ucm.es/~rpardo/docen/cc/Hoja_5_prac_cc0910.pdf
16. Propiedades de las sumatorias. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de <http://www.monografias.com/trabajos13/sumato/sumato.shtml>
17. Retamosa Granado, J., Tejero Cantero, Á., & Ruiz Muzquiz, P. (28 de Mayo de 2017). Introducción a la física cuántica, . Obtenido de http://nuclear.fis.ucm.es/EM2011/Apuntes-FC2-1_1_0-Joaquin.pdf
18. Tema 2: Estructura electrónica del átomo. (28 de Mayo de 2017). Obtenido de http://www.uv.es/borrasj/EQEM_web_page/temas/tema_2/tema/tema_2_parte_II.pdf