

## FUNCIONES DE ONDA Y DENSIDADES

### Funciones de onda exactas del átomo de hidrógeno

Gracias a la solución exacta del átomo de hidrógeno podemos usar una forma general de la función de onda de un sistema atómico monoeléctrico que es:

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$$

donde simplificadamente:

$$\begin{aligned}\Phi_{m_l}(\phi) &= e^{im_l\phi} \\ \Theta_{m_l} &= \sin^{|m_l|}\theta \cdot F(\cos \theta) \\ R_{nl}(r) &= e^{-const.r/n} r^l G(r)\end{aligned}$$

Aquí

- *const* es una constante
- $F(\cos \theta)$  es un polinomio de Legendre que simplifica los problemas tridimensionales con simetría, tal y como ocurre con un átomo de simetría esférica, al reducir las ecuaciones en derivadas parciales a expansiones en serie manejables. Su ortogonalidad garantiza métodos numéricos eficientes y soluciones exactas en modelos teóricos.
- $G(r)$  es un polinomio de Laguerre que simplifican problemas complejos con decaimiento exponencial o simetría radial.

Si separamos esta función entre la parte radial, de la que depende la energía en condiciones de un solo electrón, con respecto a la parte angular, o tridimensional, queda el término:

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$$

que se suele denominar como la función de los *armónicos esféricos* y se demuestra que es el conjunto de funciones propias de los operadores cuánticos de momento angular  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ .

La lista de las más relevantes funciones hidrogenoides exactas es\*:

$$1s = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$2s = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a}$$

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

$$2p_x = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \phi$$

$$2p_y = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \phi$$

$$3s = \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$3p_z = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \cos \theta$$

$$3p_x = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \phi$$

$$3p_y = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \sin \phi$$

$$3d_z^2 = \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$3d_{xz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$3d_{yz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$3d_{x^2-y^2} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

$$3d_{xy} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

\* Levine, I. N. Quantum Chemistry, Seventh edition.; Pearson advanced chemistry series; Pearson: Boston Columbus Indianapolis New York San Francisco Upper Saddle River Amsterdam Cape Town Dubai London, 2014.

## Probabilidades y densidades de probabilidad en un átomo monoeléctrico de simetría esférica

La probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen entre  $\vec{r}$  y  $\vec{r} + d\vec{r}$  se expresa como:

$$|\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)|^2 d\vec{r} = \Psi_{nlm_l}^*(r, \theta, \phi) \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

Ya que el elemento de volumen en coordenadas esféricas es

$$d\vec{r} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

Consecuentemente, la *densidad de probabilidad* es:

$$|\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)|^2 = \Psi_{nlm_l}^*(r, \theta, \phi) \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$$

Si se efectúa esta relación en términos de sus componentes radial y angulares tendríamos:

$$\begin{aligned} |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)|^2 &= |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2 \\ &= |R_{nl}(r)|^2 \left| \frac{\Theta_{lm_l}(\theta)}{2\pi} \right|^2 \end{aligned}$$

donde se puede observar que entonces la densidad de probabilidad no depende de la coordenada angular  $\phi$  y si de un *factor angular* que se expresaría como:

$$\left| \frac{\Theta_{lm_l}(\theta)}{2\pi} \right|^2$$

y de la densidad electrónica en una determinada dirección con respecto al centro de la esfera:

$$|R_{nl}(r)|^2$$