

En los últimos años del s. XIX y principios del XX **el estudio de la interacción entre la materia y las ondas electromagnéticas** llevó a la formulación de importantes problemas cuya resolución condujo a una concepción nueva de la física que rige el comportamiento de los átomos: la **Física Cuántica**.

Los tres fenómenos que dieron las pistas para la formulación de la Física Cuántica tenían relación con la absorción y/o emisión de ondas electromagnéticas por los átomos que constituyen la materia:

• **Análisis del espectro de emisión de un cuerpo negro.**

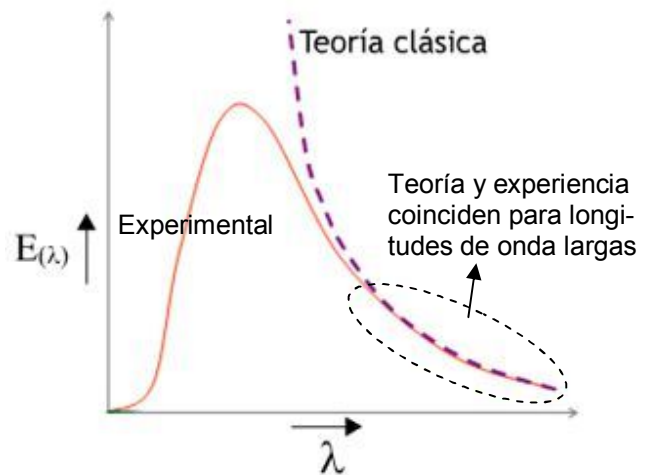
El término "cuerpo negro" se usa en física para denominar a un emisor ideal. Esto es, un material capaz de absorber y emitir energía de todas las frecuencias.

El análisis del espectro de la energía emitida por un cuerpo negro presentaba notables diferencias con lo que el modelo teórico de la física clásica predecía a finales del s XIX.

Max Planck (1858 - 1947), un científico alemán, proporcionó una solución al problema planteado.

En diciembre de 1900 presentó una expresión teórica que se adaptaba muy bien a la curva experimental obtenida para la emisión de radiación por el cuerpo negro:

$$E_{\lambda} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$



Para llegar a esta expresión Planck tuvo que introducir una extraña hipótesis:

"Los intercambios de energía entre materia y radiación tienen lugar no de manera continua, sino por cantidades discretas e indivisibles o cuantos de energía. El cuanto de energía es proporcional a la frecuencia de la radiación":

$$E = h f \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

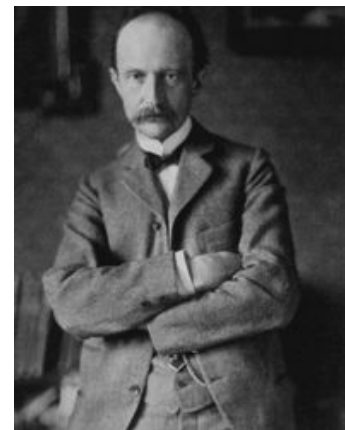
La constante de proporcionalidad introducida, **h**, o **constante de Planck** está considerada actualmente como una de las constantes básicas de la naturaleza.

El valor de "h" marca la frontera que separa nuestro mundo (el mundo macroscópico) del mundo cuántico.

Las expresiones en las que toma parte la constante de Planck involucran energías, distancias, tiempos... etc muy pequeños. Estamos en los dominios de la física cuántica, donde las leyes de la física clásica no funcionan.

El pequeñísimo valor de h explica el por qué los cuantos de energía habían pasado desapercibidos a los físicos. Los pequeños "paquetes" de energía que absorben o emiten los átomos son tan sumamente pequeños que el proceso de absorción y/o emisión parece continuo. La realidad es muy distinta: **la energía se absorbe y emite en forma de cuantos**. La absorción y emisión de energía por la materia se realiza "a saltos".

El dato curioso es que Planck llegó a la expresión correcta (ver más arriba) usando métodos incorrectos, tal y como se demostró posteriormente.



Max Planck (1858-1947)

Nobel de Física en 1918

• Interpretación del efecto fotoeléctrico.

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por Hertz en 1887 y consiste en la emisión de electrones por algunos metales cuando son iluminados con luz (generalmente de elevada frecuencia). **La interpretación de la emisión de los llamados fotoelectrones tampoco podía ser explicada correctamente si se usaba la teoría disponible en la época.**

En 1905 **A. Einstein** propuso una explicación convincente para los hechos expuestos.

Einstein sugirió que la luz está formada por pequeños cuantos de energía (bautizados por Lewis en 1926 con el nombre de fotones). La energía de los cuantos luminosos está ligada con su frecuencia según la fórmula de Planck:

$$E = h f$$

Lo que hace Einstein es considerar que la luz no sólo intercambia energía con los átomos en forma de cuantos, sino que **la propia luz está formada por minúsculos gránulos de energía. La luz tiene naturaleza corpuscular.**

Mientras Planck afirmaba que **el intercambio** de energía entre la luz y la materia se produce de forma discontinua, **Einstein sugiere que es la propia luz la que está cuantizada.**

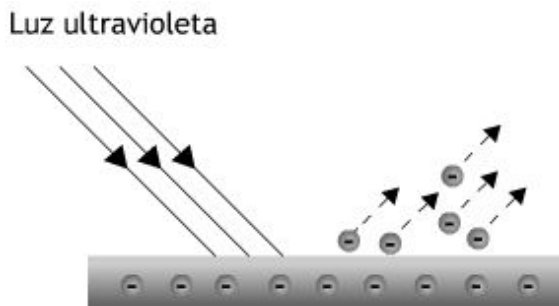
El propio Einstein nos aclara la diferencia entre su propuesta y la de Planck:

"No es lo mismo decir que la cerveza se vende en botellas de media pinta que decir que consta de unidades indivisibles de media pinta."

• Explicación de los espectros de emisión de los gases.

Cuando un gas se somete a voltajes elevados, emite luz que tras ser analizada con un espectroscopio da un espectro característico consistente en rayas de diferentes colores sobre un fondo negro.

Con el fin de resolver los problemas acumulados sobre el modelo de átomo planetario (Rutherford), y para explicar el espectro del átomo de hidrógeno, Niels Bohr propone en 1913 su modelo atómico en el que aparecen, por primera vez, conceptos cuánticos.



Resumen

Los tres fenómenos que propiciaron la formulación de la Física Cuántica fueron:

- ✓ El espectro de emisión del cuerpo negro.
- ✓ El efecto fotoeléctrico.
- ✓ Los espectros de los gases.

La explicación de los tres implicaba la aceptación de que la energía se absorbe y emite no de forma continua, sino en forma de pequeños paquetes o "cuantos" de energía. El valor del cuanto de energía es variable, depende de la frecuencia de la radiación ($E = h f$).

Einstein propone en la explicación del efecto fotoeléctrico que la naturaleza discontinua afecta no sólo al proceso de emisión/absorción de la radiación electromagnética por la materia, sino a la propia radiación electromagnética. La luz tiene naturaleza corpuscular, está formada por pequeños cuantos o paquetes de energía que más tarde recibirían el nombre de **fotones**. La naturaleza de la luz es dual. Es a la vez onda y partícula. Ambas concepciones no son excluyentes.

Dualidad onda - partícula

Louis De Broglie (entre los años 1923-1925) **propuso extender la dualidad onda-partícula a toda la materia**, desarrollando la teoría matemática que describe las llamadas **ondas de materia**.

Toda partícula en movimiento lleva asociada una onda, tal que su longitud de onda viene dada por:

$$p \lambda = h ; m v = \frac{h}{\lambda}$$

La materia tiene, por tanto, naturaleza dual. Puede comportarse como onda o como partícula. El aspecto ondulatorio queda prácticamente anulado cuando consideramos objetos macroscópicos, grandes, a escala humana, pero cuando consideramos partículas de tamaño subatómico, como electrones, por ejemplo, la dualidad entre onda y partícula es patente.

Los electrones se comportan como una partícula cuando consideramos su movimiento en el seno de un campo magnético, por ejemplo, pero si hacemos incidir un haz de electrones sobre un cristal, los espacios existentes entre los iones hacen las veces de minúsculas rendijas de tamaño comparable a la longitud de onda de los electrones y obtenemos un diagrama de difracción análogo al que se obtiene al difractar la luz mediante una rendija estrecha. Esta experiencia, propuesta por el propio de Broglie como posible comprobación de su teoría, fue realizada por **Davisson y Germer** en 1927.



Louis De Broglie
(1892 -. 1987)
P. Nobel Física 1929

La ecuación de onda del electrón. Mecánica Ondulatoria

Schrödinger, desarrollando la teoría de De Broglie, **considera al electrón como una onda e intenta obtener la correspondiente ecuación.**

En 1925 propone la llamada **ecuación de onda para un electrón** que describe su comportamiento en el átomo de hidrógeno.

$$\nabla^2 \psi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Forma compacta: $H\Psi = E\Psi$



Erwin Schrödinger
(1887-1961)
P. Nobel Física 1933

La resolución de la ecuación de onda permite obtener la llamada **función de onda para el electrón, ψ , u orbital atómico, y su energía, E.**

La función de onda lleva asociados unos **números cuánticos n , l y m** los cuales han de tener determinados valores para que la solución obtenida sea válida. **La energía del electrón no puede tomar valores cualesquiera**, sólo los correspondientes a los valores permitidos de los números cuánticos. **La energía del electrón en el átomo está cuantizada.**

La diferencia del tratamiento efectuado por Schrödinger frente al efectuado por Bohr es que éste debe introducir los números cuánticos "ad hoc" para obtener las rayas que se observaban en los espectros. Sin embargo, en el tratamiento de Schrödinger, los números cuánticos surgen de forma espontánea como consecuencia de las condiciones impuestas a un electrón ligado al núcleo. La cuantización de la energía surge de la propia teoría, no se impone.

El desarrollo de Schrödinger dio lugar a una de las ramas de la Física Cuántica, **la Mecánica Ondulatoria.**

Principio de Incertidumbre. Mecánica de Matrices

Werner Heisenberg desarrolló la otra rama de la Física Cuántica, conocida como **Mecánica de Matrices**, ya que las matrices constituyen la parte esencial del lenguaje matemático utilizado.

La mecánica de matrices se caracteriza por un formalismo matemático riguroso, sin concesión alguna a imágenes o modelos:

"Todas las cualidades del átomo de la física moderna son inferidas, sólo pueden simbolizarse mediante una ecuación en derivadas parciales en un espacio abstracto multidimensional. No se le puede atribuir directamente propiedad material alguna. Así pues, cualquier representación suya que pueda crear nuestra imaginación es intrínsecamente deficiente; la comprensión del mundo atómico de ese modo primario y sensorial... es imposible"



W. Heisenberg

Werner Heisenberg
(1901-1976)
P Nobel Física 1932

Las conclusiones más sorprendentes que se extraen de la Mecánica de Matrices surgen cuando se analiza el proceso de medida, según la teoría de Heisenberg:

- **No es posible determinar, en general, con absoluta certidumbre el resultado de una medida. O lo que es lo mismo, sólo es posible determinar la probabilidad de que la medida dé un valor dado.**
- **El hecho de medir origina una alteración drástica del propio sistema que se mide.**

En 1927 enuncia el llamado **Principio de Incertidumbre** o **Principio de Indeterminación** surgido como un consecuencia del desarrollo de su teoría.

"Existen ciertos pares de magnitudes físicas (aquellas cuyo producto tenga las mismas dimensiones que la constante de Planck: J.s) que no pueden ser medidas de forma simultánea con total exactitud, ya que debe cumplirse que el producto de la indeterminación de las medidas debe ser igual o mayor que $h / 4 \pi$ "

La posición y el momento lineal, o la energía y el tiempo, son ejemplos de estas magnitudes

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4 \pi}$$

Δx = Indeterminación en la posición

Δp = Indeterminación en el momento

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4 \pi}$$

ΔE = Indeterminación en la energía

Δt = Indeterminación en el tiempo

En muchas ocasiones $\frac{h}{2 \pi}$ se nota como \hbar (se lee "hache cruzada"). $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Es importante saber que la imposibilidad de medir **de forma simultánea y con exactitud** las magnitudes consideradas no es debido a la falta de precisión de los aparatos de medida, sino que **es algo intrínseco a la propia naturaleza. Esta indeterminación, al ser del orden de la constante de Planck, solamente es apreciable en el mundo de lo muy pequeño (partículas elementales), siendo inapreciable en el mundo macroscópico.**

El Principio de Incertidumbre echa por tierra la vieja imagen del átomo planetario. No nos podemos imaginar al electrón girando alrededor del núcleo siguiendo una trayectoria definida, ya que la observación de dicha trayectoria no es posible según dicho principio.

Si queremos observar al electrón en su órbita algún tipo de luz debería incidir sobre él y, tras ser reflejada, llegar a nuestros ojos (o aparatos de observación) permitiéndonos detectar su posición. Esto que es posible en el mundo macroscópico, no lo es en el mundo subatómico. Debido a la extrema pequeñez del electrón cualquier fotón que chocara contra él modificará su velocidad desviándolo de su trayectoria.

Podemos pensar en usar luz de una frecuencia muy baja con el fin de que la energía de sus fotones sea tan pequeña que la transferencia de energía al electrón sea mínima y su velocidad no se altere de forma apreciable. Si es así, la baja incertidumbre cometida en la medida de la velocidad (o el momento) llevará aparejada una gran incertidumbre en la posición, ya que cuanto mas baja es la frecuencia de una luz menor poder de resolución tiene. No veríamos entonces al electrón como una partícula nítida, sino como una especie de mancha borrosa. **Sólo podríamos afirmar que se encuentra en una zona, tanto más amplia, cuando menor sea la frecuencia de la luz utilizada.**

Si no podemos observar el electrón en su órbita, y dado que una teoría física sólo debe versar sobre cosas observables y verificables mediante experimentos, **Heisenberg propone abandonar cualquier imagen del átomo y describir éste de modo puramente matemático.**

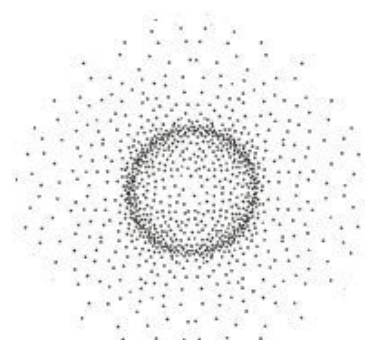
Interpretación de Born. Orbitales atómicos

Max Born (1872-1970) propuso una interpretación que permite la conciliación de la mecánica de Heisenberg y la teoría ondulatoria de Schrödinger.

Según Born **el cuadrado de la función de onda de Schrödinger da la probabilidad de encontrar al electrón en un punto del espacio en un momento dado.**

No es posible hablar de órbitas definidas, pero sí de regiones del espacio en las que existe una gran probabilidad de encontrar al electrón.

La mecánica de matrices de Heisenberg y la mecánica ondulatoria de Schrödinger son dos formas equivalentes de la Mecánica Cuántica. La primera, aunque matemáticamente complicada, utiliza conceptos más familiares (ondas) que la segunda, razón por la que su desarrollo es más usado, sobre todo a la hora de describir los átomos y el enlace químico..



Orbital atómico s

La máxima probabilidad de encontrar al electrón (puntos) se localiza a una distancia igual al radio de la primera órbita del átomo de Bohr.

La ecuación de ondas de Schrödinger se sustenta en la hipótesis de de Broglie (una partícula puede ser tratada como una onda) y describe al electrón sometido a ciertas restricciones, impuestas por el hecho de estar sometido a la atracción electrostática del núcleo. De las posibles soluciones obtenidas solamente son válidas aquellas que cumplan ciertas condiciones (soluciones aceptables): que sean continuas, finitas, unívocas (un único valor) y normalizadas¹.

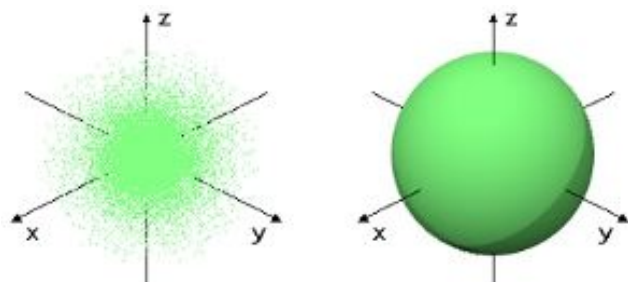
Las funciones que son soluciones aceptables reciben el nombre de **funciones propias**. Pues bien, **las funciones propias se obtienen cuando determinados parámetros adquieren valores que coinciden con los establecidos para los números cuánticos n, l, m_l y m_s**. Podemos, por tanto, afirmar que la función de onda para un electrón es función de los cuatro números cuánticos:

$$\Psi = f(n, l, m_l, m_s)$$

La función de onda obtenida se denomina orbital atómico, describe el comportamiento del electrón y permite calcular su energía. Los orbitales con idénticos números cuánticos principal y secundario tienen idéntica energía.

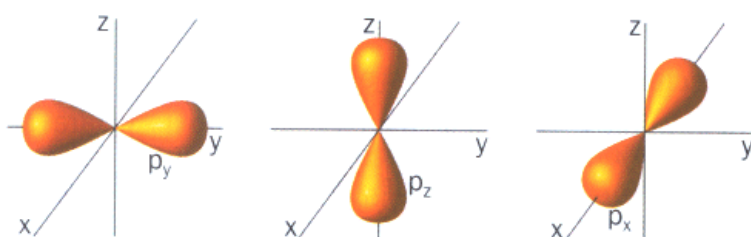
¹ La condición de normalización implica que tendremos la certeza, es decir, una probabilidad igual a la unidad de encontrar al electrón en un volumen que comprenda la totalidad del espacio. Matemáticamente la condición de normalización se expresa mediante una integral: $\int \Psi^2 dv = 1$.

Una manera de dar sentido físico a los orbitales atómicos consiste en calcular la distribución de probabilidad de encontrar el electrón alrededor del núcleo y trazar una superficie tal que en su interior exista una gran probabilidad de encontrar al electrón (pongamos un 90%). Obtendremos de esta forma una representación muy útil de "la forma" de los orbitales.



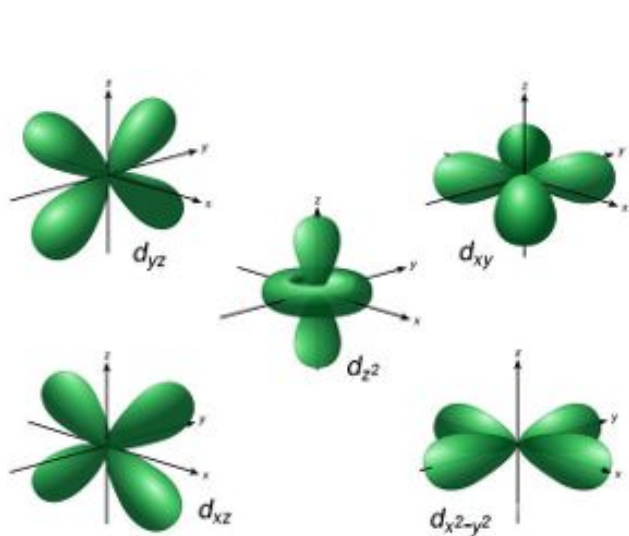
Orbitales s (l = 0).

El electrón se sitúa alrededor del núcleo en una zona con simetría esférica.



Orbitales p (l = 1)

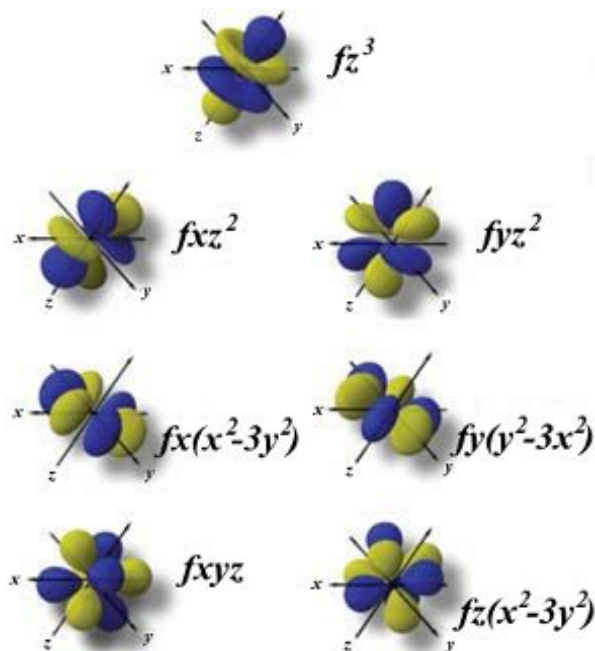
La máxima probabilidad de encontrar al electrón se localiza a lo largo de los ejes coordenados para cada uno de los orbitales: p_x , p_y y p_z correspondientes a los posibles valores de $m_l = -1, 0, +1$



Orbitales d (l = 2)

Existen cinco orbitales degenerados, ya que para $l=2$ el número cuántico magnético puede tomar cinco valores distintos:

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$



Orbitales f (l = 3)

Existen siete orbitales degenerados, ya que para $l=3$ el número cuántico magnético puede tomar siete valores distintos:

$$m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$$

Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

Indique de forma razonada la notación del orbital que corresponde a cada una de las siguientes combinaciones de números cuánticos:

a) $n = 1; l = 0$; b) $n = 3; l = -3$; c) $n = 3; l = 2$; d) $n = 2; l = 1$.

Si la combinación de números cuánticos no está permitida, escriba "no permitido"

Solución:

a) **Valores permitidos**, ya que para $n=1, l=0$. **Es un orbital "s"**. Como para $l=0$ solo hay un valor posible de m_l ($m_l=0$), los valores de los tres números cuánticos para este orbital serán: (1, 0, 0).

b) **Valores no permitidos**, ya que para $n=3, l=0, 1, 2$.

c) **Valores permitidos**, ya que para $n=3, l=0, 1, 2$. **Es un orbital "d"**. Para $l=2$ existen cinco valores posibles de m_l ($m_l= -2, -1, 0, 1, 2$). Existen, por tanto, cinco orbitales tipo "d" con idéntica energía (degenerados). La degeneración energética se rompería si el átomo fuera sometido a campos magnéticos, entonces la energía de los cinco orbitales sería ligeramente diferente. Esto se observaría experimentalmente ya que las líneas del espectro correspondientes a transiciones en las que intervengan estos orbitales se desdoblarían en un conjunto de líneas muy juntas (hacen falta espectroscopios con elevado poder de resolución para observar el desdoblamiento).

d) **Valores permitidos**, ya que para $n=2, l=0, 1$. **Es un orbital "p"**. Para $l=1$ existen tres valores posibles de m_l ($m_l= -1, 0, 1$). Existen, por tanto, tres orbitales tipo "p" con idéntica energía (degenerados).

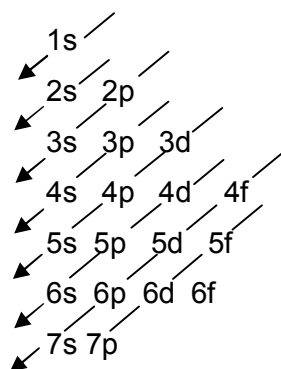
Ejemplo 2 (Oviedo. 2009-2010)

De las configuraciones electrónicas que se dan a continuación, indique las que corresponden a átomos en su estado fundamental, en estado excitado y cuáles son imposibles. Justifique la respuesta.

a) $1s^2 2s^2 2p^2$; b) $1s^2 2s^2 3p^1$; c) $1s^2 2s^2 2d^2 3s^1$; d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5 5s^1$

Solución:

El diagrama de Möeller nos da el orden de llenado (de energía) de los distintos orbitales. Teniendo en cuenta el número máximo de electrones que puede tener cada orbital, tenemos:



a) $1s^2 2s^2 2p^2$. **Corresponde a un estado fundamental** del átomo, ya que los orbitales se llenan según el orden de energía establecido.

b) $1s^2 2s^2 3p^1$. **Se corresponde con un estado excitado**, ya que el cuarto electrón debería situarse en un orbital 2p. El hecho de que se encuentre en un 3p implica un salto electrónico para lo cual es necesario el correspondiente suministro de energía.

c) $1s^2 2s^2 2d^2 3s^1$. **Configuración imposible**. No existen orbitales 2d, ya que $l=2$ no es un valor permitido para $n=2$ ($l=0,1$)

d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5 5s^1$. **Estado excitado**. Hay saltos de un orbital 3d (de menor energía) al 4p y 5s. La configuración del estado fundamental sería: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Ejemplo 3 (Oviedo. 2011-2012)

Escriba el valor de los números cuánticos n, l y m_l para los orbitales del subnivel 5d. Indique, de forma razonada, el número máximo de electrones que pueden ocupar el citado subnivel.

Solución:

Para el subnivel 5d, $n = 5$ y $l = 2$. Por tanto $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Existen cinco orbitales d degenerados con valores: (5, 2, -2), (5, 2, -1), (5, 2, 0), (5, 2, 1) y (5, 2, 2).

Como según el Principio de Exclusión no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales, en cada uno de los orbitales podremos situar dos electrones con espín $1/2$ y $-1/2$, lo que hace un total de diez electrones (10) como máximo.