

TEMA 1. ESTRUCTURA ATÒMICA

Organització del TEMA 1

1.1 Estructura dels àtoms	5
1.1.1. <i>El model atòmic de Thomson</i>	5
1.1.2. <i>El model atòmic de Rutherford</i>	5
1.1.3. <i>Els isòtops, el nombre atòmic i el nombre màssic</i>	6
1.2 Bases experimentals de la Teoria Quàntica	8
1.2.1. <i>Les radiacions electromagnètiques</i>	8
1.2.2. <i>Quantització de l'energia</i>	11
1.2.3. <i>Efecte fotoelèctric</i>	13
1.2.4. <i>Espectres atòmics</i>	15
1.2.5. <i>Relació entre els espectres atòmics i l'estructura atòmica. Àtom de Bohr.</i>	17
1.3 Naturalesa ondulatòria de la matèria	25
1.3.1. <i>Efecte Compton</i>	26
1.3.2. <i>Hipòtesi de Louis de Broglie</i>	28
1.3.3. <i>Príncipi d'incertesa de Heisenberg</i>	29
1.4 Mecànica Quàntica	30
1.4.1. <i>Postulats de la mecànica quàntica. Equació de Schrödinger</i>	30
1.4.1.1. Primer postulat de la Mecànica Quàntica	30
1.4.1.2. Segon postulat de la Mecànica Quàntica	31
1.4.1.3. Tercer postulat de la Mecànica Quàntica	32
1.4.1.4. Quart postulat de la Mecànica Quàntica	32
1.4.1.5. Cinquè postulat de la Mecànica Quàntica	33
1.4.2. <i>Partícula en una caixa</i>	34
1.4.3. <i>Àtom d'hidrogen. Orbitalis atòmics.</i>	41
1.4.3.1. Orbitalis s. Part radial. Funció de distribució radial	47
1.4.3.2. Orbitalis s. Part angular	48
1.4.3.3. Orbitalis p	50
1.4.3.4. Orbitalis d	52
1.4.4. <i>Efecte de la càrrega nuclear d'un àtom hidrogenoide</i>	54
1.4.5. <i>Els nombres quàntics i l'spin electrònic</i>	56
1.5 Àtom polielectrònic	59
1.5.1. <i>Príncipi d'exclusió de Pauli</i>	61
1.5.2. <i>Influència de l'apantallament dels electrons interns</i>	63
1.5.2.1. Mètode de Slater	64
1.5.3. <i>Configuració electrònica: principi de construcció cap amunt (Aufbau)</i>	68
1.5.4. <i>Regles de Hund</i>	71
APPÈNDIX	72
Què cal saber?	72
Què cal saber fer?	73
Paraules clau:	73
Altres lectures recomanades	74
Llibres de text:	74
Articles, altres llibres,...	75
Material addicional	76

1.1 Estructura dels àtoms

Inicialment, la teoria atòmica va ser establerta per John Dalton, el qual va definir els àtoms com les peces fonamentals de la matèria, que com a tals, eren indivisibles.

El descobriment de l'electròlisi de l'aigua per William Nicholson i Anthony Carlisle i de les lleis de Faraday, però, va posar de manifest que les unitats de càrrega estan associades als àtoms, o el que és el mateix, que els àtoms són ionitzables.

Al final del segle XIX i principi del segle XX es van identificar les partícules carregades que componen l'àtom.

L'electró i el protó van ser identificats estudiant la conductivitat dels gasos a baixes pressions per Eugene Goldstein i Joseph J. Thomson. Avui en dia s'assigna a l'electró una càrrega $q_e = -e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ i una massa en repòs de $m_e = 9,109534 \times 10^{-28} \text{ g}$, i al protó se li assigna una càrrega $q_p = e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ i una massa en repòs de $m_p = 1,672650 \times 10^{-24} \text{ g}$. La massa del protó s'ha adoptat com a unitat de massa atòmica.

1.1.1. El model atòmic de Thomson



Figura 1.1. Model atòmic de Thomson

A partir d'aquests resultats, Joseph J. Thomson va proposar un nou model atòmic. Conservant la idea de John Dalton, els àtoms es consideraven unes esferes sòlides constituïdes per partícules negatives (electrons) que estaven encastades al si de la massa atòmica dotada de càrrega positiva. El model atòmic de Thomson s'assembla a una síndria on els pinyols (electrons) es troben al si de la carn (massa atòmica amb càrrega positiva), i que actua de matèria aglomerant.

En qualsevol element de la taula periòdica, el nombre d'electrons es contraposa a la càrrega positiva de l'àtom, ja que la matèria és neutra.

1.1.2. El model atòmic de Rutherford

El 1911, Rutherford, Geiger i Marsden van estudiar les trajectòries de partícules α (nuclís d'heli, He^{2+}) disparades contra làmines de diferents metalls, i van observar (veure la Figura 1.2) que la majoria d'elles passaven per les làmines sense canviar la trajectòria (a), unes quantes variaven lleugerament la trajectòria (b) i molt poques mostraven un gran canvi en la trajectòria (c).

Com que les partícules α són partícules positives, el canvi en la trajectòria s'havia de produir per la repulsió amb els nuclís dels àtoms metàl·lics.

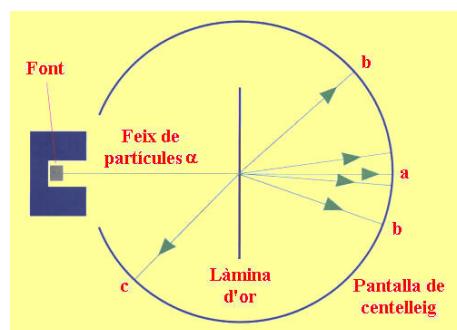


Figura 1.2. Experiment de Rutherford
Figures adaptades d'E. de Jesús. Química. Enlace Químico y Estructura de la Materia. Universidad de Alcalá, 2003.

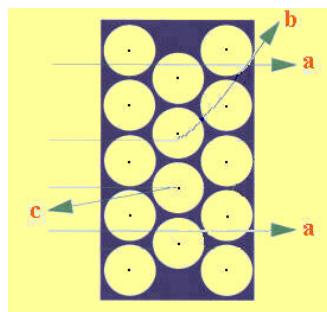


Figura 1.3. Interpretació de l'experiment de Rutherford

Atès que el nombre de partícules que canviaven severament la trajectòria era molt petit, llavors la majoria de partícules α passaven pels metalls molt allunyades del nucli. O el que és el mateix, el nucli dels àtoms és molt petit respecte a la mida total de l'àtom.

D'acord amb les dades experimentals obtingudes, Ernest Rutherford va proposar el seu model atòmic orbital. Va proposar uns àtoms amb un nucli central amb una càrrega positiva idèntica a la negativa dels electrons, que estan fora del nucli, i que conté el 99,9% de la massa total de l'àtom en només el 0,01% del seu diàmetre (essent la seva densitat d'unes 10^6 tones per cm^3). La mida d'un àtom és de l'ordre de 10^{-10} m ($= 1 \text{ \AA}$) mentre que la del nucli és de l'ordre de 10^{-15} m.

A l'hora de representar físicament els àtoms, Rutherford va triar el cas més senzill, el dels **àtoms hidrogenoides**, que són els que només presenten un electró independentment del seu nombre atòmic (per ex. H, He^+ , Li^{2+} , etc.).

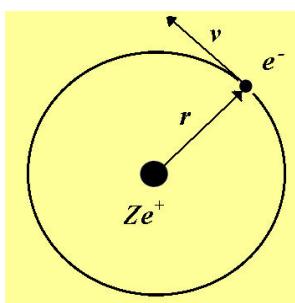


Figura 1.4. Model atòmic de Rutherford

En aquest model, l'únic electró de l'àtom, amb massa m_e i càrrega $-e$ (càrrega de l'electró, $1,602 \times 10^{-19}$ C), es mou a una velocitat v i en una òrbita circular de radi r al voltant del nucli amb massa m_n i càrrega $+Ze$ (on Z és el *nombre atòmic*). Cal notar que en aquest model el radi r podia adoptar qualsevol valor. Així el model indica que els electrons es mouen en òrbites de radi arbitrari o, en altres paraules, el model preveu l'existència d'infinites òrbites electròniques. En aquest model, atès que la massa del nucli és apreciablement més gran que la de l'electró, es pot suposar que el nucli està en repòs i només l'electró es mou.

1.1.3. Els isòtops, el nombre atòmic i el nombre màssic

El 1932 James Chadwick, en bombardejar beril·li amb partícules α (nuclis d'heli, He^{2+}) d'alta energia, va descobrir que els àtoms també estaven constituïts per partícules sense càrrega anomenades neutrons, i de massa similar a la dels protons ($M_n = 1,675 \times 10^{-24}$ g). El descobriment dels neutrons va permetre explicar l'existència dels isòtops.

Així, per exemple, el neó té dos tipus d'àtoms amb el mateix nombre de protons i d'electrons (10), però amb diferent nombre de neutrons (neó-20 o ^{20}Ne amb 10 i neó-22 o ^{22}Ne amb 12). Aquestes formes atòmiques diferents des del punt de vista

màssic però equivalents en un sentit químic s'anomenen *isòtops*, i apareixen també en molts altres elements.

Atès que un element pot presentar diferents isòtops (amb masses atòmiques enteres respecte a la unitat de massa, la massa del protó), i que la massa dels electrons és pràcticament negligible, la massa atòmica d'un element (habitualment decimal) serà el resultat de la mitjana ponderada de les masses dels seus isòtops. La ponderació està basada en l'abundància en què es troba cadascun dels isòtops:

$$\bar{M}_{\text{atòmica}} = \frac{M_{\text{isòtop}(1)}x\%_{(1)} + M_{\text{isòtop}(2)}x\%_{(2)}}{100} \quad (1.1)$$

on els símbols M representen les masses atòmiques dels diferents isòtops i els x indiquen els percentatges de cadascun d'ells.

Així, com que un àtom d'un element pot tenir diferents masses (si presenta diferents isòtops), el *nombre màssic* (massa del nucli, M) no és una propietat intrínseca de l'element. El paràmetre representatiu d'un element és el *nombre atòmic* (Z) que es correspon amb el nombre de protons que presenta el nucli (i que és igual al nombre d'electrons que presenta l'àtom). Per a un isòtop, la relació entre el nombre màssic i el nombre atòmic és:

$$M = Z + \text{nombre de neutrons}$$

Exercici 1.1. Quants protons, neutrons i electrons troben en el:

- a) nitrogen-14; b) nitrogen-15; c) tàntal-179; d) urani-234; e) sodi-23 monopositiu; f) oxigen-16 dinegatiu.

Dades: $Z_N = 7$, $Z_{Ta} = 73$, $Z_U = 92$, $Z_{Na} = 11$, $Z_O = 8$

Resposta: Protons, neutrons, electrons: a) 7, 7, 7; b) 7, 8, 7; c) 73, 106, 73; d) 92, 142, 92; e) 11, 12, 10; f) 8, 8, 10.

Exercici 1.2. El coure té dos isòtops: 69,09% de coure-63 ($M_{Cu-63} = 62,9298$ uma) i 30,91% de coure-65 ($M_{Cu-65} = 64,9278$ uma) Quina és la massa atòmica del coure?

Resposta: 63,547 uma.

1.2 Bases experimentals de la Teoria Quàntica

El desenvolupament de les teories modernes sobre l'estructura atòmica, i que actualment s'accepten, és marcat per dos fets essencials:

- Niels Bohr, que va relacionar dues observacions experimentals, aparentment sense relació:
 - El comportament periòdic dels elements.
 - L'absorció i emissió d'energia, en forma de llum, per part dels àtoms d'una manera discontínua.
- Louis de Broglie, que va descobrir les propietats ondulatòries de la matèria.

Començant pel primer dels fets, tots sabeu que els elements s'organitzen en una taula, anomenada *taula periòdica*, de manera que els elements d'un mateix grup acostumen a comportar-se, en general, d'una manera semblant. Pel que fa a l'absorció i emissió d'energia en forma de llum per part dels àtoms, serà bo repassar el concepte de llum.

1.2.1. Les radiacions electromagnètiques

Ja des del segle XIX, els científics acostumen a representar la llum com una combinació d'un camp magnètic (\vec{B}) i un camp elèctric (\vec{E}) oscil·lants en plans mútuament perpendiculars a la mateixa freqüència i que es desplacen conjuntament per l'espai a una velocitat de propagació constant $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ en el buit. El fet que aquests camps siguin oscil·lants i que es desplacin a una velocitat constant, genera dues ones associades en dos plans perpendiculars. Aquesta combinació de les dues ones es coneix com *radiació electromagnètica*.

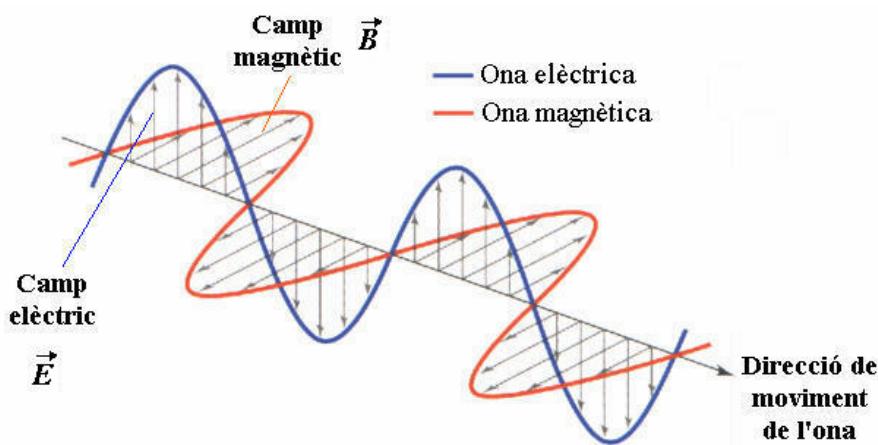


Figura 1.5. Ona electromagnètica

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Per representar matemàticament una d'aquestes ones necessitem conèixer la longitud d'ona (λ), que està relacionada amb la freqüència d'oscil·lació dels camps elèctric i magnètic (ν) a través de la seva velocitat de propagació (c).

$$c = \lambda\nu \quad (1.2)$$

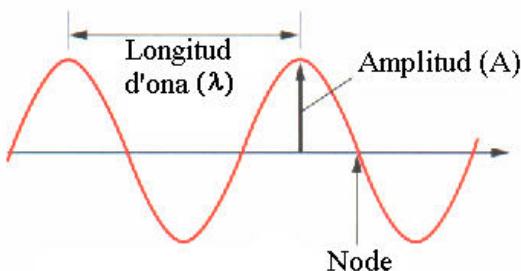


Figura 1.6. Característiques d'una ona

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Fixeu-vos que, com que la velocitat de propagació és constant, només necessitem la *longitud d'ona* o la *freqüència* per descriure una *radiació electromagnètica*. Així, per cada *freqüència* (o *longitud d'ona*) tindrem una *radiació electromagnètica* diferent. A més, un altre paràmetre que dóna informació sobre una ona és l'*amplitud (A)*, que de moment no ens importa gaire, ja que no és res més que la intensitat màxima del camp elèctric i magnètic associats i per tant només descriu la intensitat de la llum.

Per a cada *freqüència* different tenim una *radiació electromagnètica* diferent, i el conjunt de totes les radiacions electromagnètiques possibles és el que es coneix com *espectre electromagnètic*. La llum visible, que no és res més que el conjunt de radiacions electromagnètiques que poden captar els nostres ulls, és només una petita porció de l'*espectre electromagnètic*.

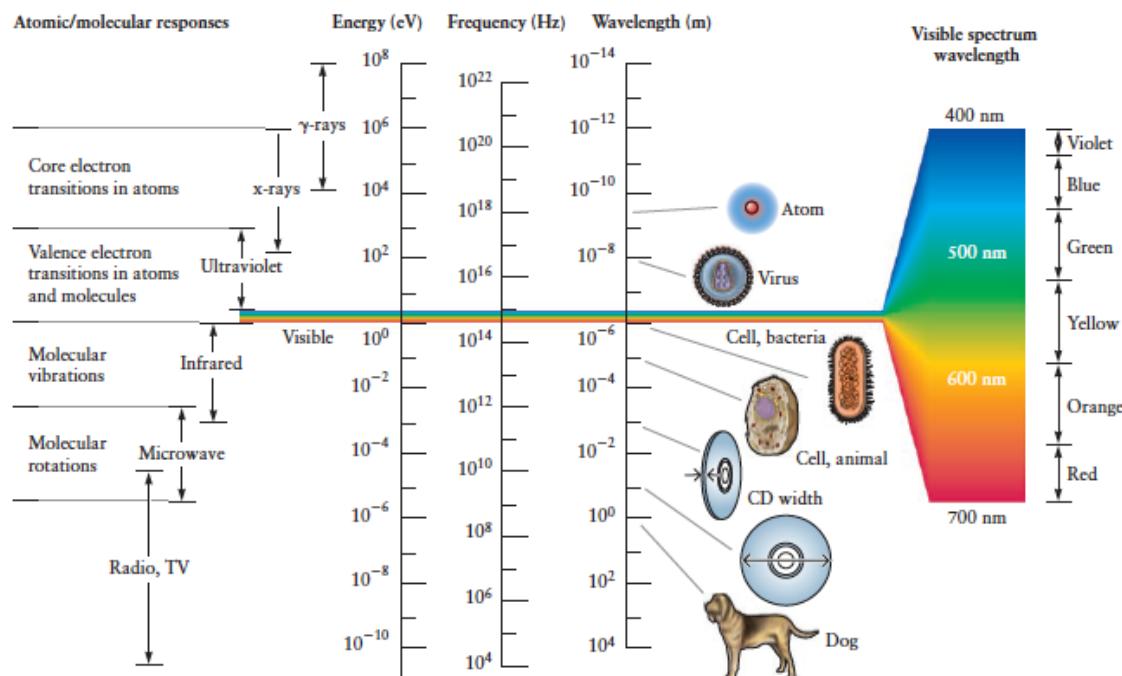


Figura 1.7. Espectre electromagnètic. Fixeu-vos en la part tant petita que és la visible pel nostre ull. Figura extreta de 1

La llum blanca és una mescla de radiacions electromagnètiques de totes les freqüències de la llum visible. De fet, si un raig estret de llum blanca passa a través d'un prisma, se separa en un espectre continu de totes les freqüències que componen la llum visible.

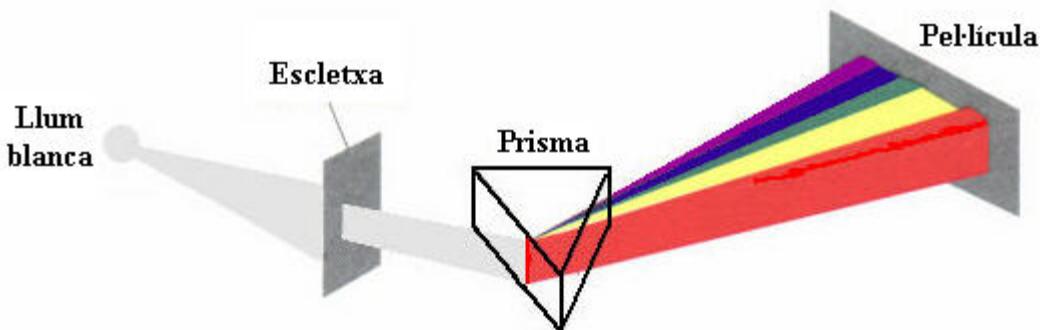


Figura 1.8. Separació de la llum en el seu espectre visible

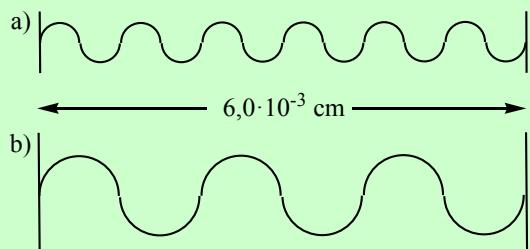
Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

De manera general, per a les radiacions electromagnètiques, els valors de les freqüències són molt elevats i els de les longituds d'ona, molt petits. Per comoditat, també s'utilitza el que es coneix con *número d'ona*, que es defineix com $\bar{v} = v/c = 1/\lambda$.

Exercici 1.3. Suposant que en la figura següent es representa la component elèctrica de dues ones electromagnètiques *a* i *b* situades a la regió de l'infraroig. Calculeu:

- La seva longitud d'ona i la seva freqüència.
- El temps en què cadascuna recorrerà la distància marcada.

Dades: $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



Resposta: i) a: $\lambda = 1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $v = 3,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; b: $\lambda = 2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $v = 1,5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
ii) $t = 2,0 \times 10^{-13} \text{ s}$.

Exercici 1.4. Ateses les radiacions electromagnètiques següents:

- radiació infraroja de $\lambda = 10^{-4} \text{ m}$
- radiació ultraviolada de $\lambda = 3 \times 10^{-8} \text{ m}$
- radiació infraroja de $\lambda = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$

Calculeu la seva freqüència i ordeneu-les en ordre decreixent d'energia.

Dades: $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Resposta: a) $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$; b) $10 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$; c) $6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Eb) > Ec) > Ea)

1.2.2. Quantització de l'energia

Si cadascuna de les *radiacions electromagnètiques* que formen l'*espectre electromagnètic* és diferent a les altres a causa de la seva *freqüència*, cadascuna tindrà una energia diferent que necessàriament estarà relacionada amb la freqüència de la radiació.

Per exemple, si connectem una bombeta tradicional de llum blanca a un transformador de voltatge variable i comencem a apujar lentament el voltatge des de zero, en un moment determinat el filament començarà a brillar de color vermell. Si en aquest moment aproximem la mà a la bombeta (SENSE TOCAR-LA) notarem que s'ha escalfat una mica. Si continuem augmentant el voltatge, el filament s'escalfarà encara més i començarà a emetre llum de color taronja. Finalment, en arribar al voltatge adequat, el filament s'escalfarà molt, es posarà incandescent i brillarà de color blanc (tot i que la llum blanca és una mescla de radiacions electromagnètiques de totes les freqüències de la llum visible, es pot demostrar que el màxim d'emissió es troba en freqüències corresponents al color verd).

Aquest efecte es coneix com *emissió dels cossos radiants* (o *radiació dels cossos negres*), va ser estudiat per Max Planck i descriu el procés físic següent: el filament de la bombeta s'escalfa en passar el corrent elèctric (a causa de la seva resistència intrínseca) i emet la llum que s'observa i que es coneix com *energia radiant*. A baixes temperatures emet llum de baixa freqüència (vermella), i en augmentar la temperatura, augmenta la freqüència de la llum emesa. En la figura següent teniu els resultats experimentals d'aquest experiment.

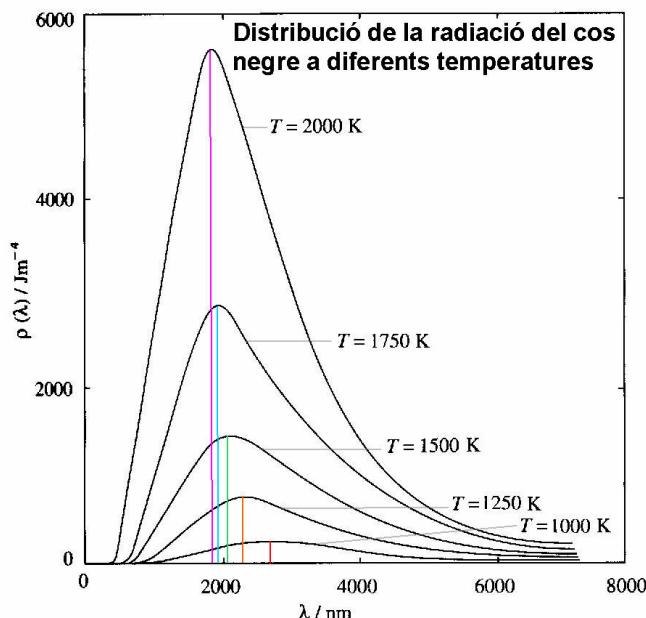


Figura 1.9. Distribució de la radiació del cos negre a diferents temperatures

Figura adaptada de J. M. Costa, J. M. Lluch, J. J. Pérez. *Química. Estructura de la Matèria*. Barcelona: Encyclopædia Catalana, 1993.

L'explicació física de l'emissió de llum en augmentar la temperatura la dóna la mecànica clàssica ondulatòria. Com tots sabeu, el metall que forma el filament de la

bombeta no és res més que un conglomerat d'àtoms. En escalfar-se el filament, aquests àtoms reben un excés d'energia que la dissipen com energia cinètica, és a dir, es posen a oscil·lar al voltant del seu punt d'equilibri (com si fossin un oscil·lador harmònic). És aquesta oscil·lació la que genera la *radiació electromagnètica* observada amb una *freqüència* igual, o en tot cas relacionada amb la *freqüència* d'oscil·lació dels àtoms.

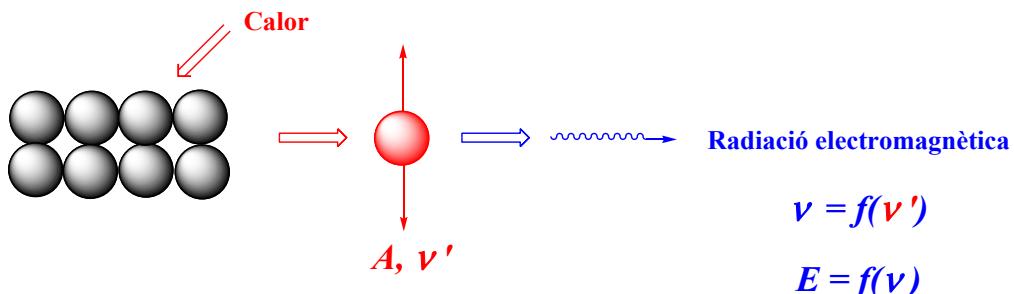


Figura 1.10. Esquema de l'efecte de l'augment de temperatura en un conjunt d'àtoms

Fins aquí, tot sembla coherent, però Max Planck es va adonar d'una petita contradicció. Segons la mecànica clàssica, l'energia dissipada per un oscil·lador harmònic no depèn de la *freqüència* d'oscil·lació, sinó del quadrat de l'*amplitud* d'oscil·lació (assignatura de física de primer, annex I). És a dir, en augmentar la temperatura del filament, hauria de variar la intensitat de la llum emesa i no la seva freqüència!

Per poder explicar l'emissió de radiacions electromagnètiques de diferents *freqüències* sense variar la freqüència de l'oscil·lador, Planck va postular que les radiacions emeses només podien tenir certes energies

$$E = nh\nu' = h\nu \quad (1.3)$$

on ν' és la freqüència de l'oscil·lador en s^{-1} , h és una constant, anomenada *constant de Planck*, que ha de prendre un valor de $6.6256 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ per ajustar-se als resultats experimentals i n és un nombre sencer. Segons aquest model, les energies emeses per l'oscil·lador estan **quantitzades** i només són permeses les que siguin múltiples d'un **quàntum** d'energia, $\varepsilon = h\nu'$. A més, Planck va haver d'assumir que, quan un oscil·lador emet o absorbeix energia, ho fa passant d'un **nivell** d'energia amb un **nombre quàntic** $n = n_i$, a un altre nivell d'energia amb un nombre quàntic $n = n_f$.

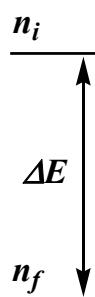


Figura 1.11. Representació dels nivells d'energia d'un àtom

Així, el canvi d'energia (absorbida o emesa) és:

$$\Delta E = n_f h \nu' - n_i h \nu = h \nu \quad (1.4)$$

Segons això, en anar-se escalfant el filament de la bombeta, s'aniria emeten llum de diferents colors, però mai no s'hauria de veure llum blanca (que és una mescla de tots els colors). El que succeeix és que el filament està format per un nombre molt elevat d'àtoms, i és impossible que tots rebin la mateixa energia tèrmica i per tant que tots hagin de dissipar la mateixa quantitat d'energia radiant. A més, el valor tan petit de la constant de Planck fa que els diferents colors siguin tan semblants que sembli una variació continuada de color i el resultat sigui llum blanca. Això és el que es coneix com un *efecte macroscòpic*.

El model de quantització de Planck, no sols va permetre el desenvolupament del model atòmic de Bohr com veurem més endavant, sinó que va ajudar a explicar altres efectes que la teoria ondulatòria no explicava. Així, per exemple, va permetre a Albert Einstein explicar l'anomenat *efecte fotoelèctric*, que va obtenir com a resultat que l'energia de la llum està **quantitzada** i es troba en «paquets» d'energia $E = h\nu$ (on ν és la freqüència de la llum) que va anomenar **fotons**.

1.2.3. Efecte fotoelèctric

Quan la llum incideix sobre una superfície metàl·lica, a l'interior d'un tub al buit, els electrons poden ser arrencats de la superfície. La teoria ondulatòria clàssica preveia que, si el feix de llum tenia la intensitat suficient (tenia una gran amplitud o intensitat), qualsevol freqüència de llum podia arrencar un electró. Experimentalment, però, s'observava que una llum de baixa freqüència no arrencava electrons de la superfície metàl·lica, independentment de la intensitat del feix de llum, mentre que si la llum era d'alta freqüència sí que s'observava aquest efecte, i la intensitat del corrent generat (la quantitat d'electrons arrencats) creixia amb la intensitat de la radiació electromagnètica.

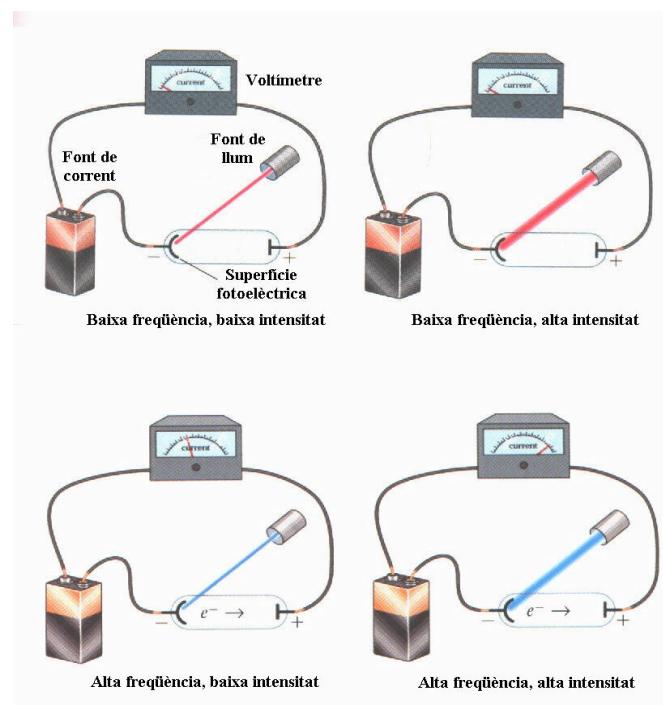


Figura 1.12. Efecte fotoelèctric
Figura adaptada de Química. Un proyecto de la American Chemical Society. Barcelona: Reverté, 2005.

Els resultats obtinguts per a diferents *freqüències* indiquen que per sota d'una *freqüència mínima* (ν_0) no es desprenen electrons del metall.

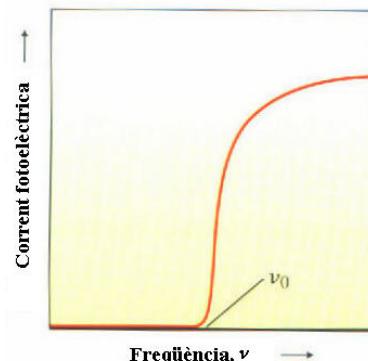


Figura 1.13. Dependència del corrent elèctric amb la freqüència

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Einstein va assumir que devia ser necessària una quantitat mínima d'energia per arrencar un electró de la superfície del metall, anomenada *funció de treball* (ϕ) i que és característica de cada metall. Aplicant el model de quantització de l'energia de Planck, llavors seria necessària una llum amb una *freqüència mínima* per arrencar els electrons de la superfície del metall, $\phi = h\nu_0$. Aquesta freqüència, ν_0 , també es coneix com a *freqüència llindar*.

Altres experiments fotoelèctrics van demostrar que l'energia màxima dels electrons despresos ($E_{c(electrò)}$, en aquest cas energia cinètica) depenia linealment de la *freqüència* de la llum. Einstein va postular que l'energia màxima d'un electró després era la de la llum menys la requerida per arrencar-lo de la superfície metàl·lica.

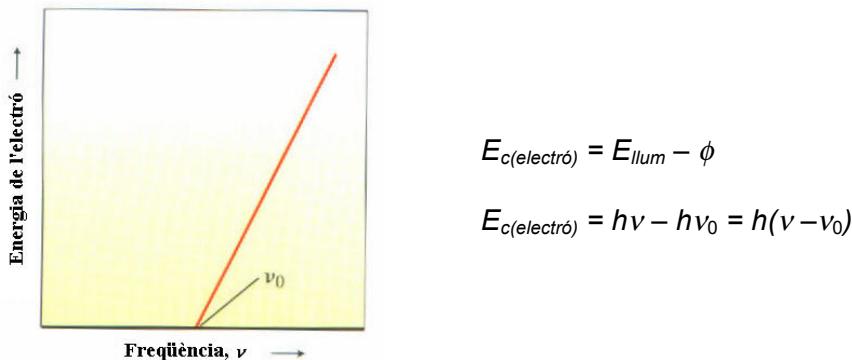


Figura 1.14. Dependència de l'energia dels electrons amb la freqüència.. Formulació de l'efecte a partir del principi de conservació de l'energia

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Quan Einstein va calcular el valor de la constant h per ajustar-se als resultats quantitatius va trobar el mateix valor que Planck.

Per tant, Einstein va demostrar que la llum està quantitzada i es troba en «paquets» d'energia, $E = h\nu$, i va utilitzar el terme **fotó** per anomenar un «paquet» de llum. En l'experiment, els fotons, amb la freqüència suficient, transfereixen la seva energia als electrons els quals utilitzen part d'aquesta energia per sortir del metall i la resta l'emmagatzemen en forma d'energia cinètica. El nombre de fotons d'un feix de llum

augmenta amb la intensitat de la llum i per tant també augmentarà el nombre d'electrons arrencats.

Què succeeix, però quan un material és irradiat amb llum de freqüències inferiors a la freqüència mínima? Doncs, que algunes d'aquestes freqüències poden ser absorbides pel material però sense que s'observi l'emissió d'electrons.

Exercici 1.5. L'efecte fotoelèctric s'utilitza en alguns dispositius d'alarmes contra robatori. El raig de llum incideix sobre el càtode i arrenca electrons de la superfície. Aquests electrons són atrets per l'ànode i el circuit es tanca mitjançant una bateria. Si el raig de llum està bloquejat pel braç del lladre, el circuit es trenca i salta l'alarma. Quina és la màxima longitud d'ona que es podria utilitzar en un sistema d'alarma si el càtode de la cèl·lula és de tungstè? Sabem que quan la llum incident és de $1,25 \times 10^3 \text{ Å}$ els electrons són arrencats amb una energia cinètica de $8,0 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Resposta: $2,51 \times 10^3 \text{ Å}$

1.2.4. Espectres atòmics

Quan es fa passar un feix de llum blanca a través de vapors de sodi i posteriorment a través d'un prisma, s'observa que dues freqüències de color groc han estat absorbides pels vapors de sodi i han generat el que es coneix com un **espectre d'absorció**. Les freqüències absorbides són característiques de cada substància i, per tant, cada material presenta un espectre d'absorció característic.

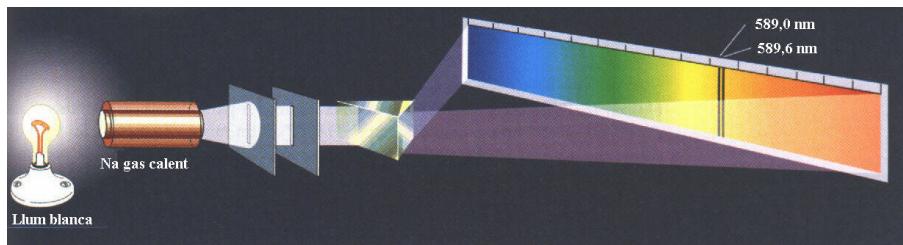


Figura 1.15. Feix de llum blanca a través de vapors de Na

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Un efecte relacionat amb aquest succeeix quan s'escalfen substàncies a altes temperatures. Així, si s'analitza la llum emesa per una làmpada de sodi, s'observa que només està composta per llum de dues freqüències grogues, produeix el que es coneix com un **espectre d'emissió**. Igual com en el cas anterior, cada substància mostra un espectre d'emissió característic.

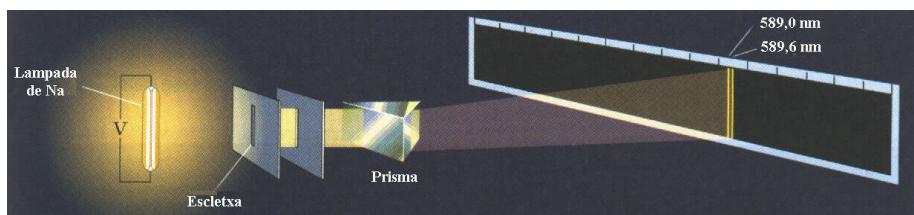


Figura 1.16. Emissió d'una làmpada de sodi

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Va ser, precisament, a partir dels espectres de l'hidrogen que Niels Bohr va desenvolupar la primera teoria moderna sobre la constitució dels àtoms: de fet, de l'àtom d'hidrogen (veure proper apartat).

Inicialment, Walther Ritz i Johannes Rydberg van recollir i estudiar l'espectre d'emissió de l'hidrogen i van observar tot un seguit de freqüències emeses.

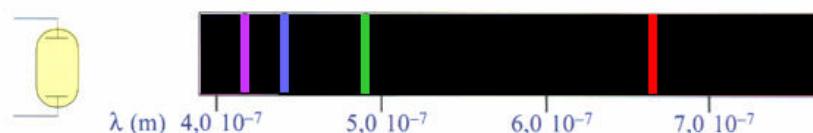


Figura 1.17. Espectre d'emissió de l'hidrogen

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Tot i que l'espectre de la figura anterior només mostra l'emissió a la zona visible de l'espectre electromagnètic, totes les freqüències emeses es podien agrupar en sèries i podien ser representades matemàticament mitjançant l'anomenada *equació de Rydberg-Ritz*.

$$\nu = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.5)$$

En aquest cas es tracta de la sèrie de Balmer, però es va veure que en general es podia escriure que les diferents senyals emeses depenien de dos nombre quàntics n_i i n_f corresponents al nivell inicial i final de la corresponent transició electrònica. Per tant es pot escriure:

$$\nu = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.6)$$

En el cas de l'àtom d'Hidrogen es van poder classificar les següents sèries dependent del nivell a on anaven a parar els electrons emesos després d'excitar-ne el gas.

$$n_f = 1 \quad n_i = 2, 3, 4, 5, \dots \quad \text{Sèrie de Lyman}$$

$$n_f = 2 \quad n_i = 3, 4, 5, 6, \dots \quad \text{Sèrie de Balmer (que és la que apareix al visible)}$$

$$n_f = 3 \quad n_i = 4, 5, 6, 7, \dots \quad \text{Sèrie de Paschen}$$

$$n_f = 4 \quad n_i = 5, 6, 7, 8, \dots \quad \text{Sèrie de Brackett}$$

$$n_f = 5 \quad n_i = 6, 7, 8, 9, \dots \quad \text{Sèrie de Pfund}$$

$$\mathfrak{R} = 3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad \text{Constant de Rydberg}$$

Amb aquesta equació, quan $n_f = 1$, si substituïm n_i per 2,3,4,5... s'obtenen les freqüències d'emissió de l'hidrogen en la zona ultraviolada de l'espectre electromagnètic, anomenades *sèrie de Lyman*. Anàlogament, amb $n_f = 2$, si variem n_i s'obtenen les freqüències d'emissió de la *sèrie de Balmer* (a la zona visible de l'espectre electromagnètic), etc.

Exercici 1.6. Calculeu la longitud d'ona, en nanòmetres, de la línia menys energètica de la sèrie de Balmer.

Dades: $\mathfrak{R} = 3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Resposta: 656.3 nm

Posteriorment, Niels Bohr va considerar la producció dels espectres atòmics de l'hidrogen com fenòmens d'intercanvi d'energia entre l'àtom i el medi extern. Així, els àtoms absorbeixen energia electromagnètica i produueixen els espectres d'absorció, i la desprenen i produueixen els espectres d'emissió. Cada freqüència d'un espectre s'ha d'atribuir, doncs, a un canvi en el contingut energètic de l'àtom, és a dir, a un canvi en l'estat energètic de l'àtom.

Així, utilitzant com a exemple l'espectre d'emissió de l'àtom d'hidrogen, el corrent elèctric aplicat al tub de descàrrega ple d'hidrogen fa augmentar prou la temperatura perquè les molècules es trenquin i els àtoms absorbeixin part d'aquesta energia tèrmica i passin d'un estat energètic a un altre de més energia. Com qualsevol sistema físic, els àtoms tendiran a disminuir el seu contingut energètic i passaran a un tercer estat de menys energia alliberant la diferència d'energia entre els dos estats en forma de radiació electromagnètica.

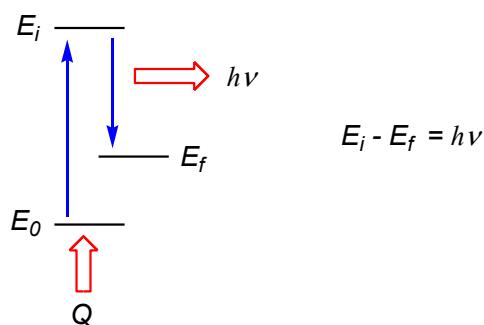


Figura 1.18. Esquema d'absorció i emissió d'energia

A més, si recordem la conclusió a la qual va arribar Max Planck, com que els àtoms només poden adoptar uns determinats estats energètics, la radiació emesa només pot ser d'unes freqüències determinades, tal com s'observa experimentalment en els espectres d'emissió.

Ara a Niels Bohr només li quedava definir l'estructura física dels diferents estats energètics de l'àtom d'hidrogen per descriure la constitució de l'àtom d'hidrogen.

1.2.5. Relació entre els espectres atòmics i l'estructura atòmica. Àtom de Bohr.

Com s'ha vist a més amunt, els àtoms estan formats per núvol d'electrons que envolta un nucli central, que conté un nombre determinat de protons i neutrons. El nombre de protons al nucli, el nombre atòmic, defineix l'element al que pertany l'àtom en qüestió, mentre que el nombre de neutrons defineix el nombre màssic de l'isòtop de l'element en estudi. Finalment, el nombre d'electrons, respecte al de protons, defineix la càrrega elèctrica de l'espècie considerada.

En aquest context, Niels Bohr va assignar cadascun dels estats energètics possibles de l'àtom de hidrogen (o hidrogenoide, un sol electró independentment del nucli) a una orbita circular recorreguda per l'electró al voltant del nucli.

Niels Bohr va agafar com a bona la descripció física dels àtoms hidrogenoides feta per Rutherford. Per ajustar-se als resultats experimentals observats als espectres atòmics, però, de les infinites òrbites circulars que proposa Rutherford, només unes quantes han de ser permeses, ja que els àtoms només poden adoptar uns estats energètics determinats. I aquí és on Bohr va haver d'establir el postulat més important del seu model atòmic: decidir quines eren les òrbites permeses que compleixen les condicions quàntiques.

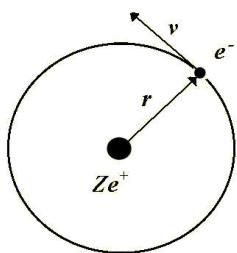


Figura 1.19. Model atòmic de Rutherford

Recordant el model orbital de Rutherford que per a un àtom hidrogenoide consistia en l'únic electró de l'àtom, amb massa m_e i càrrega $-e$, movent-se, a una velocitat v i amb una òrbita circular de radi r al voltant d'un nucli estàtic, amb massa m_n i càrrega $+Ze$, Bohr va postular que les úniques òrbites possibles eren aquelles en les quals *l'acció de l'electró en una revolució completa (quantitat de moviment per longitud d'òrbita) fos un múltiple enter de la constant de Planck: $L=n\hbar$* , on el moment angular es defineix com $L=mv$

Això s'expressa matemàticament per a òrbites circulars: $m_e v 2\pi r = nh$, on n , com en el cas del postulat de Planck, és un *nombre quàntic* i pren els valors: 1, 2, 3...

Aquesta expressió es pot escriure de la manera següent:

$$r m_e v = L = \frac{h}{2\pi} n = \hbar n \text{ on } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{i} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.7)$$

on L és el moment angular de l'electró. Per tant, Niels Bohr el que realment va quantitzar va ser el moment angular de l'electró. En un estat estacionari (que no varia amb el temps), la situació d'equilibri es donarà quan la força centrífuga associada al moviment de l'electró en una òrbita circular s'iguali amb la força electrostàtica d'atracció entre el nucli i l'electró. D'aquesta expressió es pot extreure el valor del quadrat de la velocitat:

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \Rightarrow v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r} \quad (1.8)$$

Ara, elevant al quadrat l'expressió del moment angular de l'electró i substituint el quadrat de la velocitat pel seu valor:

$$r^2 m_e^2 v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \Rightarrow r^2 m_e^2 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \quad (1.9)$$

Simplificant aquesta expressió es pot extreure el radi de les òrbites circulars permeses:

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2} n^2 \quad \text{on } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.10)$$

Exercici 1.7. Quin radi té la primera òrbita de l'àtom d'hidrogen segons el model de Bohr?

Resposta: $r = a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ Å}$.

Tal com acabeu de calcular en l'exercici anterior, quan es tracta de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$) i $n = 1$, el valor del radi de l'òrbita és de $0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$ i es coneix com el *radi de Bohr* (a_0) i, per tant, en general:

$$r = a_0 n^2 \quad \text{on } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

on el valor de n és enter (pot valdre 1, 2, 3, ..., fins ∞)¹. A la figura següent teniu la distància relativa entre les tres primeres òrbites permeses en l'àtom d'hidrogen. Fixeu-vos que la distància entre òrbites successives és cada cop més gran perquè augmenta d'acord amb el quadrat de n .

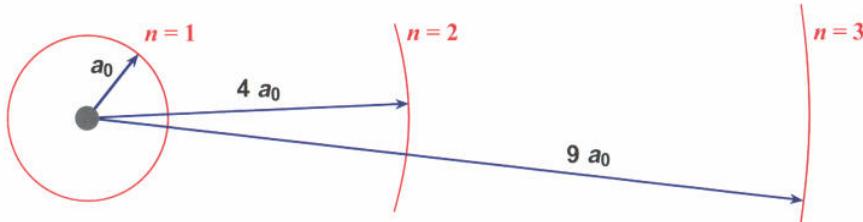


Figura 1.20. Representació de les òrbites permeses en l'àtom d'hidrogen

Figura extreta d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Un cop conegeudes les òrbites permeses, és interessant conèixer quins estats energètics representen. Si substituïm el valor del quadrat de la velocitat que hem trobat abans en l'expressió de l'energia cinètica de l'electró i hi sumem el valor de l'energia potencial, trobarem el valor de l'energia del sistema.

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 \Rightarrow T = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1.12)$$

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.13)$$

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1.14)$$

que és el mateix valor que va trobar Rutherford. La diferència és que ara el radi de l'òrbita no pot prendre qualsevol valor: només els que s'han trobat anteriorment. Per tant, substituint r pel seu valor:

¹ Aquest nombre enter n és el *nombre quàntic principal*, que estudiarem més endavant.

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{on } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.15)$$

Exercici 1.8. Substituint les constants universals, comprova que l'expressió anterior per a l'àtom d'hidrogen és $E = -13.6/n^2$ eV. Nota: $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J.

Segons aquesta expressió, que ja coneixeu de fonaments, a cada òrbita amb un radi r , determinat pel nombre quàntic n , li correspon una energia E , que també és determinada pel mateix nombre quàntic.

Considerem ara dos estats energètics diferents. El de més energia amb un nombre quàntic n_i i el de menys energia amb un nombre quàntic n_f . La diferència d'energia entre els dos estats energètics serà:

$$E(n_i) - E(n_f) = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.16)$$

Si ara pensem que aquesta diferència d'energia correspon a l'energia d'una radiació electromagnètica, la seva freqüència serà una expressió que recorda molt l'*equació de Rydberg-Ritz* (equació 1.5), que permetia reproduir l'espectre d'emissió de l'àtom d'hidrogen:

$$\nu = \frac{E(n_i) - E(n_f)}{h} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \mathfrak{R}_{\infty} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.17)$$

on el valor de l'expressió $\frac{e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 h^3} = \mathfrak{R}_{\infty}$ ($Z = 1$, per a l'àtom d'hidrogen) coincideix amb

el valor experimental de la *constant de Rydberg* (\mathfrak{R}_H) (amb una diferència < 0,00001%).

En conclusió, el model atòmic de Bohr, que representa els diferents estats energètics de l'àtom d'hidrogen com diferents òrbites circulars de l'electró al voltant del nucli, permet explicar l'espectre d'emissió de l'àtom d'hidrogen.

Així, els àtoms d'hidrogen excitats poden relaxar-se a nivells energètics de menys energia i emetre radiacions electromagnètiques. Com es pot veure en la figura de la pàgina següent, les transicions fins al *nivell fonamental* ($n = 1$) són les de més energia i produeixen les línies d'emissió observades a l'ultraviolat (sèrie de Lyman). Les línies de la sèrie de Balmer apareixen al visible i corresponen a transicions fins al nivell energètic amb $n = 2$. Les transicions fins a l'estat amb $n = 3$ són encara menys energètiques, s'observen a l'infraroig i componen la sèrie de Paschen, etc.

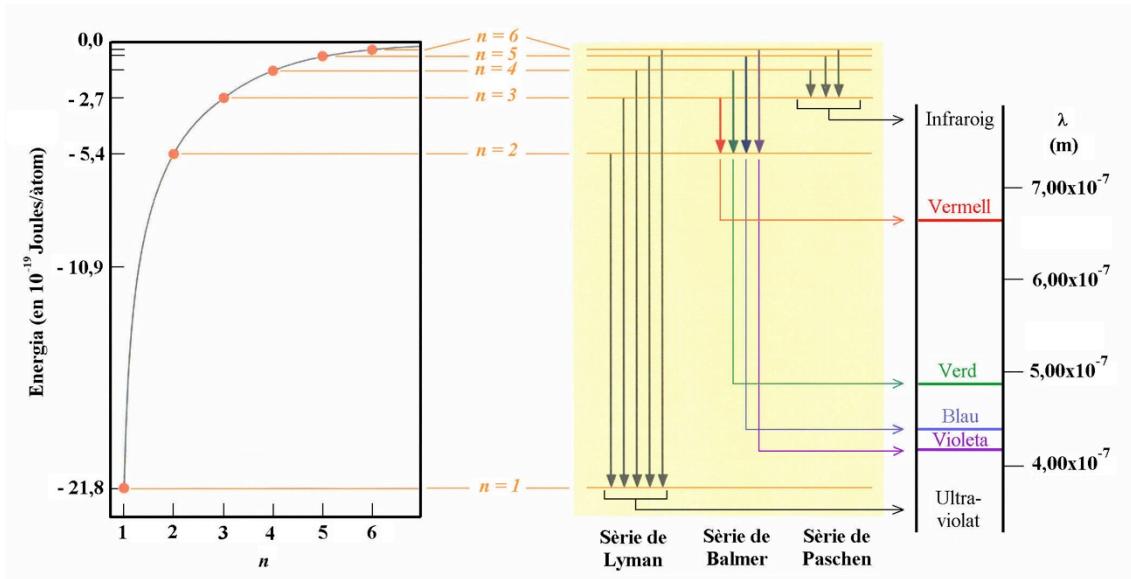


Figura 1.21. Nivells d'energia per a l'àtom d'hidrogen

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Exercici 1.9. L'energia d'ionització de l'hidrogen, $21,80 \times 10^{-19}$ J, és la que ha d'absorir per separar l'electró, quan aquest es troba a l'estat fonamental. Determineu:

- La diferència d'energia entre els nivells $n = 7$ i $n = 2$.
- La longitud d'ona de la radiació emesa en passar l'electró del segon estat energètic al primer.
- El radi de l'òrbita corresponent a l'estat $n = 3$.

Dades: $h = 6,6256 \times 10^{-34}$ J·s, $c = 2,998 \times 10^8$ m·s $^{-1}$, $a_0 = 0,529 \times 10^{-10}$ m

Resposta: i) 5×10^{-19} J; ii) 121,5 nm; iii) 4,761 Å

Els resultats obtinguts pel model atòmic de Niels Bohr semblava que explicaven perfectament les observacions experimentals. Aviat, però, van sorgir algunes observacions que van fer modificar el model inicial.

Així, quan es van recollir els espectres d'emissió dels dos isòtops de l'hidrogen, el deuteri (nucli atòmic format per un protó i un neutró) i el triti (nucli atòmic format per un protó i dos neutrons), es va observar que les *constants de Rydberg* experimentals eren diferents entre elles, i també a la de l'hidrogen (nucli atòmic format per un protó).

L'única diferència entre aquests tres isòtops és la massa del nucli, i en l'expressió de la *constant de Rydberg*, segons el model de Bohr, no figura la massa del nucli, ja que s'ha considerat immòbil, a causa que té una massa molt més gran que la de l'electró. Aquesta suposició, però, matemàticament només seria correcta si la massa del nucli fos infinita!

En realitat, totes dues partícules, electró i nucli, es mouen al voltant del *centre de massa* del sistema físic.

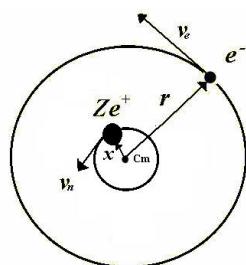


Figura 1.22. Centre de massa d'un àtom hidrogenoide

El model de Bohr pot considerar l'efecte del moviment del nucli, substituint en les expressions la massa de l'electró (m_e) pel que es coneix com la *massa reduïda* (μ):

$$\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e} \quad (1.18)$$

on m_n és la massa del nucli.

Si es té en compte aquesta correcció, l'expressió de la freqüència per les diferents transicions ens ve donada per:

$$\nu = \frac{E(n_i) - E(n_f)}{h} = \frac{Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{Z^2 e^4 m_e m_n}{8\epsilon_0^2 h^3 (m_e + m_n)} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \mathfrak{R}_{\infty} \frac{m_n}{(m_e + m_n)} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\nu = \mathfrak{R}_{\infty} \frac{m_n}{(m_e + m_n)} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.19)$$

Podeu comprovar que si la massa del nucli és molt més gran que no pas la de l'electró aquesta correcció es pots menysprear.

D'altra banda, l'estudi més detallat de l'espectre de l'àtom d'hidrogen va posar de manifest que hi havia més línies de les previstes pel model inicial.

Des del punt de vista del model atòmic de Bohr, aquesta observació indica que per a cada nombre quàntic n , hi ha més d'una òrbita permesa. Si recordem l'equilibri de forces que hem fet per a l'àtom d'hidrogen: força centrífuga associada amb el moviment de l'electró igual a la força electrostàtica d'atracció entre el nucli i l'electró,

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (1.20)$$

la variable r no és necessàriament el radi d'una òrbita circular. En general indica la distància entre el nucli i l'electró. De fet, en sistemes en els quals una partícula gira al voltant d'una altra a causa d'una força atractiva generada per un camp (elèctric, gravitacional, etc.), les òrbites també poden ser el·líptiques (ex. els sistemes planetaris). La diferència bàsica és que una òrbita circular és descrita per una sola variable (r), mentre que una òrbita el·lítica necessita dues variables per ser descrita (els semieixos major i menor). Bohr només va considerar les òrbites circulars perquè el mètode de quantització que va utilitzar (el de Planck) és monodimensional (i això implica emprar només un sol nombre quàntic).

La generalització del mètode de quantització a sistemes de més d'una variable la van dur a terme Wilson i Sommerfeld i aquest últim va ser el que ho va aplicar al

model atòmic de Bohr. El resultat va ser que els semieixos major i menor de les òrbites que complien les condicions quàntiques són:

$$a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu Z e^2} n^2 \text{ i } b = a \frac{k}{n} \quad \text{on } n = 1, 2, 3, \dots \text{ i } k = 1, 2, \dots, n \quad (1.21)$$

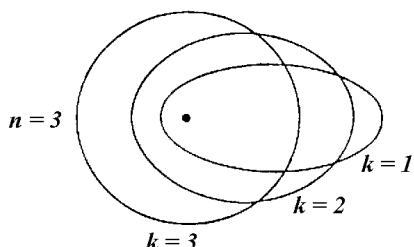


Figura 1.23.Òrbites possibles per a $n = 3$.
Figura extreta d'E. Gutiérrez Ríos. *Química Inorgánica*. Barcelona: Reverté, 1978.

Amb aquesta modificació és el nombre quàntic k el que quantitza el moment angular de l'electró.

Fixeu-vos que el semieix major coincideix amb el radi del model original i el semieix menor es relaciona amb l'anterior a través de dos nombres quàntics, n i k .

La conseqüència d'això és que per a cada òrbita permesa del model original resulten n òrbites, una de les quals és circular (quan $n = k$) i les altres, el·líptiques.

$$L = \frac{\hbar}{2\pi} k = \hbar k \quad \text{on } k = 1, 2, \dots, n \text{ i } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.22)$$

Una altra observació que va posar a prova el model atòmic de Bohr és el que es coneix com **efecte Zeeman**: l'espectre d'emissió de l'hidrogen es complica si aquest es recull en presència d'un camp magnètic.



Figura 1.24.Desdoblament de les línies degut al camp magnètic

En absència de camp magnètic

En presència de camp magnètic

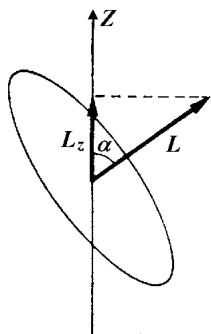
Aquest efecte no és tampoc sorprenent. Un electró és una càrrega negativa i en moure's per l'espai genera un camp magnètic que interaccionarà amb d'altres camps magnètics. Aquesta interacció serà diferent dependent de l'angle que formin els dos camps magnètics. Per dir-ho d'una altra manera, l'efecte Zeeman ens indica que les òrbites descrites pels electrons tenen diferents orientacions en l'espai. De fet, penseu que fins ara el model atòmic era «pla» i la matèria és tridimensional! Atès que s'ha d'afegir una nova dimensió al model, necessàriament s'haurà d'afegir un tercer nombre quàntic.

Bé, per determinar l'orientació d'una òrbita respecte al camp magnètic exterior, que suposem que està alineat amb l'eix z , es pot utilitzar el moment angular (L) que és una magnitud vectorial. L'orientació es defineix respecte a la component d'aquest moment angular sobre l'eix z .

Així, el valor d'aquesta component és: $L_z = L \cos \alpha$.

Tenint en compte el valor del moment angular postulat anteriorment:

$$L_z = \frac{h}{2\pi} k \cos \alpha \quad (1.23)$$



I les úniques orientacions possibles són aquelles que compleixen:

$$k \cos \alpha = m \quad \text{on} \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \quad (1.24)$$

Per tant, el nou nombre quàntic m quantitza la component z del moment angular.

$$L_z = \frac{h}{2\pi} m = \hbar m \quad (1.25)$$

Figura 1.25. Projecció del moment angular orbital sobre l'eix z .
Figura adaptada de Química Inorgánica. E. Gutierrez Ríos, Ed. Reverté, Barcelona (1978)

Les diferents orientacions que pot adoptar una òrbita corresponen a estats energètics amb la mateixa energia (*degenerats*) en absència del camp magnètic exterior, i, per tant, en l'espectre d'emissió només s'observarà una única transició. Només en presència del camp magnètic exterior, es diferencien energèticament (deixen de ser *degenerats*) i, conseqüentment, s'observa més d'una transició.

Per a la interpretació completa de les dades espectroscòpiques, va ser necessària la introducció, de manera semiempírica, d'un quart nombre quàntic, m_s , que pot prendre només dos valors, $+1/2$ i $-1/2$. El seu significat va ser descrit per George E. Uhlenbeck i Samuel A. Goudsmit en atribuir a l'electró les propietats d'una partícula material, amb càrrega elèctrica, que gira sobre ella mateixa.

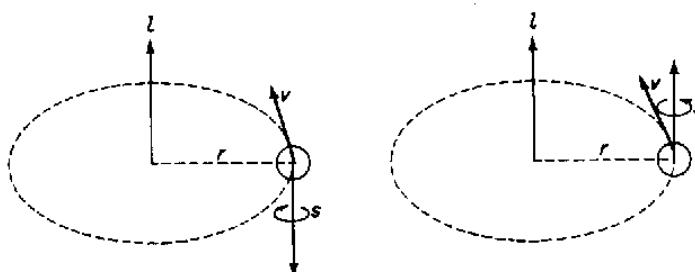


Figura 1.26. Comportament dels diferents spins davant d'un camp magnètic
Figura extreta de J. J. Lagowski. Química Inorgánica Moderna. Barcelona: Reverté, 1986.

Per designar aquesta propietat es va utilitzar la paraula anglesa *spin* (gir). Segons això, a més del moment angular corresponent al moviment al llarg de l'òrbita, l'electró posseeix un moment angular de spin. La seva component respecte a l'eix z de referència ve donada per la següent expressió.

$$\frac{h}{2\pi} m_s = \hbar m \quad \text{on} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1.26)$$

Finalment, per obtenir resultats el més concordants possible amb els experimentals, va ser necessari disminuir en una unitat els valors del nombre quàntic k . Els valors adoptats van ser 0, 1, 2, ..., $n-1$. Per fer referència a aquests nous valors, introduïts de manera empírica, es va canviar el nom del nombre quàntic de k a l i de m a m_l , per diferenciar-lo de m_s . Els quatre nombres quàntics van quedar com apareix en la taula següent.

Taula 1.1. Nombres quàntics			
Nom	Símbol	Valors	Determina
Principal	n	1, 2, 3, ...	Radi de l'òrbita i energia de l'estat
Azimutal (angular orbital)	l	0, 1, ..., $n-1$	Forma de l'òrbita
Magnètic orbital	m_l	$-l, \dots, +l$	Orientació de l'òrbita
Magnètic de spin	m_s	$\pm 1/2$	Orientació de l'spin

Amb aquests nombres quàntics, el model de Bohr podia explicar els espectres de l'àtom d'hidrogen. Tot i això, havia estat necessari introduir elements empírics que manifestaven les limitacions del model teòric i tampoc no es donava cap informació de com s'uneixen els àtoms entre ells. Aquest model tenia, a més, una contradicció bastant important. Bàsicament, incorpora la idea de quantització a la mecànica clàssica newtoniana, que permet una variació contínua dels valors de l'energia.

Va ser necessari un nou model de l'àtom en el qual els nombres quàntics fossin un resultat de la mateixa teoria i no un ajust empíric en funció dels paràmetres experimentals.

1.3 Naturalesa ondulatòria de la matèria

Tot i que el model atòmic de Bohr conté una contradicció bastant important, en incorporar la idea de quantització a la mecànica clàssica newtoniana que permet una variació contínua del valor de l'energia, també es cert que en la mecànica clàssica apareixen alguns casos de quantització, bàsicament en la mecànica ondulatòria.

Suposem una corda amb els seus extrems fixos, com per exemple la corda d'una guitarra. Quan es polsa la corda de la guitarra, aquesta comença a vibrar.



Figura 1.27. Vibració d'una corda lligada pels seus extrems

Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Aquesta vibració genera a l'aire una ona *viatgera*, una ona sonora, que és el soroll que nosaltres sentim. Segons a quina altura del mànec de la guitarra premem la corda amb els dits (és a dir, segons la longitud de la corda que vibra), la freqüència del soroll que sentim canvia, és a dir, canvia la freqüència (o longitud d'ona) de l'ona sonora produïda per la vibració de la corda i, consegüentment, també canvia la vibració de la corda.

La vibració de la corda de la guitarra no és res més que tota una sèrie d'ones **estacionàries** (que no viatgen per l'espai) que es produeixen sobre la mateixa corda en ser polsada. Totes aquestes ones tenen una mateixa **freqüència** d'oscil·lació, tot i que poden tenir diferents amplituds. En la figura següent teniu representada la vibració de la corda i l'ona estacionària corresponent de màxima amplitud.

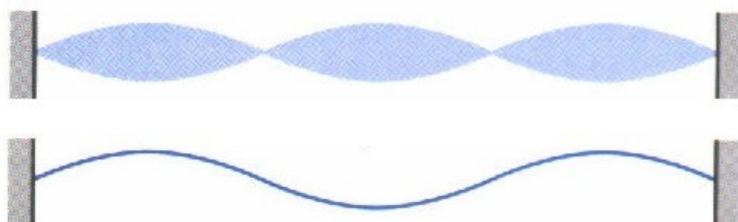


Figura 1.28. Vibració de la corda i l'ona estacionària corresponent de màxima amplitud.
Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Barcelona: Reverté, 2005.

Quan es varia l'altura del mànec de la guitarra en prémer la corda amb els dits, varia el soroll produït i, per tant, varia la freqüència (o longitud d'ona) tant de l'ona sonora com de les ones estacionàries generades sobre la corda.

En resum, la freqüència de vibració de la corda (o longitud d'ona), de l'ona estacionària, depèn de la longitud de la corda i, tenint en compte que aquesta corda té els extrems fixos i per tant l'amplitud de l'ona estacionària ha de ser zero en aquests punts (nodes), només són possibles unes freqüències de vibració (o longituds d'ona) determinades. Dit d'una altra manera: la conseqüència d'imposar condicions als límits de la corda, fa que en polsar-la s'obtinguin ones estacionàries sinusoïdals de freqüència quantitzada.

La longitud d'ona d'aquestes ones ens ve donada per l'expressió següent:

$$\lambda = \frac{2l}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.27)$$

on l és la longitud de la corda i n un nombre natural sencer positiu (un nombre quàntic).

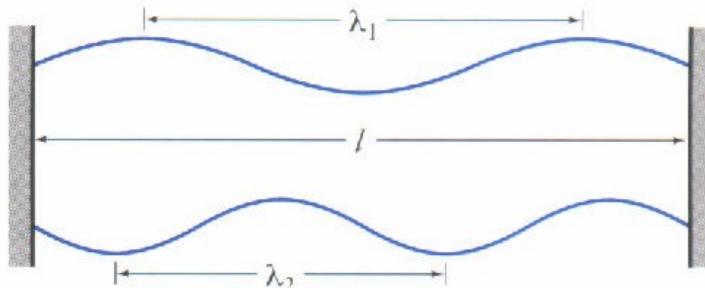


Figura 1.29. Ondes amb diferent freqüència
Figura adaptada de *Química. Un proyecto de la American Chemical Society*. Ed. Reverté, Barcelona (2005)

1.3.1. Efecte Compton

Arthur H. Compton va observar que, quan un feix de raigs X de longitud d'ona definida incideix sobre unes determinades substàncies apareixen fenòmens de dispersió, i s'observa, a més, que la longitud d'ona del feix dispersat és superior a la del feix incident ($\lambda' > \lambda$).

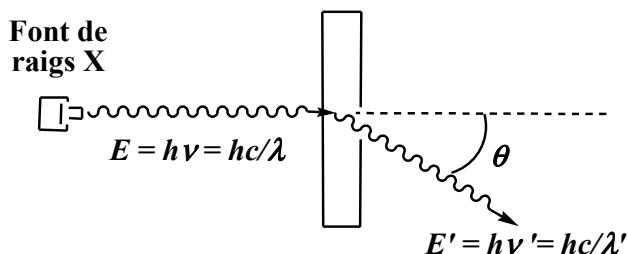


Figura 1.30. Comportament dels raigs X quan incideixen sobre una substància

Empíricament, va trobar que la diferència entre les longituds d'ona dels dos feixos (incident i dispersat) depèn de l'angle de dispersió (θ), segons l'expressió següent:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (1.28)$$

on h és la constant de Planck, m_e la massa de l'electró i c la velocitat de la llum al buit.

Addicionalment, també va observar que l'angle de dispersió depèn de l'orientació del feix incident però no del material irradiat. Això, juntament amb el fet que $\Delta\lambda$ depèn de m_e , va permetre postular que els efectes de dispersió es produeixen pel «xoc» entre els raigs X (radiació electromagnètica) i els electrons de les substàncies (partícules).

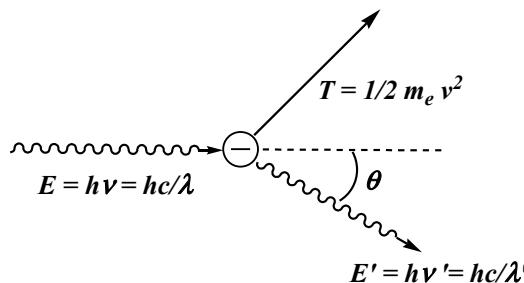


Figura 1.31. Xoc entre els raigs X i els electrons de la substància

Des del punt de vista de la física clàssica aquest fenomen és força estrany: un «xoc» entre una partícula (una entitat localitzada) i una ona (una entitat deslocalitzada).

Louis de Broglie va conculoure que aquest «xoc» només es podria produir si el raig X (fotó) presentava certes característiques de partícula i l'electró certes característiques d'ona.

Si volem estudiar les característiques del raig X hem d'utilitzar la teoria de la relativitat, ja que es mou a la velocitat de la llum. Aquesta teoria relaciona l'energia d'una partícula amb la seva massa en repòs (m) i el seu moment (p) segons l'expressió següent:

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (1.29)$$

D'altra banda, qualsevol partícula que es mou a la velocitat de la llum ha de tenir necessàriament massa en repòs zero i, per tant, l'expressió queda:

$$E = pc = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \text{i per tant} \quad \lambda = \frac{h}{pc} \quad (1.30)$$

Després dels estudis de Compton, el que va fer Louis de Broglie va ser generalitzar aquesta expressió a totes les partícules en moviment.

Aquest comportament ondulatori dels electrons va ser confirmat experimentalment per Clinton J. Davisson i Lester H. Germer que van observar la *difracció* (propietat característica de les ones) de feixos d'electrons en làmines metàl·liques. Posteriorment, també es van observar fenòmens de difracció en feixos formats per àtoms d'heli i molècules d'hidrogen, i es va arribar a la conclusió que els efectes ondulatoris són el resultat d'alguna llei general del moviment de les partícules microscòpiques.

Així doncs, els electrons es comporten en alguns casos com «partícules» i en d'altres casos com a «ones». Ens trobem davant de «l'aparentment contradictòria *dualitat ona-partícula* de la matèria i de la llum».

Com pot ser que un electró sigui alhora una partícula (entitat localitzada) i una ona (entitat deslocalitzada)? Doncs, perquè l'electró no és ni una cosa ni l'altra, és quelcom de diferent! ...o una mescla de totes dues coses, i es manifesta com a ona o com a partícula en funció del tipus d'experiment .

1.3.2. Hipòtesi de Louis de Broglie

Atesa aquesta quantització del moviment ondulatori, Louis de Broglie va suggerir que el moviment dels electrons al voltant del nucli dels àtoms podia tenir un aspecte ondulatori. Així, un electró de massa m_e que es mou a una velocitat v portaria associada una ona estacionària de longitud d'ona:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{p} \quad (1.31)$$

on h és la constant de Planck i p la quantitat de moviment.

De Broglie va arribar a aquesta expressió estudiant l'anomenat *efecte Compton*, que ha estat descrit en l'apartat anterior.

Exercici 1.10. Calculeu i compara la longitud d'ona associada al moviment d'una bala de 30 g que es mou a una velocitat de $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i la corresponent a un electró que es desplaça a $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.
 Dades: $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Resposta: electró, 7 Å; bala, 5.5×10^{-25} Å

1.3.3. Principi d'incertesa de Heisenberg

Una de les conseqüències més importants de la naturalesa dual de la matèria és que, a causa de la seva característica ondulatòria (entitat deslocalitzada), és impossible conèixer simultàniament i amb precisió diversos parells de magnituds complementàries físiques corresponents a una partícula. Va ser Werner K. Heisenberg qui va demostrar que el producte de les incerteses de dues magnituds complementàries A i B no pot ser mai inferior a una quantitat propera al valor de la constant de Planck (\hbar).

Així, per exemple, per a una partícula microscòpica aïllada és impossible conèixer simultàniament i amb precisió el seu moment (quantitat de moviment) i la seva posició, que són magnituds complementàries. El límit d'aquesta incertesa és:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{4\pi} \quad (1.32)$$

on Δp és la incertesa en el moment de la partícula i Δx , la incertesa en la seva posició.

Segons aquesta relació, a mesura que augmenta la precisió en la mesura de la quantitat de moviment d'una partícula microscòpica, es fa menys precisa la mesura de la seva posició, i a la inversa (annex VII). En el món microscòpic, doncs, no és possible determinar simultàniament la posició i la velocitat d'una partícula en un temps determinat i, per tant, segons la mecànica clàssica no es pot conèixer l'estat del sistema (annex VIII).

La conclusió de tot això ens diu que la descripció del món microscòpic haurà de tenir una naturalesa probabilística, i que cal admetre que no es pot descriure d'una manera rigorosa el comportament de l'electró utilitzant els conceptes d'ona i partícula de la física clàssica .

Exercici 1.11. En un experiment s'ha detectat la posició d'un electró amb una precisió de $\pm 10^{-8}$ cm. Quina incertesa *mínima* hi haurà en la mesura de la seva velocitat?

Dades: $\hbar = 6,626 \times 10^{-34}$ Js, $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ Kg

Resposta: $\Delta v = 5,79 \times 10^5$ m/s = $2,08 \times 10^6$ Km/h

1.4 Mecànica Quàntica

1.4.1. Postulats de la mecànica quàntica. Equació de Schrödinger

L'eina que permet descriure el món microscòpic es coneix com *mecànica quàntica*, que és una aplicació particular de la mecànica analítica i que defineix l'estat d'un sistema d'una manera diferent de com ho fa la mecànica clàssica. La mecànica quàntica treballa seguint tot una sèrie de postulats que veurem a continuació utilitzant com exemple un sistema format per una partícula que es mou en una sola dimensió (eix x).

1.4.1.1. Primer postulat de la Mecànica Quàntica

L'estat d'un sistema mecano-quàntic és descrit per una funció matemàtica, Ψ , anomenada *Funció d'Ona* (o *Funció d'Estat*), que conté tota la informació sobre el sistema i que és funció de les coordenades de posició de la partícula i del temps.

$$\Psi(x, t)$$

La funció d'ona ha de ser una funció contínua, derivable, de quadrat integrable i unívoca (o univaluada, és a dir, ha de tenir un sol valor per cada posició i temps). Quan el sistema es troba en un estat estacionari (no evoluciona amb el temps), la part de la funció d'ona dependent del temps és una constant i per tant la funció només depèn de la coordenada de posició. Aquesta és la situació que nosaltres habitualment estudiarem.

$$\Psi(x)$$

Aquesta funció d'ona és una funció matemàtica que, com s'ha dit, conté tota la informació sobre el sistema, però que no té un sentit físic, és a dir, en sí mateixa no dóna informació sobre l'estat del sistema. La informació continguda en la funció d'ona s'ha d'extreure segons els següents postulats de la mecànica quàntica.

Exercici 1.12. Són bones les següents funcions d'ona, $u(x)$? definides com $u(x) = 0$ per a $x < 0$?
 a) $u(x) = x$, b) $u(x) = x^2$, c) $u(x) = e^{-x}$, d) $u(x) = \sin x$; definides com $u(x) = 0$ per $x < 0$. e) $u(x) = 1-x^2$, definida per $-1 \leq x \leq 1$ i $u = 0$ per altres valors de x

Resposta: a)-d) no; e) sí

Postulat de Born

El producte de la funció d'ona per la seva conjugada proporciona la probabilitat de trobar la partícula en la regió de l'eix (x) entre x i $x + dx$.

$$dP = \Psi^*(x) \cdot \Psi(x) dx \quad (1.33)$$

En els casos que nosaltres estudiarem, les funcions d'ona són funcions reals. En aquests casos la funció d'ona i la seva conjugada són idèntiques. Per tant:

$$dP = \Psi^2(x)dx \quad (1.34)$$

Es pot dir, doncs, que el quadrat de la funció d'ona, $\Psi^2(x)$, és la *densitat de probabilitat* de trobar la partícula en qualsevol punt de l'eix (x). Aquesta densitat de probabilitat ens donarà la probabilitat en el moment que la multipliquem per un diferencial de distància (dx), o un diferencial de volum en el moment que treballéssim en tot l'espai 3D.

1.4.1.2. Segon postulat de la Mecànica Quàntica

A tot *observable físic* (e.g. posició, quantitat de moviment, energia, etc.) se li fa corresponder un *operador* que condiciona els valors que pot prendre l'observable.

Un *operador* és una entitat, en el nostre cas matemàtica, que indica fer alguna operació sobre una altra entitat, en el nostre cas habitualment una funció matemàtica, anomenada *operant*. Per diferenciar l'*operador* de l'*operant*, el primer es marca amb un circumflex (^). Un observable físic estarà definit per una operació matemàtica que, aplicat sobre la funció d'ona, ens donarà el valor (o valors) de la propietat física en qüestió.

A continuació hi ha alguns exemples:

Taula 1.2. Exemples d'operadors

Operació	Operador	Operant	Notació sobre l'operant
Multiplicar per y	\hat{y}	$f(x)=x$	$\hat{y} x = y x$
Derivar respecte x	$\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$	$f(x)$	$\hat{D}_x f(x) = \frac{df(x)}{dx}$
Doble derivació	$\hat{D}_x^2 = \frac{d^2}{dx^2}$	$f(x)$	$\hat{D}_x^2 f(x) = \frac{d^2 f(x)}{dx^2}$

En el nostre exemple, format per una partícula que es mou en una sola dimensió (per l'eix x), els operadors assignats als observables **posició**, x, i **quantitat de moviment**, p_x , són respectivament:

$$\hat{x} = x \quad (1.35)$$

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (1.36)$$

Exercici 1.13. A partir de l'expressió de l'operador quantitat de moviment, calcula l'expressió de l'operador energia cinètica per a l'exemple format per una partícula que es mou per l'eix x.

Resposta: $\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

1.4.1.3. Tercer postulat de la Mecànica Quàntica

Donat un operador, \hat{A} , associat a un observable, els únics valors possibles que pot presentar l'observable són els *valors propis* que provenen de la solució de l'equació de *funcions i valors propis* de l'operador:

$$\hat{A}\phi_i = a_i \phi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.37)$$

on ϕ_i són les diferents **funcions pròpies** de l'operador \hat{A} i a_i són els diferents **valors propis** de l'operador \hat{A} (els diferents valors que podrà presentar l'observable associat a l'operador).

L'equació anterior és una *equació secular* on, en general, hi ha moltes funcions pròpies de l'operador, cadascuna d'elles lligada al seu respectiu valor propi.

Un cas particular, que ens interessa, és l'equació de *funcions i valors propis* de l'**operador energia o hamiltonià**.

Exercici 1.14. Demostra que la funció e^{nx} es funció pròpia simultània dels operador \hat{D}_x i \hat{D}_x^2 . Commuten aquests dos operadors?

Resposta: si

1.4.1.4. Quart postulat de la Mecànica Quàntica

La resolució de l'equació de funcions i valors propis de l'operador hamiltonià d'un sistema mecano-quàntic, aporta totes les funcions pròpies dels estats estacionaris possibles, així com les seves energies corresponents. En el nostre exemple format per una partícula que es mou en una sola dimensió (per l'eix X):

$$\hat{H}\Psi_i(x) = E_i \Psi_i(x) \quad (1.38)$$

Aquesta equació s'anomena **Equació de Schrödinger** independent del temps i permet obtenir les funcions d'ona (o d'estat) dels estats estacionaris possibles per un sistema mecano-quàntic.

En el nostre exemple format per una partícula que es mou en una sola dimensió (per l'eix X), l'operador *hamiltonià* es forma per suma dels corresponents operadors per l'energia cinètica i l'energia potencial.

$$\hat{H} = \hat{T}_x + \hat{V}_x \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}_x \quad (1.39)$$

On l'expressió de l'operador energia potencial, \hat{V}_x , depèndrà de les forces que actuen sobre la partícula.

S'ha de pensar que el coneixement de les funcions pròpies del hamiltonià és crucial segons el primer postulat de la mecànica quàntica.

Donada la forma matemàtica de l'operador hamiltonià, l'equació de Schrödinger és una equació diferencial amb dues variables (incògnites, Ψ_i i E_i) corresponents als diferents estats permesos pel sistema mecano-quàntic. Per resoldre-la, cal obtenir més informació establint unes condicions límit. En el nostre exemple, format per una partícula que es mou en una sola dimensió (per l'eix X), la probabilitat de trobar la partícula en algun punt de l'eix X ha de ser del 100% (1, ja que es treballa en tant per 1). Així, aplicant el postulat de Born:

$$\int_x \Psi_i^*(x) \cdot \Psi_i(x) dx = 1 \quad (1.40)$$

on la integració es fa per tot l'eix X (des de $-\infty$ fins a $+\infty$). Això és el que es coneix com a *condició de normalització*.

Les funcions d'ona d'un sistema mecanoquàntic, són funcions pròpies de l'operador hamiltonià i permeten conèixer l'energia dels diferents estats. Aquestes funcions d'ona, però, poden no ser funcions pròpies d'altres operadors associats a altres observables (e.g. quantitat de moviment, posició, etc.). En aquests casos, els valors que es poden obtenir per aquest observables venen donats pel següent postulat.

1.4.1.5. Cinquè postulat de la Mecànica Quàntica

Quan la funció d'ona que descriu l'estat estacionari d'un sistema mecano-quàntic no és funció pròpia d'un operador, \hat{A} , associat a un observable, el valor mitjà (esperat) d'aquest observable, $\langle a \rangle$, es pot obtenir de la següent forma:

$$\langle a \rangle = \frac{\int_v \Psi^* \hat{A} \Psi dv}{\int_v \Psi^* \Psi dv} \quad (1.41)$$

On les integracions es fan per tot l'espai de definició de la funció d'ona. En el nostre exemple format per una partícula que es mou en una sola dimensió (per l'eix X), donada una funció d'ona $\Psi_i(x)$, funció pròpia de l'operador hamiltonià, \hat{H} , però no de l'operador quantitat de moviment, \hat{p} , el valor mitjà de la quantitat de moviment en l'estat descrit per $\Psi_i(x)$ és:

$$\langle p \rangle = \frac{\int_x \Psi_i^*(x) \hat{p} \Psi_i(x) dx}{\int_x \Psi_i^*(x) \Psi_i(x) dx}$$

Per veure més estrictament el funcionament de la mecànica quàntica, l'aplicarem a un sistema molt senzill conegut com la *partícula en una caixa, o pou de potencial*.

1.4.2. Partícula en una caixa

Quan es parla d'una partícula en una caixa (o en un pou de potencial), s'està fent referència a un sistema físic format per una partícula que es troba confinada en un espai determinat, en el qual l'energia potencial és zero (per tant la partícula no està afectada per cap força dins aquest espai), mentre que fora d'aquest espai l'energia potencial és infinita (i per tant no podrà sortir mai de l'espai de confinament). Tenim la partícula en una caixa limitada per parets infinites.

Per simplificar encara més el problema, limitarem l'espai a una sola dimensió, l'eix X. En la següent figura teniu el plantejament gràfic del sistema mecanoquàntic a estudiar.

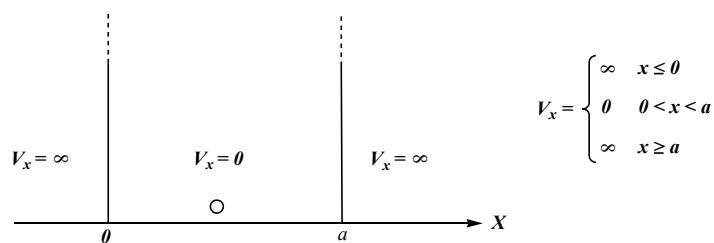


Figura 1.32. Partícula en una caixa unidimensional

Segons aquesta figura, la partícula només podrà trobar-se sobre l'eix X en l'interval $0 < x < a$.

Des del punt de vista de la mecànica clàssica, la partícula es mourà per l'interior de la caixa a una velocitat, v , constant i rebotant a les parets de la caixa, ja que no està afectada per cap tipus de força. Donat que qualsevol valor de la velocitat és possible, també qualsevol valor de la energia és possible:

$$E = T = \frac{1}{2}mv^2$$

Des del punt de vista de la mecànica quàntica les coses són diferents. El primer postulat de la mecànica quàntica ens diu que l'estat d'aquest sistema vindrà descrit per una funció d'ona, $\Psi(x)$, que segons el quart postulat de la mecànica quàntica ha de ser funció pròpia de l'operador hamiltonià. Per tant s'ha de complir l'*Equació de Schrödinger* independent del temps (equació 1.36).

Per veure quin tipus de funcions compleixen aquesta equació, el primer que s'ha de fer és construir l'operador hamiltonià (equació 1.37).

Com que la partícula només es pot trobar en l'interval $0 < x < a$, on l'energia potencial és zero, el hamiltonià es simplifica ja que la nostra partícula només podrà tenir energia cinètica. L'equació de Schrödinger pel sistema queda com:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (1.42)$$

Segons aquesta expressió, les funcions que poden complir aquesta equació seran aquelles que la seva segona derivada sigui el producte d'un número per si mateixes. Aquesta propietat és típica de les funcions sinusoïdals i cosinusoïdals:

$$\begin{aligned} f(x) = \sin x &\Rightarrow f'(x) = \cos x \Rightarrow f''(x) = -\sin x \\ f(x) = \cos x &\Rightarrow f'(x) = -\sin x \Rightarrow f''(x) = -\cos x \end{aligned}$$

Per tant una bona funció que pot complir l'equació de Schrödinger serà una combinació lineal d'una funció sinusoïdal i una funció cosinusoïdal:

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (1.43)$$

Per conèixer les constants d'aquesta funció (A , B i k) podem aplicar les condicions límit del sistema. Donat que la partícula només pot trobar-se en l'interval $0 < x < a$, fora d'aquest, la funció d'ona ha de valer zero:

$$x=0 \Rightarrow \Psi(x)=0 \Rightarrow A \sin 0 + B \cos 0 = 0 \Rightarrow B=0$$

i

$$x=a \Rightarrow \Psi(x)=0 \Rightarrow A \sin ka = 0$$

$$ka = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{a} \text{ on } n=1,2,3\dots$$

Finalment, aplicant la condició de normalització (la probabilitat de trobar la partícula en l'interval $0 < x < a$ ha de ser del 100%) podrem trobar el valor de A :

$$\int_0^a \Psi^*(x) \cdot \Psi(x) dx = 1 \Rightarrow \int_0^a \Psi^2(x) dx = 1 \Rightarrow A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1$$

Per resoldre aquesta integral s'ha de realitzar un canvi de variable (tot i que hi ha diferents maneres de resoldre-la):

$$\begin{aligned} \frac{n\pi}{a} x = t &\Rightarrow x = \frac{a}{n\pi} t \Rightarrow dx = \frac{a}{n\pi} dt \\ x=0 &\Rightarrow t=0 \qquad \qquad x=a \Rightarrow t=n\pi \end{aligned}$$

ens queda:

$$A^2 \frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 t dt \quad \text{i a les taules trobem: } \int \sin^2 t dt = \left[\frac{1}{2}t - \frac{1}{4}\sin 2t \right]$$

Per tant:

$$A^2 \frac{a}{n\pi} \left[\frac{1}{2}t - \frac{1}{4}\sin 2t \right]_0^{n\pi} = 1 \quad \text{desfent el canvi de variable}$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi} \left[\frac{1}{2} \frac{n\pi}{a} x - \frac{1}{4} \sin \frac{2n\pi}{a} x \right]_0^a = 1$$

Resolent i extraient el valor de A : $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

La forma definitiva de la funció d'ona que descriu el sistema de una partícula en una caixa unidimensional queda:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad \text{on } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.44)$$

Fixem-nos que en la funció d'ona apareix un nombre quàntic, n , i aquest ha aparegut de forma natural al resoldre matemàticament el problema. En cap moment s'ha introduït de forma artificial. Aquest nombre quàntic ens indica que existeixen tota una sèrie de funcions d'ona (una per cada valor de n) que descriuen el sistema físic. Cadascuna d'elles descriurà un estat diferent del sistema.

Per conèixer l'energia corresponent a cadascun dels estats possibles, s'ha de resoldre l'equació de Schrödinger (equació 1.40).

Si fem la segona derivada de la funció:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\sqrt{\frac{2}{a}} \frac{n^2\pi^2}{a^2} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad \text{i tenint en compte que } \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x = \Psi(x)$$

L'equació ens queda de Schrödinger queda:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2\pi^2}{a^2} \Psi(x) = E \Psi(x)$$

D'on, tenint en compte que $\hbar = h/2\pi$, es pot extreure el valor de l'energia.

$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2$

(1.45)

En resum, els estat possibles pel sistema de una partícula en una caixa unidimensional, vénen determinats per un nombre quàntic, n . Per a cada valor d'aquest nombre quàntic, existeix una funció d'ona $\Psi_n(x)$ que descriu un estat del sistema amb una energia E_n . L'estat de menor energia ($n = 1$) s'anomena estat fonamental.

$$n=1 \Rightarrow \Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x \Rightarrow E_1 = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

$$n=2 \Rightarrow \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi}{a} x \Rightarrow E_2 = \frac{4\hbar^2}{8ma^2} = 4E_1$$

$$n=3 \Rightarrow \Psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi}{a} x \Rightarrow E_3 = \frac{9\hbar^2}{8ma^2} = 9E_1$$

etc... En general:

$$n=n \Rightarrow \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \Rightarrow E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ma^2} = n^2 E_1$$

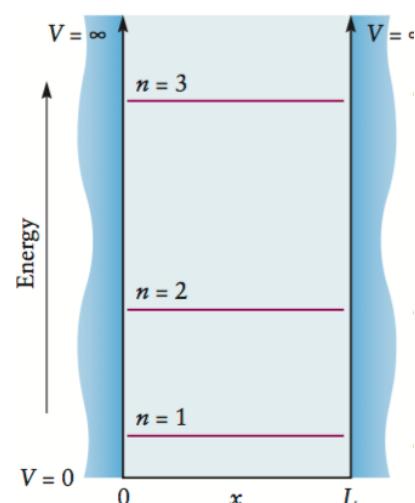


Figura 1.33. Energies dels estats possibles per una partícula en una caixa unidimensional
Figura adaptada de ¹.

Fixem-nos que, com que les funcions d'ona són funcions pròpies de l'operador hamiltonià, **sí** que podem conèixer amb precisió **l'energia dels estats**. Per una altra part, aquesta energia és energia cinètica (ja que $V_x = 0$ a l'interval $0 < x < a$), magnitud relacionada amb la quantitat de moviment i per tant, magnitud complementària a la posició. Llavors, segons el principi d'incertesa de Heisenberg, la incertesa en la posició serà força gran. Podem dir que la partícula es trobarà *deslocalitzada* per l'interior de la caixa. En aquest sentit, segons l'equació 1.43, l'energia dels diferents estats disminueix (s'estabilitzen) en augmentar la llargada de la caixa, a . Això ens indica que en augmentar l'espai per on es pot *deslocalitzar* la partícula, augmenta l'estabilitat del sistema mecano-quàntic, o el que és el mateix, la *deslocalització* de la partícula és un efecte estabilitzador.

Segons el primer postulat de la mecànica quàntica, la funció d'ona no té un sentit físic per sí mateixa. En la següent figura teniu representades les funcions d'ona per als nombres quàntics $n = 1-5$.

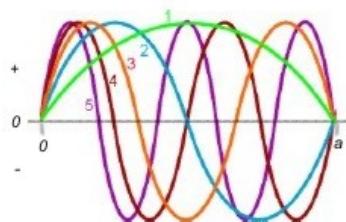


Figura 1.34. Representació de les primeres 5 funcions d'ona per una partícula en una caixa unidimensional
Figura adaptada de www.rci.rutgers.edu/~kroghjes/Chem3288/Lect3.pdf

Fixeu-vos que es tracten de funcions sinusoïdals amb $n+1$ nodes, punts on el valor de la funció és zero ($n-1$ nodes a l'interval $0 < x < a$). Dos dels nodes venen definits per les condicions límit ($\Psi_n(0) = 0$ i $\Psi_n(a) = 0$). A la resta de nodes, la funció canvia de signe en passar per ells.

Segons el postulat de Born, però, el producte de la funció d'ona per la seva conjugada, el quadrat de la funció en el nostre cas, és la **densitat probabilitat** de trobar la partícula en un punt x , que en el moment que el multipliquem per un

diferencial de posició ens donarà la probabilitat de trobar la partícula en aquell diferencial.

$$dP = \Psi_n^2(x)dx$$

En la figura que teniu a sota, estan representades les funcions d'ona i el seu quadrat, és a dir la *densitat de probabilitat* de trobar la partícula en qualsevol punt de l'eix (X), per als estats amb nombres quàntics $n = 1$ i $n = 2$. Fixeu-vos que la densitat de probabilitat presenta els mateixos nodes que la funció, però en aquest cas no canvia de signe al passar per ells. Fixeu-vos també que per l'estat $n = 1$, tots els punts de l'eix compresos en l'interval $0 < x < a$ presenten alguna probabilitat de que la partícula es trobi en ells.

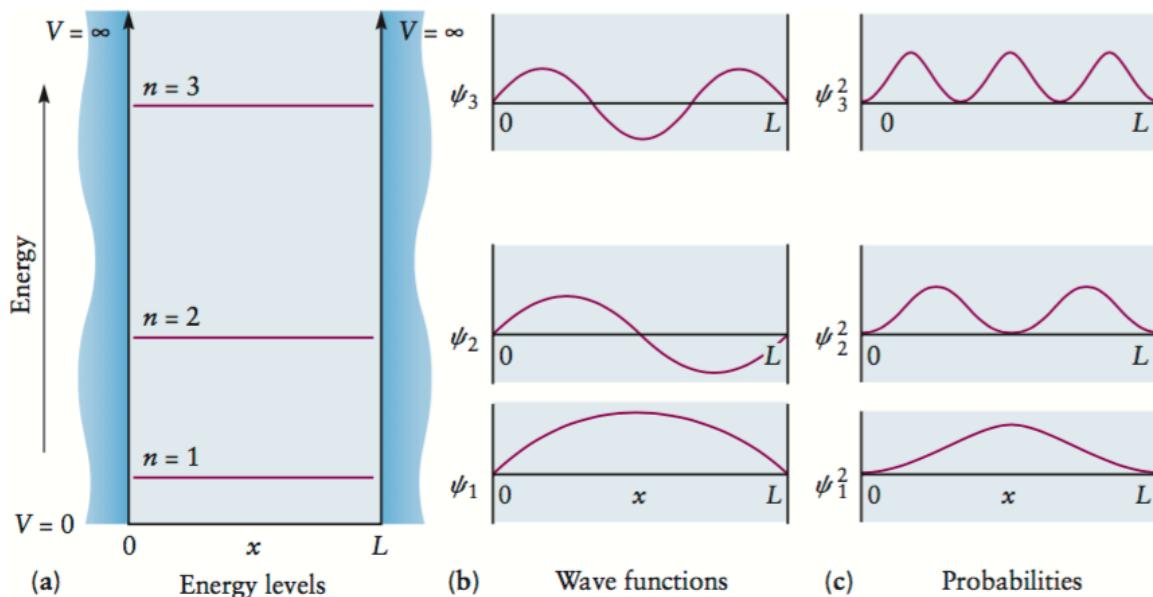
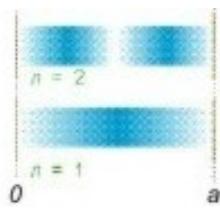


Figura 1.35. Representació de les dues primeres funcions d'ona, i del seu quadrat, per una partícula en una caixa unidimensional. Figura adaptada de 1

Com s'ha comentat abans, la partícula es troba totalment *deslocalitzada*. A l'estat amb $n = 2$, tots els punts de l'eix compresos en l'interval $0 < x < a$, excepte el punt que és un node, també presenten alguna probabilitat de que la partícula es trobi en ells.



Una altra forma de representar la densitat de probabilitat és mitjançant mapes de densitat de punts. Així, en aquesta figura apareix la densitat de probabilitat de trobar la partícula en l'eix X pels estats $n=1,2$. Les zones amb més de densitat de punts són zones amb més probabilitat de trobar la partícula.

Figura 1.36. Representació de la densitat de probabilitat de trobar la partícula en una caixa unidimensional per els dos primers estats energètics primers
Figura adaptada de www.rci.rutgers.edu/~kroghjes/Chem3288/Lect3.pdf

La densitat de probabilitat de trobar la partícula en un punt determinat de l'interval $0 < x < a$, es pot conèixer calculant el valor de $\Psi_n^2(x)$ en aquest punt.

Exercici 1.15. Per a l'exemple de la partícula en una caixa unidimensional, calcula la densitat de probabilitat de trobar la partícula en el punt $a/2$ per als tres primers estats energètics.

Resposta: $2/a$ ($n = 1$), 0 ($n = 2$) i $2/a$ ($n = 3$)

Els punts on la densitat de probabilitat de trobar la partícula és màxima i mínima es poden conèixer aplicant les condicions de màxim i mínim al quadrat de la funció.

$$\frac{d\Psi_n^2(x)}{dx} = 0$$

$$\frac{d\Psi_n^2(x)}{dx} = \frac{4n\pi}{a^2} \sin \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{n\pi}{a} x$$

Així, per a l'estat fonamental ($n = 1$):

$$\frac{d\Psi_1^2(x)}{dx} = 0 \iff \sin \frac{\pi}{a} x = 0 \Rightarrow x = 0 \quad i \quad x = a \Rightarrow \text{mínims}$$

$$\frac{d\Psi_1^2(x)}{dx} = 0 \iff \cos \frac{\pi}{a} x = 0 \Rightarrow x = \frac{a}{2} \Rightarrow \text{màxim}$$

i per a l'estat amb $n = 2$:

$$\frac{d\Psi_2^2(x)}{dx} = 0 \iff \sin \frac{2\pi}{a} x = 0 \Rightarrow x = 0, \quad x = \frac{a}{2} \quad i \quad x = a \Rightarrow \text{mínims}$$

$$\frac{d\Psi_2^2(x)}{dx} = 0 \iff \cos \frac{2\pi}{a} x = 0 \Rightarrow x = \frac{1}{4}a \quad i \quad x = \frac{3}{4}a \Rightarrow \text{màxims}$$

etc.

També es pot calcular la probabilitat de trobar la partícula en un interval determinat de l'eix X, integrant la funció densitat en aquest interval.

Exercici 1.16. Per a l'exemple de la partícula en una caixa unidimensional, calcula la densitat de probabilitat de trobar la partícula en l'interval $0 < x < a/2$.

Ajuda: canvi de variables necessari: $\frac{n\pi}{a} x = t$; $\int \sin^2 t dt = \left[\frac{1}{2}t - \frac{1}{4}\sin 2t \right]$

Resposta: $\frac{1}{2}$ (50%) independentment de l'estat

Ja hem vist que la funció d'ona és funció pròpia de l'operador hamiltonià, el que ens permet conèixer amb exactitud l'energia dels diferents estats del sistema. Per saber si es poden conèixer altres magnituds físiques (observables), s'ha de comprovar si la

funció d'ona és funció pròpia dels operadors assignats a aquests observables. Per exemple, la *quantitat de moviment*:

$$\hat{p}\Psi_n(x) = p\Psi_n(x) \quad ?$$

$$\hat{p}\Psi_n(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi_n(x)}{dx} = \frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{n\pi}{a} \cos \frac{n\pi}{a} x \neq p\Psi_n(x)$$

La funció d'ona no és, doncs, funció pròpia de l'operador quantitat de moviment. Conseqüentment, no podrem conèixer amb precisió el valor de la quantitat de moviment. Segons el cinquè principi de la mecànica quàntica, però, sí que podem calcular el valor mitjà d'aquest observable:

$$\langle p \rangle = \frac{\int_0^a \Psi_n^*(x) \hat{p}\Psi_n(x) dx}{\int_0^a \Psi_n^*(x) \Psi_n(x) dx} \quad \text{en el nostre cas} \quad \langle p \rangle = \frac{\int_0^a \Psi_n(x) \hat{p}\Psi_n(x) dx}{\int_0^a \Psi_n^2(x) dx}$$

La integral del denominador d'aquesta expressió val 1, ja que la funció està *normalitzada*. Pel que fa a la integral del numerador:

$$\int_0^a \Psi_n(x) \hat{p}\Psi_n(x) dx = \int_0^a \Psi_n(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi_n(x)}{dx} dx = \frac{2\hbar}{ia} \int_0^a \sin \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{n\pi}{a} x dx$$

Realitzant el següent canvi de variable:

$$\sin \frac{n\pi}{a} x = u \quad \Rightarrow \quad du = \frac{n\pi}{a} \cos \frac{n\pi}{a} x dx$$

la integral queda:

$$\frac{2\hbar}{ia} \int u du = \frac{2\hbar}{ia} \left[\frac{1}{2} u^2 \right] \quad \text{i desfent el canvi de variable} \quad \frac{2\hbar}{ia} \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \right]_0^a = 0$$

Per tant el valor mitjà de la quantitat de moviment per a qualsevol estat del sistema és 0.

Exercici 1.17. Per a l'exemple de la partícula en una caixa unidimensional:

- Comenta el valor mitjà obtingut per la quantitat de moviment.
- Calcula la longitud d'ona associada al moviment d'aquesta partícula

Resposta: $\lambda_n = \frac{2a}{n}$

Exercici 1.18. Per a l'exemple de la partícula en una caixa unidimensional, calcula el valor mitjà de la posició de la partícula. Comenta el resultat

Ajuda: $\int x \sin^2 bx dx = \left[\frac{x^2}{a} - \frac{x \sin 2bx}{4b} - \frac{\cos 2bx}{8b^2} \right]$

Resposta: $\langle x \rangle = a/2$

L'operador hamiltonià utilitzat per resoldre aquests sistemes físics monodimensionals, es pot estendre als sistemes bi i tridimensionals introduint les noves coordenades tant a l'operador energia cinètica com a l'operador energia potencial:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_x + \hat{V}_x \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}_x \\ &\quad \downarrow \\ \hat{H} &= \hat{T}_{x,y} + \hat{V}_{x,y} \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \hat{V}_{x,y} \\ \hat{H} &= \hat{T}_{x,y,z} + \hat{V}_{x,y,z} \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}_{x,y,z}\end{aligned}$$

on $\frac{\partial}{\partial}$ representa la derivada parcial respecte a cadascuna de les coordenades i l'operador $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ es coneix com l'operador *laplaciana*, ∇^2 .

1.4.3. Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics.

Passarem a aplicar aquest model quàntic a l'estructura dels àtoms, i començarem amb el sistema més senzill, els àtoms hidrogenoides.

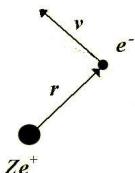


Figura 1.37. Àtom hidrogenoide.

Recordem que el sistema físic d'un àtom hidrogenoide consisteix un únic electró amb massa m_e i càrrega $-e$, movent-se, a una distància r i una velocitat v al voltant del nucli, amb massa m_n i càrrega $+Ze$ (Z protons al nucli).

La massa reduïda del sistema és: $\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$

En tractar-se d'un sistema tridimensional, l'operador energia cinètica conté l'operador laplaciana:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Per una altra part, l'energia potencial del sistema es correspon amb l'energia d'atracció elèctrica entre el nucli i l'electró. Com vam veure en el capítol anterior:

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

i l'operador hamiltonià queda:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Es tracta doncs de resoldre la següent equació de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Aquest tipus d'equacions, s'acostumen a resoldre pel *mètode de separació de variables*. Segons aquest mètode si a l'equació apareixen les variables (x,y,z) separades en diferents termes, les funcions solució es poden construir com el producte de funcions cadascuna de les quals només depèn d'una de les variables: $\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$.

A la nostra equació les variables apareixen separades a l'operador laplacian, però a l'operador energia potencial apareixen mesclades ja que $r = f(x, y, z)$.

Per poder separar les variables, s'ha de realitzar un canvi de coordenades. Hem de passar de les coordenades cartesianes, x, y, z a les coordenades esfèriques o polars, r, θ, φ.

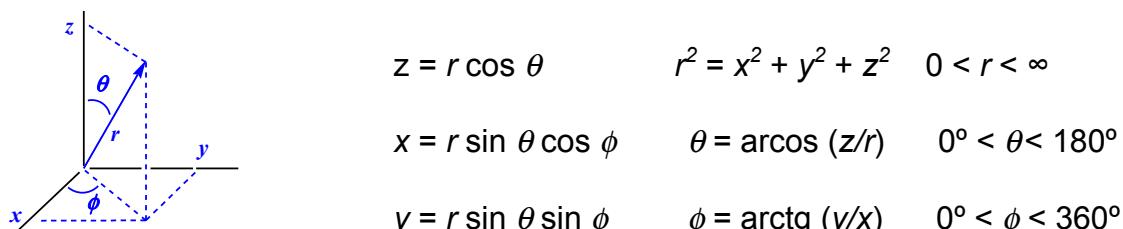


Figura 1.38.
Coordenades esfèriques

Aplicant aquest canvi de coordenades, l'operador hamiltonià queda:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad 1.46$$

on $\frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$ és l'operador laplacian expressat en coordenades polars. En aquestes noves coordenades, les variables apareixen separades en l'operador Hamiltonià, i l'equació de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (1.47)$$

té solució i les funcions d'ona es poden construir com el producte de tres funcions cadascuna de les quals només depèn d'una de les variables: $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ (annex X).

Com recordareu de fonaments (apartat 1.1.2), les funcions solució d'aquesta equació depenen de tres nombres quàntics n , l i m_l , anàlegs als descrits en el model atòmic de Bohr. Aquests nombres quàntics sorgeixen de les condicions de contorn matemàtiques, és a dir, sorgeixen de manera natural al resoldre matemàticament el problema.

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi) \quad (1.48)$$

Taula 1.3. Nombre quàntics segons la mecànica quàntica

Nom	Símbol	Valors	Determina
Principal	n	1, 2, 3, ...	Radi de l'òrbita de Bohr i l'energia de l'estat
Azimutal (angular orbital)	l	0, 1, ..., $n-1$	Forma de l'òrbital
Magnètic orbital	m_l	$-l, \dots, +l$	Orientació de l'òrbital

Per a cada terna de valors de n , l i m_l , s'obté una funció d'ona, que defineix un estat electrònic dels àtoms hidrogenoides. Aquestes funcions d'ona reben el nom d'*orbitals atòmics*.

Aquests *orbitals*, a través de l'equació de Schrödinger, permeten conèixer amb precisió l'energia dels estats electrònics que defineixen. L'energia dels diferents estats depèn només del nombre quàntic n , i per tant, els estats definits per orbitals amb el mateix **nombre quàntic principal**, n , estan degenerats (tenen la mateixa energia). Les energies dels diferents estats, descrites pels diferents orbitals atòmics, són:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1.49)$$

que és la mateixa expressió que va trobar Niels Bohr (annex XI).

Cal notar que l'energia depèn *només* del nombre quàntic n . Això implica que els estats definits per orbitals amb el mateix **nombre quàntic principal** n tenen la mateixa energia. En aquests casos es diu que aquests orbitals estan **degenerats** entre ells. Si es fixa un valor del nombre quàntic principal n , i tenint en compte els valors que poden prendre a partir d'aquest els nombres quàntics l i m_l , hi ha un total n^2 estats

energètics **degenerats** (amb la mateixa energia). Per exemple, per a $n = 2$, hi ha 4 estats degenerats:

Taula 1.4. Estats degenerats per a $n = 2$		
n	l	m_l
2	0	0
		-1
	1	0
		+1

Per anomenar els orbitals s'utilitza una notació composta per un nombre i una lletra. El nombre no és res més que el *nombre quàntic principal*, n , i la lletra depèn del *nombre quàntic angular*, l :

Taula 1.5. Notació segons el nombre quàntic azimutal

l	Notació	Procedència*
0	s	Sharp
1	p	Principal
2	d	Diffuse
3	f	Fundamental
4	g	
	etc.	

*L'origen d'aquests noms és espectroscòpic

D'aquesta manera, quan parlem d'un orbital 1s ens estem referint a un que té nombre quàntic principal 1 ($n=1$) i nombre quàntic secundari 0 ($l=0 \leftrightarrow s$).

El nombre quàntic n , que pot prendre els valors $n = 1, 2, 3, \dots$, es coneix com a *nombre quàntic principal* i el seu valor determina l'energia de cadascun dels estats d'un àtom hidrogenoide (per això apareix en l'expressió de l'energia dels estats).

El nombre quàntic l , que pren els valors $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, es coneix com a *nombre quàntic secundari* o *nombre quàntic angular* ja que determina el *moment angular orbital* de l'electró (el moment angular de l'electró en el seu moviment al voltant del nucli). Des del punt de vista de la representació gràfica de la densitat electrònica (proporcional a la funció densitat de probabilitat), el nombre quàntic l determina la forma de la densitat electrònica (la forma de l'orbital, recordem: $l = 0 \rightarrow s$, $l = 1 \rightarrow p$, $l = 2 \rightarrow d$, etc.), tal i com s'indica a la Taula 1.1.

El nombre quàntic m_l , que pren els valors $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$ (per cada valor de l es disposa de $2l+1$ valors de m_l), es coneix com *nombre quàntic magnètic* i quantitza la projecció del *moment angular orbital* (magnitud vectorial) sobre un eix determinat, habitualment l'eix z.

Taula 1.6. Primeres combinacions possibles dels nombres quàntics. El nombre quàntic secundari determina el nom de cada orbital (*s*, *p*, *d*...)

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	Orbital
1	0	0	1s
2	0	0	2s
		-1	
	1	0	2p
		1	
3	0	0	3s
		-1	
	1	0	3p
		1	
		-2	
		-1	
2	0	3d	
		1	
		2	
4	0	0	4s
		-1	
	1	0	4p
		1	
		-2	
		-1	
2	0	4d	
		1	
		2	
		-3	
		-2	
		-1	
3	0	4f	
		1	
		2	
		3	

A l' hora de representar les funcions orbitals necessitaríem un espai de quatre dimensions. Per simplificar, les funcions d'ona es descomponen en una *part radial* (*funció radial*), funció de la coordenada *r* (radi), i una *part angular* (*funció angular*), també anomenada *harmònic esfèric*, funció dels angles θ i ϕ .

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot A_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (1.50)$$

En les taules següents teniu, com exemples, les funcions *radial* i *angular* per als orbitals amb $n=1$ i 2 (a la funció radial s'ha definit el paràmetre $\rho = \frac{2Z}{na_0}r$ a on Z és el nombre atòmic, n el nombre quàntic principal i a_0 el radi de Bohr). Es pot observar que la funció radial és compartida per tots els orbitals amb els mateixos nombres quàntics n i l , mentre que els orbitals amb els mateixos nombres quàntics l i m_l comparteixen la mateixa funció angular.

Taula 1.7.Part radial per a diferents orbitals atòmics $\rho = \frac{2Z}{n a_0} r$

N	I	Orbital	$R_{n,l}(r)$
1	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho}$
2	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho)e^{-\frac{1}{2}\rho}$
	1	2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\frac{1}{2}\rho}$
3	0	3s	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\frac{1}{2}\rho}$
	1	3p	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(4-\rho)\rho e^{-\frac{1}{2}\rho}$
	2	3d	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^2 e^{-\frac{1}{2}\rho}$

Taula 1.8.Part angular per a diferents orbitals atòmics

I	m_I	Tipus d'Orbital	$A_{I,m_I}(\theta, \phi)$
0	0	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	p	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta$
	± 1	p	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	d	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	d	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	d	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	f	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(5\cos^3\theta - \cos\theta)$
	± 1	f	$\mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta e^{\pm i\phi}$

± 2	f	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
± 3	f	$\mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^3 \theta e^{\pm i\phi}$

(a) Als orbitals p_x i p_y no se'ls hi pot assignar un nombre quàntic m_l concret, ja que es tracta de la combinació lineal dels nombres quàntics $m_l = 1$ i $m_l = -1$ (vide infra)

Exercici 1.19. A partir de les dades de les taules de dalt, calculeu i simplifiqueu per trobar quina és la fórmula matemàtica de l'orbital Ψ_{100} per a l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$), en termes del radi de Bohr.

Resposta: $\Psi_{100} = 1s = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-r}{a_0}}$

1.4.3.1. Orbitals s. Part radial. Funció de distribució radial

En la següent figura teniu representades les funcions radials i el seu quadrat (densitat de probabilitat radial) per als orbitals s de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$) amb nombre quàntic $n = 1, 2, 3$ i 4 .

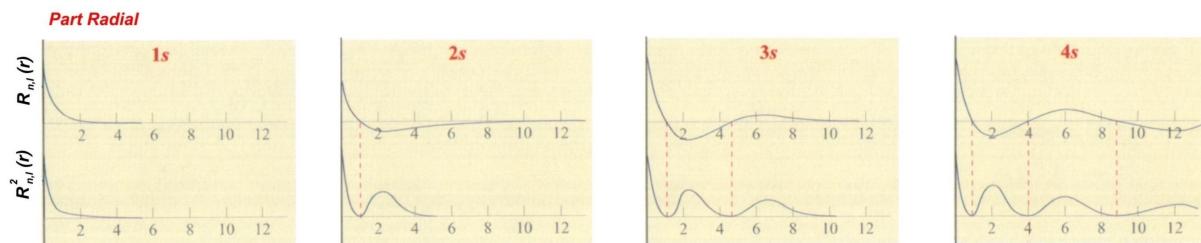


Figura 1.39. Funcions radials i el seu quadrat per $l = 0$ i $n = 1, 2, 3$ i 4 .

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Fixeu-vos que en tots els casos la funció radial presenta el seu màxim per $r = 0$, i són asimptòtiques respecte al eix de les abscisses ($R_{n,l}(\infty) = 0$). A més, hi ha altres valors de r per als quals la probabilitat de trobar l'electró és nul·la i en els quals es produeix un canvi de signe de la funció radial, que es coneixen com *nodes radials*. Els orbitals s presenten $n-1$ nodes (en general $n-l-1$ nodes, ja que pels orbitals s el nombre quàntic l és zero; e.g. orbital 3s $\Rightarrow n = 3, l = 0 \Rightarrow 3-0-1 = 2$ nodes radials). El quadrat de la funció radial, no és més que la densitat de probabilitat de trobar l'electró en un punt de l'espai situat a una distància del nucli, r . Per la densitat de probabilitat radial, també s'observa el màxim per $r = 0$, l'asimptotisme respecte a l'eix de les abscisses ($R_{n,l}^2(\infty) = 0$) i, en total, n màxims relativs (en general $n-l$ màxims, ja que pels orbitals s el nombre quàntic l és zero). El nombre de nodes és el mateix que presenten les seves respectives funcions radials.

En aquestes representacions de la densitat de probabilitat apareix una dada aparentment contradictòria. Per tots els orbitals s, la màxima densitat de probabilitat de trobar l'electró apareix a $r = 0$ (punt 0,0,0 en coordenades cartesianes). És a dir, la màxima densitat de probabilitat de trobar l'electró apareix justament on es troba el nucli de l'àtom!

El que succeeix és que $r = 0$ és un sol punt de l'espai. Si es vol saber la probabilitat de trobar l'electró a una distància $r \neq 0$ del nucli s'ha de sumar la densitat de

probabilitat de trobar l'electró en tots els punts de l'espai que es troben a aquesta distància, r , determinada. Tots aquests punts formen una esfera de superfície $4\pi r^2$. Així, es defineix la *funció de distribució radial*, $D(r)$, de la següent forma:

$$D(r) = r^2 R^2(r) \quad (1.51)$$

i dóna la probabilitat de trobar l'electró a una distància determinada del nucli atòmic.

Així, en la figura següent teniu representades les funcions de distribució radial per als orbitals s de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$) amb un nombre quàntic $n = 1, 2$ i $n=3$.

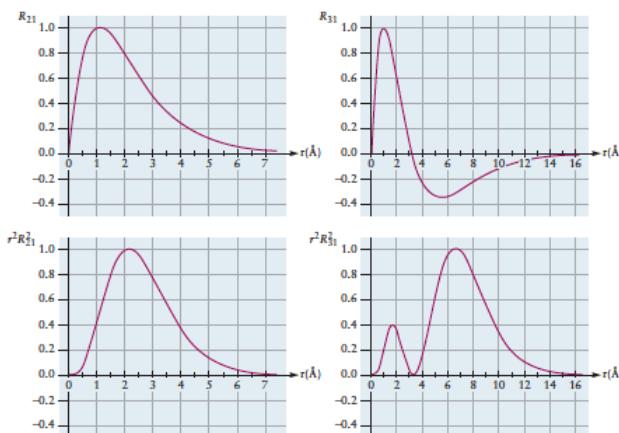


Figura 1.40. Part radial i Funcions de distribució radial per $l = 0$ i $n = 2$ i 3 . Extret de 1

Fixeu-vos que en tots els casos la probabilitat de trobar l'electró a $r = 0$ i $r = \infty$ és nul·la. A més, el nombre de nodes és el mateix que presenten les seves respectives funcions radials.

Exercici 1.20. Comproveu que la regla $n-l-1$ dóna els nodes radials de les quatre figures de dalt.

D'altra banda, la funció de distribució radial per a qualsevol orbital mostra $n-l$ màxims relatius, distàncies on es situen màxims relatius de probabilitat de trobar l'electró (e.g. orbital $4s \Rightarrow n = 4$, $l = 0 \Rightarrow 4-0 = 4$ màxims relatius). En el cas de l'orbital $1s$ (1 sol màxim) el màxim de probabilitat de trobar l'electró es troba a $r = a_0$ (radi de Bohr).

Exercici 1.21. A partir de les dades de les taules de dalt per a l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$), calculeu a quina distància del nucli es troba el node radial de la funció $2s$, en termes del radi de Bohr.

Resposta: $r = 2a_0$

1.4.3.2. Orbitals s. Part angular

Pel que fa a la funció angular, en la taula 1.7 es pot observar que per als orbitals s és una constant:

$$A_{0,0}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.52)$$

El fet que sigui una constant significa que la densitat de probabilitat de trobar l'electró a l'espai és esfèricament simètrica i no presenta cap node. En general, la densitat de probabilitat angular de cada orbital presenta l nodes angulars (orbital $s \Rightarrow l = 0 \Rightarrow$ zero nodes angulars). Com coneixeu de fonaments, habitualment els orbitals s , per simplificar, es representen com una pilota, si bé la distribució interna de la densitat de probabilitat de trobar l'electró depèn de n (*vide infra*).

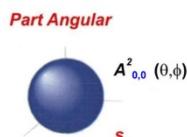


Figura 1.41. Representació esquemàtica de la part angular per $l=0$

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Per als orbitals s , la representació de la densitat de probabilitat (conjunta radial i angular) de trobar l'electró al voltant del nucli de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$), en un pla determinat de l'espai, utilitzant el que es coneix com *mapes de densitat de punts*, es mostra en la figura següent, on es pot observar que per a $n > 1$ apareixen nodes, tots ells de naturalesa radial. En general, el nombre total de nodes, radials i angulars per a un orbital és $n-1$ (ex. orbital $2s \Rightarrow n = 2 \Rightarrow 2-1 = 1$ node total).

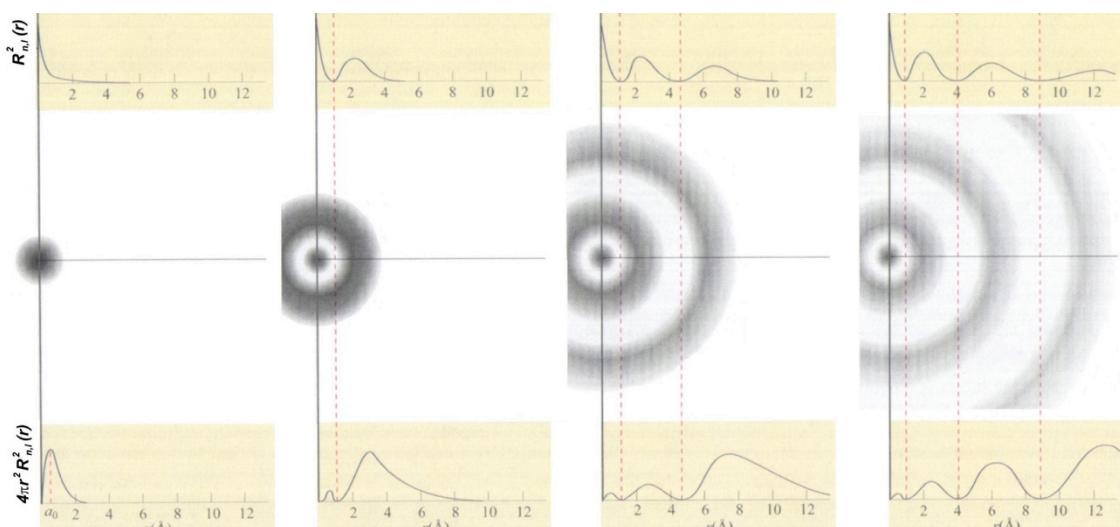


Figura 1.42. Representació conjunta de la funció densitat de probabilitat i de la funció distribució radial pels orbitals $1s$, $2s$, $3s$ i $4s$ ($l=0$).²

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

En la figura anterior s'ha mantingut l'escala, amb la qual cosa s'observa que les zones on es pot trobar amb més probabilitat l'electró (les zones més ombrejades) cada vegada s'allunyen del nucli en augmentar n . Això permet definir el concepte de **difusivitat** d'un orbital com la capacitat que té aquest orbital d'estendre la densitat electrònica per l'espai. Així, es pot dir que per un mateix tipus d'orbital (és a dir, pel mateix valor de l), la difusivitat augmenta en augmentar el nombre quàntic n ($\dots > 4s > 3s > 2s > 1s; \dots > 4p > 3p > 2p; \dots > 4d > 3d$). La **funció de distribució radial**

² La funció de distribució radial indica la probabilitat de trobar l'electró a una determinada distància del nucli. És una funció obtinguda a partir de la funció d'ona, integrada (és a dir, fent una mitjana) pels angles, amb la qual cosa només depèn de la variable r . La figura 1.8 permet veure la natura de les funcions de distribució radial per a orbitals s atès que en aquest cas particular tant la funció d'ona com la densitat de probabilitat només depenen de la variable r .

també permet definir el concepte de **penetrabilitat** d'un orbital que no és més que la capacitat que té aquest orbital de situar l'electró el més prop possible del nucli. D'aquesta manera, en la figura anterior es pot comprovar que per a un mateix tipus d'orbital la penetrabilitat augmenta en disminuir el nombre quàntic n ($1s > 2s > 3s > 4s > \dots$; $2p > 3p > 4p > \dots$; $3d > 4d > \dots$).

1.4.3.3. Orbitalis p

En la següent figura teniu representades les funcions radials i les funcions de distribució radial (densitat de probabilitat radial) per als orbitalis p de l'àtom d'hidrogen ($Z=1$) amb nombre quàntic $n = 2, 3$ i 4 .

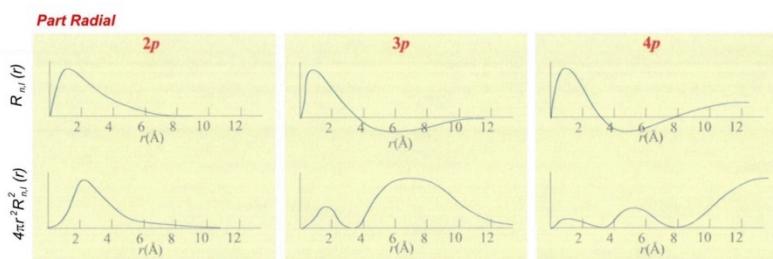


Figura 1.43. Representació de les funcions radial i de distribució radial pels orbitalis $2p$, $3p$ i $4p$ ($l=1$).
Figura adaptada d'E. de Jesús. Enlace Químico y Estructura de la Materia. Universidad de Alcalá, 2003.

Es pot observar que els orbitalis p presenten un node, a $r = 0$, que no és radial, si no angular, i $n-l-1$ nodes radials. Les funcions p , com els orbitalis s , són asimptòtiques respecte a l'eix de les abscisses ($R_{n,l}(\infty) = 0$). Per la funció de distribució radial, també s'observa el node angular a $r = 0$, els $n-l-1$ nodes radials i l'asimptotisme ($R^2_{n,l}(\infty) = 0$). En total presenten $n-l$ màxims relatius.

Pel que fa a la funció angular, en la taula 1.8 es pot observar que la funció angular dels orbitalis p depèn dels angles θ i ϕ , cosa que significa que la densitat de probabilitat de trobar l'electró a l'espai no és esfèricament simètrica i es situa preferentment en algunes zones de l'espai determinades. Cadascun dels tres orbitalis p possibles per a cada nombre quàntic principal $n > 1$ ($m_l = +1, 0, -1$), situa el màxim de probabilitat de trobar l'electró sobre un dels eixos de les coordenades cartesianes, i pren d'ells el seu nom (p_x, p_y, p_z). A l'hora de representar la part angular d'orbitalis amb $m_l \neq 0$, però, ens apareix un problema: són funcions imaginàries.

Per solucionar aquest problema s'ha de tenir en compte una de les propietats de les funcions pròpies de l'operador hamiltonià: la combinació lineal de funcions pròpies amb la mateixa energia, també són funcions pròpies del hamiltonià amb la mateixa energia. Així, tenint en compte les següents combinacions lineals es poden transformar les funcions imaginàries en funcions reals.

$$\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} = \cos \phi \quad \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} = \sin \phi$$

Per exemple, per les funcions p ($l = 1$):

Taula 1.9. Part angular real per a orbitalis p amb $m_l < 0$

p	$A_{l,m_l}(\theta, \phi)$
p_x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \phi$
p_y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \sin \phi$

Tots tres orbitals p presenten un node angular ($l = 1$) i aquest node no és res més que el pla perpendicular al l'eix on es situa el màxim de probabilitat de trobar l'electró (ex. orbital $p_x \Rightarrow$ pla yz nodal).

Exercici 1.22. A partir de les taules de funcions radials i angulars, construïu la fórmula de l'orbital $2p_0$ de l'àtom d'hidrogen. Demostreu que es tracta de l'orbital $2p_z$ i que per aquest orbital el pla xy és un pla nodal d'aquest orbital.

Resposta: $\Psi_{2p_0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{\frac{-r}{2a_0}} \cos \theta$

En la següent figura teniu la representació de la densitat de probabilitat (conjunta radial i angular) per uns orbitals p de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$) amb nombre quàntic $n = 2, 3$ i 4 . El color diferent dels diferents lòbuls dels orbitals indica un signe diferent de la funció orbital, no de la funció densitat de probabilitat, que sempre és positiva.

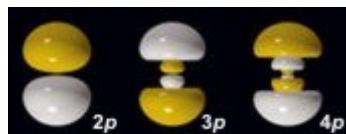


Figura 1.44. Representació de la densitat de probabilitat (conjunta radial i angular) pels orbitals $2p$, $3p$ i $4p$.
Figura adaptada de winter.group.shef.ac.uk/orbitron/

Com recordareu de fonaments, però, tots els orbitals p , per simplificar, es representen de la manera següent:

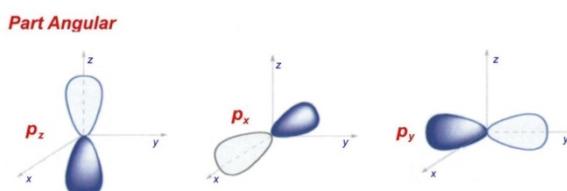


Figura 1.45. Representació esquemàtica dels orbitals p ($l = 1$)
Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Es pot demostrar que la suma de la densitat de probabilitat dels tres orbitals p té una distribució esfèrica (d'aquí el nom d'*harmònic esfèric* de la funció angular).

1.4.3.4. Orbitals *d*

En la següent figura teniu representades les funcions radials i el seu quadrat (densitat de probabilitat radial) per als orbitals *d* de l'àtom d'hidrogen amb nombre quàntic $n = 3$ i 4 . Es poden observar les mateixes propietats (node angular a $r = 0$, asindòtiques, $n-l-1$ nodes radials, i $n-l$ màxims relativs a la funció de distribució radial de probabilitat) que pels orbitals *p*

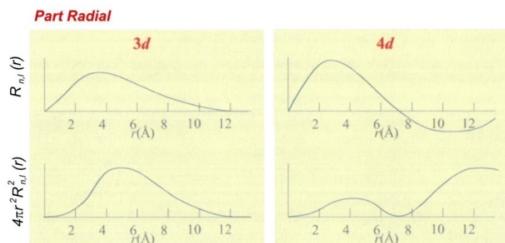


Figura 1.46. Representació de les funcions radial i de distribució radial pels orbitals $3d$ i $4d$ ($l = 2$)
Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Pel que fa a la funció angular, com pels orbitals *p*, es poden transformar les funcions imaginàries *d* en reals (taula de la pàgina següent).

Taula 1.10. Part angular real per a orbitals <i>p</i> amb $m_l < 0$	
Orbital	$A_{l,m_l}(\theta, \phi)$
d_{xz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$
d_{xy}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta \sin\theta \sin\phi$
d_{xy}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi$
$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta (2\cos^2\phi - 1)$

En la següent figura teniu la representació de la densitat de probabilitat (conjunta radial i angular) per els orbitals *d* de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$) amb nombre quàntic $n = 3$ i 4 . Com en el cas dels orbitals *p*, el color diferent dels diferents lòbuls dels orbitals indica un signe diferent de la funció orbital.

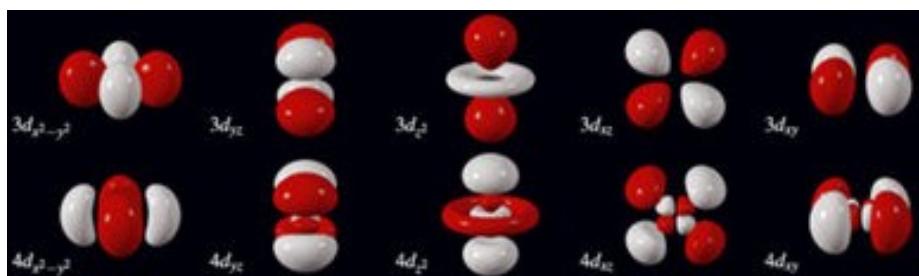


Figura 1.47. Representació de la densitat de probabilitat (conjunta radial i angular) pels orbitals $3d$ i $4d$.
Figura adaptada de winter.group.shef.ac.uk/orbitron/

Com recordareu de fonaments, però, els orbitals d , per simplificar, es representen de la manera següent:

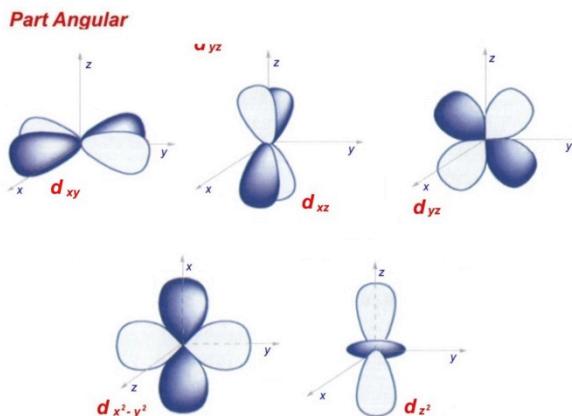


Figura 1.48. Representació esquemàtica dels orbitals d ($l=2$)

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Com es pot veure, la major part dels orbitals d situen el màxim de densitat de probabilitat de trobar l'electró en un pla de l'espai, i agafen d'aquest pla el seu nom.

Recordeu de fonaments que els orbitals d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} situen la màxima densitat de probabilitat de trobar l'electró sobre els plans xy , xz i yz , respectivament, mostrant quatre lòbuls que bisequen els eixos d'aquests plans. D'aquesta manera, els dos plans perpendiculars (xz i yz per l'orbital d_{xy} , xy i yz pel d_{xz} , i xy i xz pel d_{yz}) són nodes angulars (per als orbitals d el nombre quàntic l val 2).

L'orbital $d_{x^2-y^2}$ situa la màxima densitat de probabilitat de trobar l'electró sobre el pla xy , però a diferència de l'orbital d_{xy} , els quatre lòbuls es situen sobre els eixos x i y . Els dos plans que bisequen el pla xy són els dos nodes angulars d'aquest orbital.

Finalment, l'orbital d_{z^2} és diferent. Aquest, situa la màxima densitat de probabilitat de trobar l'electró en dos lòbuls sobre l'eix z i en una superfície toroidal sobre el pla xy i que envolta l'eix z . Els dos nodes angulars d'aquest orbital són dues superfícies còniques que envolten els lòbuls situats sobre l'eix z .

De la mateixa manera que per als orbitals p , es pot demostrar que la suma de la densitat de probabilitat dels cinc orbitals d té una distribució esfèrica.

Pel que fa a la **penetrabilitat** en funció del nombre quàntic l , per a orbitals amb un mateix nombre quàntic n , la **penetrabilitat** augmenta en disminuir el nombre quàntic l ($s > p > d > f$). Així, en la figura següent es pot observar que l'orbital $2s$ permet situar l'electró més a prop del nucli que un orbital $2p$.

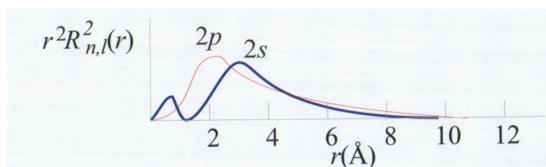


Figura 1.49. Representació de la funció de distribució radial per a un orbital $2s$ i un $2p$ en la direcció de màxima probabilitat

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Tot i això, si calculem el valor esperat (mitjà) de la distància de l'electró al nucli, que per un àtom hidrogenoide ve donada per la següent expressió:

$$\langle r_{n,\ell} \rangle = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} \frac{a_0}{Z} \quad (1.53)$$

Es pot apreciar que, en augmentar el valor de n , també augmenta el valor esperat, mentre que, per un valor de n determinat, en augmentar el valor del número quàntic secundari, l , el valor esperat de la distància decreix lleugerament. Per exemple, per l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$):

$$1s: \langle r_{1,0} \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

$$2s: \langle r_{2,0} \rangle = 6a_0$$

$$3s: \langle r_{3,0} \rangle = \frac{27}{2} a_0$$

$$2p: \langle r_{2,1} \rangle = 5a_0$$

$$3p: \langle r_{3,1} \rangle = \frac{25}{2} a_0$$

$$3d: \langle r_{3,2} \rangle = \frac{21}{2} a_0$$

1.4.4. Efecte de la càrrega nuclear d'un àtom hidrogenoide

Per als altres àtoms hidrogenoides amb $Z \neq 1$, tenint en compte la forma matemàtica de l'energia, la part radial i la part angular, es pot observar que l'augment de la càrrega nuclear, Z , significa:

- la disminució de l'energia dels orbitals
- la modificació de la part radial amb una contracció més gran dels orbitals
- la no modificació de la part angular i, per tant, el manteniment de la forma i orientació dels orbitals

Com a l'exemple de la *partícula en una caixa*, és possible obtenir diferents dades a partir de les funcions orbitals. Així per exemple podem preguntar-nos a quina distància del nucli presenta el node un orbital $2s$ d'un àtom hidrogenoide.

Com hem vist, la part angular dels orbitals s és una constant. Conseqüentment, el node d'un orbital $2s$ és un node radial. Donada la forma de la part radial d'aquest tipus d'orbital:

$$R_{2s}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r}$$

la funció valdrà zero quan:

- $r = \infty$ (a causa de la part exponencial de la funció)
- $2 - \frac{Z}{a_0} r = 0$ (a causa de la part polinòmica de la funció)

Òbviament la probabilitat de trobar l'electró per qualsevol orbital a $r = \infty$ és nul·la, però no es tracta d'un node. De l'altra possibilitat ens queda que el node per l'orbital $2s$ es troba a un valor de r :

$$r = \frac{2a_0}{Z}$$

També ens podem preguntar per la distància (en qualsevol direcció de l'espai), a la que un orbital $2p_x$ presenta la màxima probabilitat de trobar l'electró.

Pel fet que es tracta de buscar el màxim en qualsevol direcció de l'espai, la funció que ha de complir la condició de màxim és la *funció de distribució radial*:

$$D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$$

Amb les dades de les taules 1.14 i 1.16 podem construir la funció de l'orbital $2p_x$

$$\Psi_{2p_x}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \phi$$

A partir d'aquesta podem construir la funció de distribució radial, que agrupant totes les constants en un terme B , queda:

$$D_{2p_x}(r) = Br^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

Apliquem la condició de màxim a aquesta funció.

$$\frac{dD_{2p_x}(r)}{dr} = 0 = Br^3 e^{-\frac{Z}{a_0} r} \left(4 - \frac{Z}{a_0} r \right)$$

I això es compleix per $r = 0$ i ∞ , però aquests punt no són màxims, són mínims.

L'equació també es compleix per $4 - \frac{Z}{a_0} r = 0$ i per tant la distància (en qualsevol direcció de l'espai), a la que un orbital $2p_x$ presenta la màxima probabilitat de trobar l'electró és:

$$r = \frac{4a_0}{Z}$$

Exercici 1.23. Calculeu a quina distància del nucli, sobre l'eix X, un orbital $2p_x$ presenta la màxima densitat de probabilitat de trobar l'electró.

Resposta: $r = \frac{2a_0}{Z}$

Exercici 1.24. Donada la següent funció d'ona per l'àtom d'hidrogen:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

- a) Comproveu que està normalitzada.
b) Calculeu la distància mitja (esperada) a la que es troba l'electró.

Ajuda: $\int_0^\infty r^a e^{-br} dr = \frac{a!}{b^{a+1}}$

Resposta: $\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0$

1.4.5. Els nombres quàntics i l'spin electrònic

Tot i que els nombres quàntics, els valors que poden prendre i la seva funció ja la coneixeu de fonaments, val la pena repassar-ho ràpidament.

El nombre quàntic n , que pot prendre els valors $n = 1, 2, 3, \dots$, es coneix com a *nombre quàntic principal* i el seu valor determina l'energia de cadascun dels estats d'un àtom hidrogenoide (per això apareix en l'expressió de l'energia dels estats).

El nombre quàntic l , que pren els valors $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, es coneix com a *nombre quàntic secundari* o *nombre quàntic angular* ja que determina el *moment angular orbital* de l'electró (el moment angular de l'electró en el seu moviment al voltant del nucli).

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (1.54)$$

Des del punt de vista de la representació gràfica de la densitat electrònica (proporcional a la funció densitat de probabilitat), el nombre quàntic l determina la forma de la densitat electrònica (la forma de l'orbital, recordem: $l = 0 \rightarrow s$, $l = 1 \rightarrow p$, $l = 2 \rightarrow d$, etc.).

El nombre quàntic m_l , que pren els valors $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$ (per cada valor de l es disposa de $2l+1$ valors de m_l), es coneix com *nombre quàntic magnètic* i quantitza la projecció del *moment angular orbital* (magnitud vectorial) sobre un eix determinat, habitualment l'eix z.

$$L_z = m_l \hbar \quad (1.55)$$

Des del punt de vista de la representació gràfica de la densitat electrònica, el nombre quàntic m_l determina l'orientació a l'espai de la densitat electrònica (l'orientació de l'orbital, recordem: per a $l = 1$, $m_l = 0 \rightarrow p_z$, mentre que p_x i p_y són una combinació lineal de $m_l = 1$ i $m_l = -1$).

Aquests tres nombres quàntics determinen el moviment orbital de l'electró al voltant del nucli de l'àtom. A més d'aquest moviment orbital, com ja sabeu, l'electró mostra un moviment de spin.

Els nombres quàntics de spin apareixen de forma natural quan es modifica l'equació de Schrödinger per fer-la coherent amb la teoria de la relativitat (annex XII). Anteriorment, però, l'existència de l'spin electrònic s'havia posat de manifest a l'experiment de Phipps i Taylor, el mateix experiment que Stern i Gerlach havien fet anteriorment amb àtoms de plata, que mostrava una propietat de l'àtom d'hidrogen que no depenia de l'estat orbital dels electrons.

Es va fer passar un feix d'àtoms d'hidrogen en l'estat fonamental, descrits per l'orbital $1s$, per una zona de l'espai on hi havia un camp magnètic. Segons la teoria orbital, aquests àtoms no haurien d'interaccionar amb el camp magnètic ja que el nombre quàntic l dels electrons val zero (moment angular nul). Experimentalment, però, els àtoms d'hidrogen en l'estat $1s$ es divideixen en dos feixos que interaccionen de forma simètrica amb el camp magnètic. Això implica que l'electró té un moment angular propi no nul, l'*spin*, que interacciona amb el camp magnètic exterior. Els electrons de cadascun dels feixos tenen un determinat *spin*.

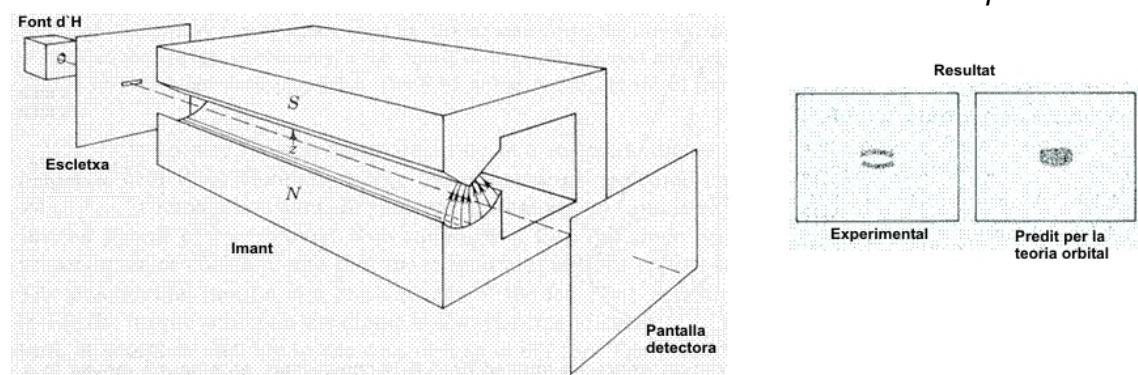


Figura 1.50. Experiment de Phipps i Taylor
Figura adaptada de claudel.hep.iastate.edu/jc/321-03/321-03-Lec26-w.ppt

Van ser Uhlenbeck i Goudsmit els que van atribuir a l'electró les propietats d'una partícula material, amb càrrega elèctrica, que gira sobre si mateixa generant un moment magnètic que interacciona amb el camp magnètic exterior. En el model de Bohr, es va introduir, de forma semiempírica, un quart nombre quàntic m_s que pot prendre només dos valors, $+ \frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$.

Pel que fa al model quàntic, per analogia amb la quantificació del *nombre quàntic angular* l en les funcions orbitals, Ψ_{n,l,m_l} , que determina el *moment angular orbital* de l'electró (el moment angular de l'electró en el seu moviment al voltant del nucli, equació 1.52 ha d'existir una funció de spin, Ψ_{s,m_s} on apareix el *nombre quàntic angular de spin*, $s = \frac{1}{2}$, que determina el *moment angular de spin*.

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (1.56)$$

També, per la mateixa analogia amb el moment angular orbital, pel qual existeixen $2l+1$ projeccions possibles (m_l) sobre la direcció del camp magnètic aplicat (Z), per un valor determinat del nombre quàntic s existiran $2s+1$ projeccions possibles del

moment angular de spin sobre aquesta direcció. Donat que $s = \frac{1}{2}$, llavors només existeixen dues projeccions possibles i aquestes seran quantitzades pel *nombre quàntic magnètic de spin*, $m_s = \pm\frac{1}{2}$:

$$S_z = m_s \hbar \quad (1.57)$$

En resum, existeixen dues funcions de spin, Ψ_{m_s} (s és constant, $\frac{1}{2}$) anomenades habitualment α ($m_s = +\frac{1}{2}$) i β ($m_s = -\frac{1}{2}$). El producte de una funció orbital per una funció de spin es coneix com *Spinorbital* i descriu el comportament d'un sol electró.

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s} = \Psi_{n,l,m_l} \Psi_{m_s} \quad (1.58)$$

És a dir, un electró ve descrit per quatre nombres quàntics.

La introducció de l'spin electrònic també va permetre donar explicació a certes observacions experimentals aparentment "estranyes". Així per exemple, quan es recull l'espectre d'emissió de l'àtom d'hidrogen en absència d'un camp magnètic exterior, per la transició entre els estats $2p \rightarrow 1s$ s'observen dues emissions diferents. Des del punt de vista de la teoria orbital, només s'hauria d'observar una sola emissió ja que els estats $2p$ són tres estats degenerats (amb la mateixa energia) i l'estat $1s$ és un sol estat.

Amb la introducció de l'spin electrònic, s'ha de tenir en compte que en el sistema existeixen dos moments magnètics diferents: l'orbital, determinat per m_l , i el de spin determinat per m_s . I aquests moments magnètics interaccionaran entre ells *desdobllant* els estats electrònics.

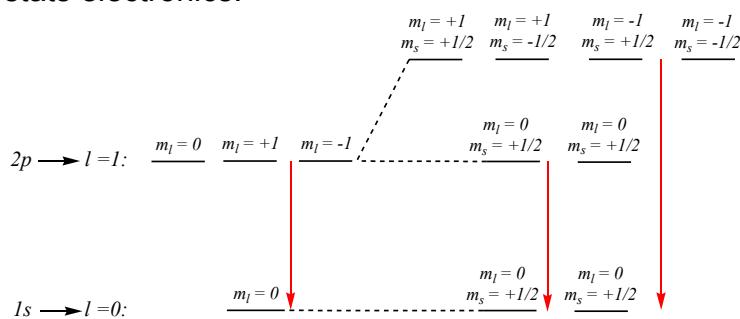


Figura 1.51. Desdoblament dels estats $2p$ a causa de l'acoblament spin-òrbita

Així per l'estat $2p_z$ ($n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$) el moment magnètic angular és nul, i no existeix interacció amb el moment magnètic de spin. Introduint l'spin, aquest estat es desdobra amb dos estats degenerats ($m_s = +\frac{1}{2}$ i $m_s = -\frac{1}{2}$) amb la mateixa energia que l'estat orbital. Pels estats $2p_x$ i $2p_y$ ($n = 2$, $l = 1$, $m_l = \pm 1$) el moment magnètic orbital no és nul i la interacció amb el moment magnètic de spin genera quatre estats degenerats amb una energia, però, diferent a la dels generats per l'estat $2p_z$.

Exercici 1.25. Enunci 3 combinacions diferents dels quatre nombres quàntics que s'accepten i indiqueu a quin spinorbital s'assigna l'electró en cada cas. Digueu també 2 combinacions no vàlides de números quàntics (és a dir, que no assignen l'electró a cap spinorbital) i expliqueu per què no ho són.

1.5 Àtom polielectrònic

Per veure com tracta la mecànica quàntica el problema d'un àtom amb més d'un electró agafem com exemple una espècie amb dos electrons (ex. He, Li⁺, Be²⁺, etc.).

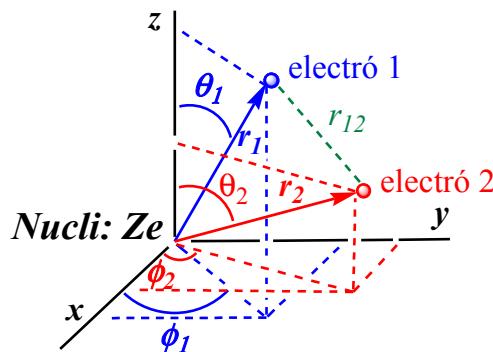


Figura 1.52. Coordinades per a un sistema amb dos electrons

El sistema físic estarà format, doncs, per dos electrons que es mouen al voltant d'un nucli amb càrrega Ze que en principi es situa immòbil al centre de coordenades. La posició de cadascun dels electrons serà donada per les seves coordenades polars corresponents: r_1 , θ_1 , ϕ_1 i r_2 , θ_2 , ϕ_2 , respectivament. A l'hora de construir el hamiltonià d'aquest sistema, s'haurà de tenir en compte: l'energia cinètica de cadascun dels dos electrons, \hat{T}_1 i \hat{T}_2 , l'energia potencial d'atracció entre cada electró i el nucli, \hat{V}_1 i \hat{V}_2 , i també l'energia potencial de repulsió entre els dos electrons, $\hat{V}_{1,2}$.

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{V}_{1,2} \quad (1.59)$$

on, com vàrem veure en el capítol anterior:

$$\begin{aligned}\hat{T}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \left[\frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{\sin \theta_1} \frac{\partial}{\partial \theta_1} \left(\sin \theta_1 \frac{\partial}{\partial \theta_1} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_1} \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} \right] \\ \hat{T}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r_2^2} \left[\frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2^2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) + \frac{1}{\sin \theta_2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} \left(\sin \theta_2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_2^2} \right] \\ \hat{V}_1 &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \\ \hat{V}_2 &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \\ \hat{V}_{1,2} &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}}\end{aligned}$$

i $r_{1,2}$ és la distància entre els dos electrons.

Als operadors \hat{T}_1 , \hat{T}_2 , \hat{V}_1 , i \hat{V}_2 apareixen les variables de posició dels electrons, r_1 , θ_1 , ϕ_1 , r_2 , θ_2 i ϕ_2 , separades. Per contra a l'operador $\hat{V}_{1,2}$, apareixen "mesclades" ja que $r_{1,2}$ és funció de totes les coordenades, $r_{1,2} = f(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$. Aquest fet provoca que la corresponent equació de Schrödinger sigui irresoluble de forma exacta.

$$\hat{H}\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = E\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (1.60)$$

on les funcions d'ona solució són funció de les coordenades dels dos electrons.

Com recordareu de fonaments, la irresolubilitat d'aquesta equació reflecteix el fet que les trajectòries dels dos electrons s'affecten mútuament. En altres paraules, no es pot conèixer la trajectòria d'un electró sense conèixer prèviament la de l'altre i viceversa. Una manera d'obtenir una solució, encara que aproximada, acostuma a ser obviant alguna interacció.

A fonaments (apartat 1.1.3) vam veure que l'*aproximació de les partícules independents* és un mètode aproximat que permet la resolució de l'equació de Schrödinger per a àtoms amb més d'un electró. Aquesta aproximació considera que cada electró es mou, independentment dels altres electrons, en el camp elèctric generat pel nucli.

En el nostre exemple d'un àtom amb dos electrons, l'aplicació de l'aproximació de les partícules independents implica que l'operador $\hat{V}_{1,2}$ desapareixerà del hamiltonià, ja que els dos electrons es mouen independentment l'un de l'altre.

D'aquesta forma, el hamiltonià del sistema queda: $\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2$ o bé:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{on } \hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1 \quad \text{i} \quad \hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2$$

Podem dir que s'ha convertit un problema físic d'interacció entre tres partícules (nucli, electró 1 i electró 2) en dos problemes físics d'interacció entre dues partícules (nucli i electró 1 per una part i nucli i electró 2 per una altra). En altres paraules és com si un àtom amb dos electrons es convertís en la superposició de dos àtoms amb un sol electró! I les solucions per als àtoms amb un sol electró ja les coneixem: són els orbitals dels àtoms hidrogenoides!

Així, les funcions solució de l'equació de Schrödinger es poden construir com a producte de funcions d'ona monoelectròniques (hidrogenoides), una per a cada electró. Això és el que es coneix com *aproximació orbital*. Per al nostre exemple d'àtom amb dos electrons:

$$\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \Psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (1.61)$$

i l'energia total s'aconsegueix sumant les energies de cadascun dels estats monoelectrònics ($\Psi_1 \Rightarrow E_1$ $\Psi_2 \Rightarrow E_2$):

$$E = E_1 + E_2 \quad (1.62)$$

La generalització d'aquest resultat és que l'estat d'un àtom amb n electrons es pot aproximar mitjançant la superposició de n estats individuals dels electrons (o orbitals atòmics monoelectrònics).

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{i=n} \hat{H}_i \quad \hat{H}_i = \hat{T}_i + \hat{V}_i \quad (1.63)$$

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_i^2} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left(\sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right] \quad (1.64)$$

$$\hat{V}_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1.65)$$

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i \quad (1.66)$$

El nom d'aproximació orbital prové, per tant, del fet que introduceix en els àtoms polielectrònics la idea d'*orbital* com estat d'un electró dels àtoms. No s'ha d'oblidar, però, que un *orbital* d'un àtom hidrogenoide és una solució exacta de l'equació de Schrödinger i representa un dels estats energètics de l'àtom, mentre que un orbital d'un àtom polielectrònic és el resultat d'una aproximació i representa l'estat d'energia d'un dels seus electrons.

1.5.1. Principi d'exclusió de Pauli

A l'hora de saber quines són les funcions orbital que representaran els n electrons d'un àtom polielectrònic, tots els electrons, com a entitats físiques, tindran tendència a adoptar un estat amb la mínima energia possible. És a dir, tots els electrons tendiran a ser descrits per un orbital 1s. Com hem dit anteriorment, però, un *spinorbital* descriu el comportament d'un sol electró.

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s} = \Psi_{n,l,m_l} \Psi_{m_s} \quad (1.67)$$

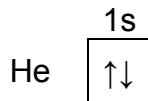
Per tant, cada *funció orbital* pot descriure només dos electrons, cadascun descrit per una *funció de spin* diferent. Aquest principi, que es coneix com el *principi d'exclusió de Pauli*, és un principi fonamental de la mecànica quàntica (recollit conceptualment en el *principi d'antisimetria*, annex IV) i, habitualment, es formula dient que cap àtom pot contenir dos electrons amb els 4 nombres quàntics iguals.

Posem nom al nostre exemple d'àtom amb dos electrons: He ($Z = 2$). Per l'heli el principi d'exclusió de Pauli indica que tots dos electrons podran ser descrits per una funció orbital 1s. Això sí, la funció de spin ha de ser diferent:

$$\Psi = {}^1\Psi_{1s}^\alpha {}^2\Psi_{1s}^\beta \quad (1.68)$$

on ${}^1\Psi_{1s}^\alpha = \Psi_{1s}\alpha$ per l'electró 1 i ${}^2\Psi_{1s}^\beta = \Psi_{1s}\beta$ per l'electró 2.

Aquest fet també es pot representar mitjançant el diagrama de les caixes orbitàliques de Pauling:



que indica que els dos electrons de l'àtom d'heli estan descrits per una funció orbital $1s$ però tenen spins contraris.

Segons aquesta funció d'ona, l'energia de l'àtom serà la suma de les energies dels dos orbitals que descriuen els dos electrons ($1s$ en el nostre exemple): $E = E_1 + E_2$

Anteriorment, hem vist que l'energia dels orbitals dels àtoms hidrogenoides era, en general:

$$E_i = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n_i^2} \quad (1.69)$$

Per tant, l'energia de l'àtom amb dos electrons serà:

$$E = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.70)$$

La constant $-\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$ no és res més que l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1, n = 1$) i val $-13,6$ eV. Per tant, l'energia de l'àtom d'heli serà:

$$E = -13,6 Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV} \quad (1.71)$$

Substituint els valors $Z = 2$ i $n_1 = n_2 = 1$ (orbitals $1s$) s'obté un valor de $-108,8$ eV, molt allunyat dels $-79,014$ eV experimentals (38% d'error).

Aquest resultat es pot millorar, si es tenen en compte més possibilitats. Així, els dos electrons són iguals i per tant indistingibles. Com a conseqüència, la següent funció també és vàlida:

$$\Psi = {}^1\Psi_{1s}^\beta {}^2\Psi_{1s}^\alpha \quad (1.72)$$

Per tenir en consideració les dues possibilitats, el que es fa és construir la funció d'ona com una combinació lineal de totes les possibles. Així, en el nostre cas:

$$\Psi = N [{}^1\Psi_{1s}^\alpha {}^2\Psi_{1s}^\beta \pm {}^1\Psi_{1s}^\beta {}^2\Psi_{1s}^\alpha] \quad (1.73)$$

on N és la constant de normalització.

De les dues possibilitats de la combinació lineal, suma i resta, s'agafa la resta per assegurar l'*antisimetria de la funció d'ona* (annex IV).

Així,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[{}^1\Psi_{1s}^\alpha {}^2\Psi_{1s}^\beta - {}^1\Psi_{1s}^\beta {}^2\Psi_{1s}^\alpha \right] \quad (1.74)$$

on el valor de N s'ha calculat aplicant la condició de normalització de les funcions d'ona. Fixeu-vos que aquesta expressió no és més que el resultat d'un determinant, anomenat *determinant d'Slater*, la diagonal del qual proporciona la *configuració electrònica* de l'àtom, entenent com a configuració electrònica la distribució dels electrons d'un àtom en els diferents orbitals.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} {}^1\Psi_{1s}^\alpha & {}^2\Psi_{1s}^\alpha \\ {}^1\Psi_{1s}^\beta & {}^2\Psi_{1s}^\beta \end{vmatrix} \quad (1.75)$$

Pel que fa a l'energia de l'àtom, ara ja no es pot calcular com una simple suma de les energies dels dos orbitals que descriuen els dos electrons. Per calcular-la s'ha de recórrer a mètodes aproximats i el resultat és: -74,83 eV, força més similar als -79,014 eV experimentals (5,3 % d'error).

1.5.2. Influència de l'apantallament dels electrons interns

La que acabem de veure és la versió més rudimentària de l'aproximació orbital ja que no considera les interaccions electró-electrò (es basa en l'aproximació de les partícules independents). Posteriorment, es va millorar l'aproximació introduint, almenys en part, aquestes interaccions i considerant que cada electró es mou independentment, però en un *camp elèctric efectiu*, que és el camp elèctric generat pel nucli i modificat (disminuït) per la presència dels altres electrons. Es diu que un electró es troba «apantallat» per la presència dels altres electrons.

En el nostre exemple inicial d'un àtom amb dos electrons, l'aplicació d'aquesta aproximació implica que l'operador $\hat{V}_{1,2}$ desapareixerà del hamiltonià ja que els electrons es mouen independentment l'un de l'altre, i els operadors \hat{V}_1 i \hat{V}_2 queden modificats en allò que respecta a la càrrega nuclear, Z (Z vegades e):

$$\hat{V}_1^* = -\frac{Z_1^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad \hat{V}_2^* = -\frac{Z_2^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

on Z_1^* i Z_2^* són les *càrregues nuclears efectives* que actuen sobre els electrons 1 i 2 respectivament i no són més que la càrrega del nucli, Z , modificada (disminuïda) per la presència de l'altre electró.

D'aquesta forma, el hamiltonià del sistema queda: $\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1^* + \hat{V}_2^*$ o bé:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{on } \hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1^* \text{ i } \hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2^*$$

Així, les funcions solució de la equació de Schrödinger es poden construir, igual que en la aproximació més rudimentària, com a producte de funcions d'ona monoelectròniques (hydrogenoides), una per cada electró. Pel nostre exemple d'àtom amb dos electrons:

$$\hat{H}\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = E\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

$$\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \Psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1)\Psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

i l'energia total s'aconsegueix sumant les energies de cadascun dels estats monoelectrònics.

$$\Psi_1 \Rightarrow E_1 \quad \Psi_2 \Rightarrow E_2 \quad E = E_1 + E_2$$

La generalització d'aquest resultat és que l'estat d'un àtom amb n electrons es pot aproximar mitjançant la superposició de n estats individuals dels electrons (o orbitals atòmics monoelectrònics).

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^{i=n} \hat{H}_i \quad \hat{H}_i = \hat{T}_i + \hat{V}_i^* \\ \hat{T}_i &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r_i^2} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left(\sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right] \end{aligned} \quad (1.76)$$

$$\hat{V}_i^* = -\frac{Z_i^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1.77)$$

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i \quad (1.78)$$

on Z_i^* són les *càrregues nuclears efectives* que actuen sobre els diferents electrons de l'àtom.

S'ha de tenir en compte que, tal com passava amb la càrrega nuclear, Z , a un àtom hidrogenoide, Z_i^* als àtoms polielectrònics, afecta a la grandària i energia d'un orbital, però no a la seva forma. S'ha de tenir en conta, a més, que Z és un paràmetre de l'àtom (nombre de protons del nucli) mentre que Z_i^* pren un valor diferent per cada orbital.

1.5.2.1. Mètode de Slater

John C. Slater va proposar un mètode i unes regles per poder calcular les diferents càrregues nuclears efectives que afecten els diferents orbitals d'un àtom polielectrònic.

Així, la càrrega nuclear efectiva que afecta un electró descrit per un orbital determinat, i , es calcula restant de la càrrega del nucli, Z , l'apantallament, S_i , causat per la presència dels altres electrons de l'àtom.

$$Z_i^* = Z - S_i \quad (1.79)$$

Per determinar els valors d'apantallament sobre cadascun dels orbitals, Slater va construir unes regles que són aproximades i que són les següents:

Mètode de Slater per calcular càrregues efectives:

S'ordena la configuració electrònica de l'àtom de la manera següent:

$$(1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p) (5d) (5f) (6s6p) \dots$$

L'apantallament, S_i , per a un orbital associat a algun dels grups anteriors és la suma de les contribucions següents:

- a) Zero per als electrons de grups situats a la dreta del grup considerat.
- b) 0,35 per cada electró del mateix grup que el considerat (0,30 si es tracta d'un grup 1s).
- c) Si fem el càlcul per a electrons d'orbitals ns o np , 0,85 per a tots els electrons situats en el nivell anterior $n-1$ i 1,00 per a cada electró més intern. Si el càlcul es fa per a un electró d'un orbital d o f , la contribució és d'1,00 per a tots els electrons més interns a l'estudiat.

Així, recuperant el nostre exemple de l'àtom d'heli, els dos electrons ocupen un orbital $1s$, i per tant la configuració de Slater serà: $(1s)^2$. Cadascun dels dos electrons apantallarà l'altre amb un valor, $S_{1s} = 0,30$. Per tant, la càrrega nuclear efectiva que senten tots dos és: $Z_{1s}^* = Z - 1 \times S_{1s} = 2 - 0,30 = 1,7$.

Recordem que l'energia de l'àtom d'heli és la suma de les energies dels dos orbitals que descriuen els dos electrons ($1s$ en el nostre exemple): $E = E_1 + E_2$, on

$$E_1 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_1^{*2}}{n_1^2} \quad E_2 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2} \quad (1.80)$$

on Z_1^* i Z_2^* són les càrregues nuclears efectives que senten cadascun dels electrons en els orbitals que els representen ($1s$ en el nostre exemple) i, n_1 i n_2 són els nombres quàntics principals dels orbitals que representen cadascun dels electrons (1 en el nostre exemple). Per tant, l'energia de l'àtom d'heli serà:

$$E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{Z_1^{*2}}{n_1^2} + \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2} \right) \quad (1.81)$$

Ja hem vist que la constant $-\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ no és res més que l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen ($Z = 1$, $n = 1$) i val $-13,6$ eV. Per tant, l'energia de l'àtom d'heli serà:

$$E = -13,6 \left(\frac{Z_1^{*2}}{n_1^2} + \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2} \right) \text{eV} \quad (1.82)$$

Substituint, $Z_1^* = Z_2^* = 1,70$ i $n_1 = n_2 = 1$, l'energia calculada és $-78,61$ eV, molt més similar als $-79,014$ eV experimentals.

La generalització d'aquesta expressió a un àtom amb n electrons ens indica que la seva energia serà:

$$E = -13,6 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} \text{ eV} \quad (1.83)$$

i que l'energia d'un electró en un orbital determinat d'un àtom polielectrònic és:

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} \text{ eV} \quad (1.84)$$

on Z_i^* és la càrrega nuclear efectiva que sent l'electró en l'orbital que el representa i n_i és el nombre quàntic principal de l'orbital que representa l'electró.

Amb la utilització de l'aproximació orbital incloent-hi els apantallaments dels electrons interns, s'obtenen resultats acceptables en la prediccio de les energies dels àtoms polielectrònics amb baix nombre atòmic (fins al subnivell $3d$). Per ajustar els resultats calculats per a àtoms amb nombres atòmics més grans, es va substituir semiempíricament el nombre quàntic principal, n , pel *nombre quàntic principal efectiu*, n^* .

Així, l'energia d'un electró en un orbital determinat d'un àtom polielectrònic queda:

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} \text{ eV} \quad (1.85)$$

on n_i^* és el nombre quàntic principal efectiu de l'orbital hidrogenoide que representa l'electró i que pot prendre els valors següents:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Exercici 1.26. Utilitzant les regles de Slater, calculeu la càrrega nuclear efectiva per als electrons següents:

- a) un electró de valència del potassi
- b) un electró $4s$ del manganès
- c) un electró $3d$ del manganès
- d) un electró de valència del catió Fe^{2+} .

Dades: $Z_K = 19$, $Z_{Mn} = 25$, $Z_{Fe} = 26$.

Resposta: a) $Z^* = 2,2$; b) $Z^* = 3,6$; c) $Z^* = 5,6$; d) $Z^* = 6,25$

Exercici 1.27. Calculeu quina és l'energia d'un electró $3p$ de l'àtom de ferro.

Dades: $Z_{Fe} = 26$.

Resposta: $-328,8 \text{ eV}$

Els valors de càrrega nuclear efectiva també es poden calcular més acuradament utilitzant mètodes mecanoquàntics numèrics (*self-consistent field* (SCF) de Hartee-

Fock), i en la taula 1.8 figuren les càrregues nuclears efectives que actuen sobre els orbitals dels elements amb nombre atòmic $Z = 1$ fins a 36 (1 fins a 36 protons al nucli).

Amb aquests valors es poden calcular les energies dels diferents orbitals d'un àtom polielectrònic. Així, en la figura 1.48 teniu representades les energies relatives dels orbitals dels àtoms polielectrònics, E_i , en funció del nombre atòmic de l'espècie Z (del nombre de protons del nucli).

Es pot observar que orbitals amb el mateix nombre quàntic principal, n , però diferent nombre quàntic angular, l , tenen diferent energia. Recordem que per als àtoms hidrogenoides l'energia depèn únicament del nombre quàntic n (per exemple a la figura es pot observar que per $Z = 1$ els orbitals $4s$, $4p$, $4d$ i $4f$ tenen la mateixa energia). Per contra, l'energia dels orbitals dels àtoms polielectrònics també depèn del nombre quàntic l . Tot i no aparèixer a l'expressió de l'energia, l'efecte del nombre quàntic angular, l , està inclosa en la càrrega nuclear efectiva Z_i^* . La causa d'aquest fet es troba en que en augmentar el nombre atòmic, els orbitals més penetrants (recordem: $s > p > d > f$) noten menys la modificació (disminució) de la càrrega del nucli per la presència dels altres electrons, i com a conseqüència, la seva energia decau més ràpidament.

A l'ampliació de la figura següent també es pot observar que es produeixen certes alteracions en l'ordre d'energia dels orbitals. Així, per exemple, per al K i el Ca, l'orbital $4s$ és més estable energèticament que el $3d$. En canvi per al Sc, el Ti i el V l'orbital $3d$ és més estable que el $4s$.

Taula 1.11. Carrega nuclear efectiva sobre els orbitals dels àtoms polielectrònics.

Taula adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

Element	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1,000							
He	1,688							
Li	2,691	1,279						
Be	3,685	1,912						
B	4,680	2,576	2,421					
C	5,673	3,217	3,136					
N	6,665	3,847	3,834					
O	7,658	4,492	4,453					
F	8,650	5,128	5,100					
Ne	9,642	5,758	5,758					
Na	10,626	6,571	6,802	2,507				
Mg	11,619	7,392	7,826	3,308				
Al	12,591	8,214	8,963	4,117	4,066			
Si	13,575	9,020	9,945	4,903	4,285			
P	14,558	9,825	10,961	5,642	4,886			
S	15,541	10,629	11,977	6,367	5,482			
Cl	16,524	11,430	12,993	7,068	6,116			
Ar	17,508	12,230	14,008	7,757	6,764			
K	18,490	13,006	15,027	8,680	7,726	3,495		
Ca	19,473	13,776	16,041	9,602	8,658	4,398		
Sc	20,457	14,574	17,055	10,340	9,406	4,632	7,120	
Ti	21,441	15,377	18,065	11,033	10,104	4,817	8,141	
V	22,426	16,181	19,073	11,709	10,785	4,981	8,983	
Cr	23,414	16,984	20,075	12,368	11,466	5,133	9,757	
Mn	24,396	17,794	21,084	13,018	12,109	5,283	10,528	
Fe	25,381	18,599	22,089	13,676	12,778	5,434	11,180	
Co	26,367	19,405	23,092	14,322	13,435	5,576	11,855	
Ni	27,353	20,213	24,095	14,961	14,085	5,711	12,530	
Cu	28,339	21,020	25,097	15,594	14,731	5,858	13,201	
Zn	29,325	21,828	26,098	16,219	15,369	5,965	13,878	
Ga	30,309	22,599	27,091	16,996	16,204	7,067	15,093	6,222
Ge	31,294	23,365	28,082	17,760	17,014	8,044	16,251	6,780
As	32,278	24,127	29,074	18,596	17,850	8,944	17,378	7,449
Se	33,262	24,888	30,065	19,403	18,705	9,758	18,477	8,287
Br	34,247	25,643	31,056	20,218	19,571	10,553	19,559	9,028
Kr	35,232	26,398	32,047	21,033	20,434	11,316	20,626	9,769

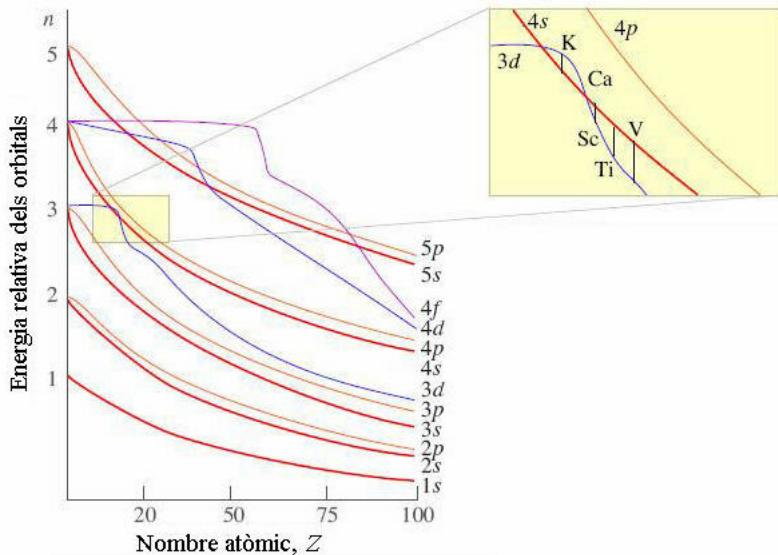


Figura 1.53. Energia relativa dels orbitals per als diferents àtoms

Figura adaptada d'E. de Jesús. *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Universidad de Alcalá, 2003.

1.5.3. Configuració electrònica: principi de construcció cap amunt (Aufbau)

Una configuració electrònica és la distribució dels electrons d'un àtom en els diferents orbitals. Una configuració amb 4 electrons, dos en orbitals $1s$ i dos en orbitals $2s$, se simbolitza $1s^22s^2$ (els superíndexs indiquen quants electrons hi ha en cada tipus d'orbital). Hem comentat que l'estat de mínima energia d'un sistema quàntic és el seu **estat fonamental**. La resta d'estats s'anomenen **estats excitats**. La *configuració electrònica fonamental* d'un àtom és la de l'estat fonamental (és a dir, la de mínima energia).

A l'hora d'omplir els orbitals d'un àtom polielectrònic, de la mateixa aproximació orbital s'infereix lògicament l'anomenat *principi de construcció cap amunt* o *principi d'Aufbau* (de l'alemany *aufbauprinzip*: principi de construcció), segons el qual «la configuració electrònica fonamental s'obté omplint els orbitals per ordre creixent d'energia». Habitualment, encara que no sempre, els orbitals s'omplen en l'ordre següent:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p \dots$$

Aquest ordre per omplir els orbitals de vegades es representa amb la regla mnemotècnica de la Figura 1.42. Es tracta de seguir les fletxes de dalt a baix.

Es parla de **configuracions de capa tancada** quan els orbitals s i p amb el mateix nombre quàntic principal n estan plens d'electrons. Així, per exemple, es diu que la capa 1 està plena per a la configuració $1s^2$ que correspon a l'heli i es representa com $[He]$. La capa 2 estarà tancada per a la configuració $[He]2s^22p^6$ que

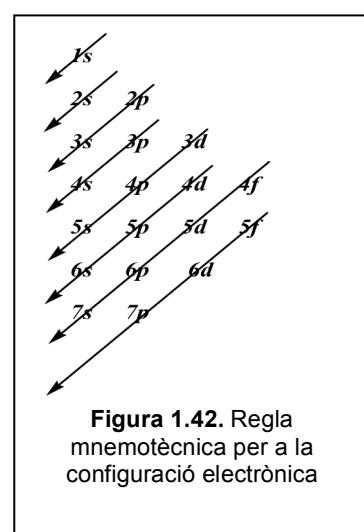


Figura 1.42. Regla mnemotècnica per a la configuració electrònica

correspon al neó i es representa com [Ne]. La capa 3 estarà tancada per la configuració $[Ne]3s^23p^6$ que correspon a l'argó i es representa com [Ar]. La capa 4 estarà tancada per la configuració $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$ que correspon al criptó i es representa com [Kr], etc. Els electrons que omplen aquestes capes tancades són energèticament molt estables i no participen en les interaccions químiques.

Taula 1.12. Configuració electrònica per als diferents àtoms

Z	Sím.	Configuració	Z	Sím.	Configuració	Z	Sím.	Configuració
1	H	$1s^1$	35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$
2	He	$1s^2$	36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$
3	Li	$[He]2s^1$	37	Rb	$[Kr]3s^1$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$
4	Be	$[He]2s^2$	38	Sr	$[Kr]3s^2$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$
5	B	$[He]2s^22p^1$	39	Y	$[Kr]4d^15s^2$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$
6	C	$[He]2s^22p^2$	40	Zr	$[Kr]4d^25s^2$	74	W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$	41	Nb	$[Kr]4d^35s^1$	75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
8	O	$[He]2s^22p^4$	42	Mo	$[Kr]4d^55s^1$	76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$
9	F	$[He]2s^22p^5$	43	Tc	$[Kr]4d^55s^2$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	44	Ru	$[Kr]4d^75s^1$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^86s^1$
11	Na	$[Ne]3s^1$	45	Rh	$[Kr]4d^85s^1$	79	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	48	Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	49	In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	50	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	51	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	52	Te	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
19	K	$[Ar]4s^1$	53	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
21	Sc	$[Ar]3d^14s^2$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	89	Ac	$[Rn]6d^17s^2$
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	90	Th	$[Rn]6d^27s^2$
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	57	La	$[Xe]5d^16s^2$	91	Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^54s^1$	58	Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	92	U	$[Rn]5f^36d^17s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	59	Pr	$[Xe]4f^26s^2$	93	Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
27	Co	$[Ar]3d^74s^2$	61	Pm	$[Xe]4f^66s^2$	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	62	Sm	$[Xe]4f^76s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^96d^17s^2$
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^{10}7s^2$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^{15}6s^2$	98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	65	Tb	$[Xe]4f^{10}6s^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
33	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$

Figura 1.54. Taula adaptada de Enlace Químico y Estructura de la Materia. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

Els electrons que en una configuració electrònica no formen part dels orbitals de les capes tancades es coneixen com **electrons de la capa de valència** i són els responsables de la major part de les propietats dels àtoms, incloent-hi les interaccions i reaccions químiques.

Aquesta metodologia, juntament amb el principi d'exclusió de Pauli que hem vist anteriorment, prediu bastant correctament les configuracions experimentals dels àtoms polielectrònics en el seu estat fonamental en fase gasosa i que trobareu en la taula 1.6.

A pesar de tot, és cert que hi ha certes excepcions per als metalls de transició, per exemple:

Cas 1. La diferència d'energia calculada entre els orbitals $(n-1)d$ i ns és força petita. Cal recordar que les energies dels orbitals dels àtoms polielectrònics són

el resultat d'una aproximació. Quan les diferències d'energia són petites, l'ordre en les energies reals pot ser diferent:

	Predicció
Nb [Kr]4d ⁴ 5s ¹	[Kr]5s ² 4d ³
Ru [Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Kr]5s ² 4d ⁶
Rh [Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Kr]5s ² 4d ⁷
Pt [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁸

Cas 2. En aquests casos, el traspàs d'electrons dels orbitals *ns* als orbitals (*n*–1)*d* pot ser afavorit per l'estabilitat especial de les **configuracions esfèriques** (configuracions amb els subnivells, o subcapes, complets, a la meitat o buits):

	Predicció
Cr [Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Ar]4s ² 3d ⁴
Cu [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]4s ² 3d ⁹
Mo [Kr]4d ⁵ 5s ¹	[Kr]5s ² 4d ⁴
Pd [Kr]4d ¹⁰	[Kr]5s ² 4d ⁸
Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Kr]5s ² 4d ⁹
Au [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹

Cas 3. En formar cations, els electrons es treuen primer dels orbitals *np*, després dels *ns* i finalment dels (*n*–1)*d*.

	Predicció
Mn [Ar]3d ⁵ 4s ²	[Ar]4s ² 3d ⁵
Mn ²⁺ [Ar]3d ⁵ 4s ⁰	[Ar]4s ² 3d ³
Ga [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹
Ga ³⁺ [Ar]3d ¹⁰ 4s ⁰ 4p ⁰	[Ar]4s ² 3d ⁸ 4p ⁰

El fet que els electrons *np* siguin extrets amb més facilitat que els (*n*–1)*d* és coherent amb la predicció, ja que habitualment són més energètics. El fet, però, que els electrons *ns* siguin més fàcilment extrets que els (*n*–1)*d* té a veure amb el Cas 1 i també amb el fet que els orbitals (*n*–1)*d* permeten que els electrons estiguin més separats entre ells, i disminueixin les repulsions interelectròniques. També s'ha de tenir en compte l'estabilitat especial de les **configuracions esfèriques**.

Totes aquestes raons també poden explicar les configuracions experimentals que adopten certs metalls de transició interna com: La, Ce, Gd, Ac, Th, Pa, U, Np, Cm.

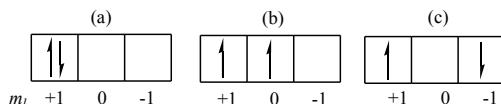
Exercici 1.28. Escriviu la configuració electrònica fonamental dels àtoms i ions següents:
a) C, b) Kr, c) Co, d) Sr, e) V, f) S²⁻, g) Rb⁺, h) Fe²⁺, i) Fe³⁺, j) Au³⁺

Dades: Z_C = 6, Z_{Kr} = 36, Z_{Co} = 27, Z_{Sr} = 38, Z_V = 23, Z_S = 16, Z_{Rb} = 37, Z_{Fe} = 26, Z_{Au} = 79

Resposta: a) [He]2s²2p², b) [Ar]4s²3d¹⁰4p⁶, c) [Ar]4s²3d⁷, d) [Kr]5s², e) [Ar]4s²3d³, f) [Ne]3s²3p⁶ = [Ar], g) [Kr], h) [Ar]3d⁶, i) [Ar]3d⁵, j) [Xe]5d⁸4f¹⁴

1.5.4. Regles de Hund

Quan tenim electrons en orbitals de valència p , d i f , i aquestes subcapes no estan completes, per a una configuració fonamental determinada ens podem trobar diferents *estats energètics*. Així, per exemple, per a una configuració p^2 , podem trobar diferents casos:



Els dos electrons es poden trobar aparellats en el mateix orbital (a), poden trobar-se en diferents orbitals amb spins paral·lels (b) i poden trobar-se en diferents orbitals amb spins antiparal·lels (c).

Es defineix la *multiplicitat de l'estat electrònic* com el nombre:

$$2S + 1$$

on S és la suma dels spins dels electrons:

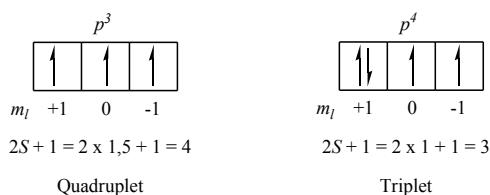
$$S = \sum m_s$$

Així, en els tres exemples anteriors tenim un *estat triplet* (b), $S = 1 \rightarrow 2S + 1 = 3$, i dos *estats singlet* (a) i (b), $S = 0 \rightarrow 2S + 1 = 1$.

Friedrich Hund va proposar unes regles que permeten determinar quin és l'estat electrònic fonamental, una de les quals diu que l'estat de mínima energia és aquell que presenta la màxima multiplicitat, cas (b) en l'exemple anterior.

En certa manera, aquesta regla ens diu que la major estabilitat d'una configuració es troba quan hi ha més electrons desaparellats i aquests tenen l'spin paral·lel. Tot i que les raons mecanoquàntiques d'aquesta regla són complicades, es pot entendre que la situació amb més electrons desaparellats és energèticament més estable perquè minimitza les repulsions interelectròniques. Cal recordar que dos electrons en un mateix orbital són dues càrregues negatives que es troben en la mateixa zona de l'espai.

Segons aquesta regla, l'estat energètic més estable per a les configuracions p^3 i p^4 seran les següents:



Exercici 1.29. Predigueu el nombre d'electrons no aparellats en les configuracions electròniques fonamentals de les espècies següents:

a) Al^{3+} , b) Mn^{5+} , c) Cu^+ , d) Zr^{3+} , e) Na^+

Dades: $Z_{\text{Al}} = 13$, $Z_{\text{Mn}} = 25$, $Z_{\text{Cu}} = 29$, $Z_{\text{Zr}} = 40$, $Z_{\text{Na}} = 11$

Resposta: a) 0, b) 2, c) 0, d) 1, e) 0

APPÈNDIX

Què cal saber?

Estructura i models atòmics

- Que hi ha hagut diversos models atòmics (Dalton, Thomson, Rutherford, Bohr...) i que cadascun presenta característiques pròpies.
- Planck va ser pioner a l' hora de justificar la possibilitat que l'energia està quantitzada. Ho va fer quan estudiava un problema clàssic, el del cos negre.
- L'experiment de l'efecte fotoelèctric es pot explicar basant-se en aquesta teoria.

Espectres atòmics

- Què és un espectre atòmic.
- Quines són les primeres sèries espectroscòpiques en un àtom hidrogenoide.

Estructura atòmica

- Quin és el model de l'àtom de Bohr i en què es basa.

Mecànica quàntica

- Què és la dualitat ona-partícula. L'experiment de Compton
- Quines conseqüències comporta
- Quins són els postulats de la mecànica clàssica
- Com s'apliquen a l'exemple d'una partícula en una caixa
- Com s'aplica la mecànica quàntica als àtoms hidrogenoides
- Què són les funcions orbitals de l'àtom d'hidrogen i que aquestes s'obtenen per combinació de les parts radial i angular.
- Quines propietats tenen les parts radial i angular de les funcions orbitals
- Interpretar i saber manipular la fórmula de l'energia dels orbitals.
- Saber diferenciar entre els conceptes d'estat i nivell (degeneració)
- Què és l'spin
- Que el concepte d'orbital hidrogenoide s'estén pel cas dels àtoms polielectrònics. Aproximació orbital.
- Quins són els conceptes d'apantallament dels electrons i càrrega nuclear efectiva.
- Que les regles de Slater permeten calcular de manera aproximada l'energia dels electrons en àtoms polielectrònics.
- Que l'estructura electrònica es pot justificar a partir de la naturalesa de combinació dels nombres quàntics, del procés *Aufbau* i de la regla de màxima multiplicitat de Hund.
-

Què cal saber fer?

Estructura i models atòmics

- Saber identificar els isòtops d'un element o ió i saber fer el recompte dels seus protons, neutrons i electrons.
- Saber calcular la massa atòmica mitjana d'un element a partir de la informació dels seus isòtops.
-

Efecte fotoelèctric i espectres atòmics

- Relacionar la formulació matemàtica amb els espectres.
- Saber fer càlculs senzills relatius a l'efecte fotoelèctric.
- Resoldre problemes i qüestions relacionats amb la fórmula de Rydberg-Ritz.
- Interpretar l'espectre de l'àtom d'hidrogen. Identificar les sèries.

Estructura atòmica

- La relació entre la descripció atòmica de Bohr i els espectres atòmics
- Resoldre problemes i qüestions relacionats amb les fórmules de Bohr per a l'energia i els radis de les òrbites.

Mecànica quàntica

- Aplicar la formulació de Louis de Broglie i la del principi d'incertesa de Heisenberg.
- Resoldre problemes i qüestions relacionats amb els postulats de la mecànica quàntica i l'exemple de la partícula en una caixa monodimensional.
- Saber manipular les coordenades esfèriques, especialment saber-les interpretar gràficament.
- Construir funcions d'ona dels àtoms hydrogenoides a partir de les parts radial i angular.
- Resoldre problemes i qüestions relacionats amb els orbitals atòmics
- Saber utilitzar les regles de Slater: saber calcular el valor de Z^* i de l'energia aproximada dels electrons.
- Saber escriure configuracions electròniques, aplicant els principis Aufbau i de Hund.
-

Paraules clau:

- Models atòmics de Thomson, Rutherford i Bohr
- Radiació electromagnètica
- Planck. Cos negre. Quàntum d'energia. Constant de Planck, h
- Efecte fotoelèctric
- Espectre. Sèries espectrals
- Fórmula de Rydberg-Ritz. Constant de Rydberg
- Model atòmic de Bohr
- Efecte Compton
- Hipòtesi de Louis de Broglie
- Principi d'incertesa de Heisenberg
- Mecànica quàntica
- Postulats de la mecànica quàntica

- Partícula en una caixa (o en un pou de potencial)
- Hamiltoniana de l'àtom d'hidrogen
- Coordenades esfèriques
- Funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen: parts radial i angular (harmònics esfèrics)
- Funció de distribució radial
- Funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen: els orbitals atòmics
- Nombres quàntics principal, angular, magnètic
- Expressió de l'energia dels estats de l'àtom d'hidrogen
- Degeneració
- Estats i nivells. Estat fonamental
- Explicació de l'espectre de l'àtom. Fórmula de Rydberg-Ritz
- Nodes radials, angulars i totals
- Spin electrònic
- Nombre quàntic del moment angular de spin
- Nombre quàntic magnètic de spin (m_s)
- Spinorbital
- Principis de Pauli: d'antisimetria i d'exclusió
- Regles de Slater
- Nombre atòmic i quàntic principal efectius
- Constant d'apantallament
- Energia dels electrons
- Configuració electrònica
- Príncipi d'*Aufbau*
- Multiplicitat de spin, regla de Hund de la màxima multiplicitat

Altres lectures recomanades

Llibres de text:

1. David W. Oxtoby | H. Pat Gillis | Laurie J. Butler. *Principles of Modern Chemistry*, Hybrid Edition 8th Edition; 2015; ISBN-13: 9781305395893 | ISBN-10: 1305395891 Tot i que es tracti de un llibre en anglès, té la part d'estructura atòmica molt ben explicada amb gràfics molt més que correctes, sobretot la part de orbitals atòmics.
2. Atkins, P. W. *General Chemistry*. New York: Scientific American Books, 1989. Consulteu el capítol de composició de la matèria i el de l'estructura de l'àtom d'hidrogen. Especialment hi podeu trobar informació sobre els nombres quàntics i l'estructura dels orbitals.
3. Atkins, P.; Jones, L. *Principios de Química*. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana, 2006. Consulteu el capítol 1 («Los átomos: el mundo cuántico»). Prèviament també es pot consultar l'apartat de fonaments (de les pàgines introductòries F13 a F22). En aquest llibre no s'expliquen les regles de Slater. El tema sobre la taula periòdica es troba entre les pàgines 30 i 43.
4. American Chemical Society. *Química. Un proyecto de la ACS*. Barcelona: Reverté, 2005. Consulteu el capítol 4 («Estructura atómica»). També es pot consultar el capítol 3 («El origen de los átomos»). En aquest llibre no s'expliquen les regles de Slater, però conté material addicional penjat a Internet.

5. Colacio, E. *Fundamentos de enlace y estructura de la materia*. Madrid: Grupo Anaya, 2004. Un bon llibre amb continguts de la primera part de l'assignatura. El seu contingut remarca els aspectes més importants de la matèria. Pot ser recomanable fer una primera lectura del capítol corresponent abans de llegir aquests apunts. En aquest llibre no s'expliquen les regles de Slater. En canvi, es comenten el principi d'exclusió de Pauli, el procés *Aufbau* i la regla de màxima multiplicitat de Hund.
6. Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Madrid: Prentice Hall, 2002. En el tema 9 es tracta l'estructura de la taula periòdica des del punt de vista de l'organització dels nombres quàntics i de les configuracions electròniques. En el tema 10 es presenta l'estudi de la variació de les propietats atòmiques.
7. Centellas, F.; Brillàs, E.; Domènech, X.; Bastida, R. M. *Fonaments d'estructura atòmica i de l'enllaç químic*. Barcelona: Publicacions de la Universitat de Barcelona: Barcanova, 1992. Un llibre de text amb continguts dels temes 1 i 2.
8. Mó, O.; Yáñez, M. *Enlace químico y estructura molecular*. Barcelona: J. M. Bosch Editor, 2000. Un llibre de text amb continguts dels temes 1 i 2.
9. Costa, J. M.; Lluch, J. M.; Pérez, J. J. *Química. Estructura de la matèria*. Barcelona: Encyclopædia catalana, 1993. (Biblioteca Universitària) El capítol 1 tracta sobre aspectes de la teoria prequàntica. Consulteu-ne el capítol 5 per al tema dels àtoms polielectrònics. Consulteu el capítol 6 («Periodicitat i propietats dels elements»), els gràfics del qual també són prou il·lustratius.

Articles, altres llibres,...

- Asimov, Isaac. *Breve historia de la química*. Madrid: Alianza Editorial, 1996.
- Asimov, Isaac. *La búsqueda de los elementos*. Barcelona: Plaza & Janes, 1986. Obra original de 1962. Explica les investigacions fetes per l'home en els darrers 2.500 anys per tal d'identificar la composició de la matèria i l'univers. Es fa una exposició històrica des de Tales de Milet fins a l'era moderna, des de l'alquímia (conversió del plom en or) fins al ciclotró, de màgia i engany i de ciència. Es parla de Lavoisier, Mendeleev, el matrimoni Curie, etc.
- Llibre de divulgació: Lozano Leyva, Manuel. *De Arquímedes a Einstein: los diez experimentos más bellos de la física*. Barcelona; Madrid: Debate, 2005. (Col·lecció Arena Abierta) ISBN: 8483066130 Es repassa la llista dels 10 experiments més bonics de la física, segons una enquesta a 200 científics. Es repassen els experiments d'Arquimedes, Eratóstenes, Galileu, Newton, Cavendish, Young (caràcter ondulatori de la llum), Foucault, Millikan (determinació de la unitat de càrrega elèctrica), Rutherford (descobriment del nucli atòmic) i altres experiments fonamentals de la mecànica quàntica (Einstein, Bohr, De Broglie, Heisenberg...).
- Peake, B. M. «The Discovery of the Electron, Proton, and Neutron». *Journal of Chemical Education* (setembre 1989), 55(9), 738. Hi trobem detalls i la bibliografia específica original del descobriment de l'electró, el protó i el neutró.
- Jensen, William B. «The Origins of the Symbols A and Z for Atomic Weight and Number». *Journal of Chemical Education* (desembre 2005), 82(12), 1764.

- Ashkenazi, G. «The Meaning of d-Orbitals Labels». *Journal of Chemical Education* (febrer 2005), 82(2), 323-324.
- Tegmark, Max; Wheeler, John Archibald. «100 Years of Quantum Mysteries». *Scientific American* (febrer 2001), 54-61.
- Ludwig, Oliver G. «On a Relation between the Heisenberg and de Broglie Principles». *Journal of Chemical Education* (gener 1993), 70(1), 28.
- Kikuchi, Osamu; Suzuki, Keizo. «Orbital Shape Representations». *Journal of Chemical Education* (març 1985), 62(3), 206-209.
- Mason, Franklin P.; Richardson, Robert W. «Why Doesn't the Electron Fall into the Nucleus?». *Journal of Chemical Education* (gener 1983), 60(1), 40-42.
- Ludwig, Oliver G. «A Rationalization for the Freshman Rules for the H-Atom Quantum Numbers». *Journal of Chemical Education* (2001), 78(5), 634.
- Roundy, Willard H. Jr. «What Is an Element?». *Journal of Chemical Education* (setembre 1989), 66(9), 729-730.
- Ringnes, Vivi. «Origin of the Names of Chemical Elements». *Journal of Chemical Education* (setembre 1989), 66(9), 731-738.
- Dutch, Steven I. «Periodic Tables of Elemental Abundance». *Journal of Chemical Education* (març 1999), 76(3), 356-358.
- Oliver, Ramon. «John Dalton». *Revista de la Societat Catalana de Química* (1/2000). Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, p. 34-35.

Material addicional

- Annexos al capítol 1
- Exercicis d'autoavaluació: http://iqc.udg.es/~emili/docent/eqem/auto_web/
- Informació sobre la taula periòdica: <http://www.webelements.com/>.
- Es recomana veure la pel·lícula *¿Y tu qué sabes?* (*What the bleep do we Know?*). És un film que es qüestiona el concepte de *realitat* a partir de la concepció microscòpica i quàntica dels sistemes físics. *Directors:* Mark Vicente, William Arntz, Betsy Chasse. *Actors:* Marlee Matlin (Amanda), Elaine Hendrix (Jennifer), John Ross Bowie (Elliot), Robert Bailey Jr. (Reggie), Barry Newman (Frank). *Intervencions:* David Albert (físic), Joseph Dispensa (neuròleg), Amit Goswami (físic), John Hagelin (físic), Stuart Hammeroff (metge anestesista), Dr. Micael Ledwith (professor de Teologia), Daniel Monti (psiquiatre). Any 2004. 108 minuts. *Productora:* Lord of the Wind Films. USA. <http://www.whatthebleep.com>. Distribuïdors a Espanya: Karma Films i Isaan Entertainment.