



ESTRUCTURA ATÓMICA

Cuando los átomos no mostraban su estructura

La palabra “átomo” proviene del griego (Demócrito, s. V a.C) y quiere decir “indivisible”. Esta etimología habla por sí misma de la convicción que imbuía a la antigüedad griega acerca de la carencia de estructura de los átomos. Ninguna suposición relativa a estructura era posible en la medida que el átomo era pensado como una partícula indestructible por ser la menor porción en que la materia se dividía. Los griegos antiguos concibieron así a los átomos a partir de una observación de la naturaleza: la materia cambia su aspecto, como se evidencia frente a una enorme diversidad de fenómenos –la combustión de cualquier material, la corrosión de un metal, la fermentación de un alimento, por ejemplo- pero los griegos poseían la convicción de que la materia debería permanecer inalterada en su carácter esencial. Ellos imaginaron que ese carácter esencial residía en partículas muy pequeñas constituyentes de cualquier clase de materia, partículas que no se alteraban en los cambios porque eran indestructibles e indivisibles. Un cambio químico supondría, en consecuencia, un reordenamiento o recombinación de estos átomos. Así, esta hipótesis armonizaba la observación de los cambios con la convicción de la permanencia. Ninguna experimentación avalaba tal hipótesis, simplemente porque los griegos no practicaban la ciencia experimental; ellos se remitían al pensamiento inductivo-deductivo. Tampoco vinculaban observación alguna con esta hipótesis en forma contradictoria, y así podrían atribuirle a la indivisibilidad del átomo un carácter de verdad.

La naturaleza de cualquier tipo de materia –como una combinación de diversos tipos de átomos indivisibles- y la atribución de los átomos de carencia de estructura que indagar, fue una idea fuera de discusión durante largos siglos en la civilización occidental, heredera del pensamiento griego.

En los comienzos de la ciencia experimental, durante el siglo XVIII y comienzos del XIX, científicos como Gay Lussac, Proust, Dalton y otros se abocaron a la medición de cantidades relativas a la materia, en particular, volúmenes gaseosos y masas de diversas sustancias. Gran parte de los resultados y conclusiones fueron reflejadas en leyes de combinación y leyes ponderales. Fueron estas leyes empíricas las que inspiraron a Dalton en el enunciado de sus postulados. En ellos Dalton expresa que toda la materia está constituida por átomos, que los hay de diversos tipos, que cada tipo de átomos se caracteriza por el peso propio y que los átomos, como unidades fundamentales de la materia, se recombinan en las transformaciones químicas. Persiste, entonces, en este modelo, la concepción del átomo propia del pensamiento griego. El valor agregado por Dalton es su base experimental. La aceptación de esta hipótesis, de acuerdo a la metodología de la ciencia, reside en la corroboración experimental y la ausencia de experiencias contradictorias.

Un átomo propio y definitorio de una clase de materia llamada elemento es una partícula maciza, de peso definido, y entonces, sin estructura interna en el modelo daltoniano. Sin embargo, aún cuando los químicos de la época no apuntaban experiencias contradictorias, ciertos fenómenos que a la luz de nuestros actuales conocimientos eran reveladores, habían sido largamente descriptos por la ciencia. Así, eran conocidos por ejemplo, fenómenos relacionados con la electricidad¹.

Los fenómenos eléctricos² y la naturaleza de la materia permanecerán no obstante en compartimentos estancos del conocimiento científico y no fue hasta que se comenzaron a vincular a fines del siglo XIX que comenzó a desarrollarse el conocimiento acerca de la estructura de los átomos.

¹ Ya en el 600 a.C. Tales de Mileto había observado que un trozo de ámbar frotado atrae briznas de paja.

² Los fenómenos electromagnéticos habían sido descriptos ampliamente en el siglo XIX; una de las primeras relaciones que se establecieron entre cantidades eléctricas y cantidades materiales fueron las leyes de Faraday (1791-1867)



Algunas experiencias en busca de la estructura de los átomos

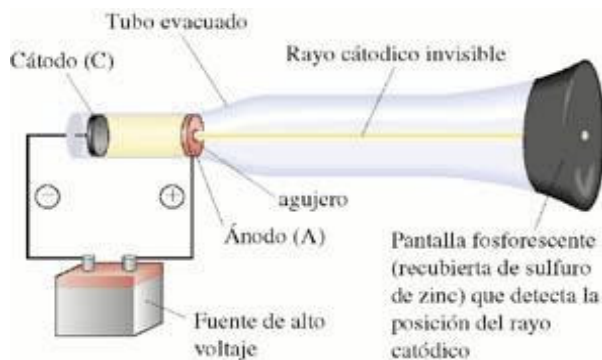
La existencia de electrones se demostró por experiencias consistentes en descargas en alto vacío. Se utilizó para ello un “tubo de rayos catódicos”, que es un tubo en el cual se provoca una descarga a través de un gas a muy baja presión (0.1 mm Hg o menos). Los gases a presiones moderadas no son conductores de la corriente eléctrica.

Ese gas está encerrado en un tubo al cual están conectados los polos positivos (ánodos) y negativos (cátodos), de una fuente de poder. Al aplicar la diferencia de potencial se observan los siguientes fenómenos:

- ✓ Se emiten rayos que se desplazan en línea recta partiendo del cátodo (rayos catódicos)
- ✓ Estos rayos proyectan sombras cuando se interponen obstáculos en su trayectoria.
- ✓ Estos rayos son capaces de producir movimiento al chocar con molinetes, de producir fluorescencia en las paredes de vidrio de los tubos, de calentar hasta la incandescencia hojas metálicas delgadas, de cargar negativamente a los objetos que se interponen en su camino. Un ejemplo de tubo de rayos catódicos son los tubos fluorescentes que se usan para iluminación.
- ✓ Los rayos catódicos se desvían de su trayectoria rectilínea por acción de un campo magnético, y este fenómeno es el que aprovecha el tubo de rayos catódicos de los televisores.

Todas estas observaciones condujeron a las siguientes conclusiones:

- Los rayos catódicos son partículas negativas, dotadas de gran energía, que poseen masa y se desprenden del gas a baja presión contenido en el tubo, o sea, que están presentes en los átomos.
Las propiedades de los rayos catódicos indican que probablemente estén constituidos por partículas de carga negativo expelidas desde el cátodo a gran velocidad.
- Thomson evaluó la relación carga-masa de estos corpúsculos llamados electrones, comprobando que esta relación es constante e independiente del material del cátodo y del gas residual. Así se llegó a la conclusión de que todos los electrones son idénticos y que el electrón es un constituyente universal de la materia. Esta experiencia condujo a la conclusión importantísima de que los átomos no son indivisibles.



Tubo de rayos catódicos. Química General. Petrucci. 2003

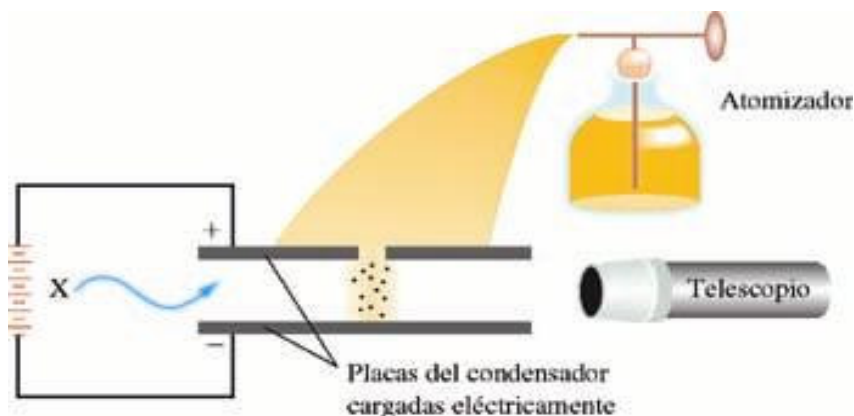
Experiencia de Millikan

Los electrones poseen una carga negativa. Esta carga coincide con la carga elemental de electricidad que fue determinada directamente en 1909 por Millikan, mediante el experimento de la gota de aceite.

Utilizó dos láminas metálicas cargadas eléctricamente, entre las que pulverizaba finas gotas de aceite. Estas gotitas eran observadas por medio de un microscopio. Por la pequeñez de las gotas,



éstas quedaban cargadas eléctricamente con una carga elemental o un número pequeño de cargas elementales. Comparando la velocidad media de caída de las gotas cargadas, con la velocidad de caída de las mismas, cuando las placas no están sometidas a una diferencia de potencial, se puede calcular las cargas eléctricas de las gotas. Millikan demostró que eran múltiplos enteros de la carga eléctrica elemental (cuanto elemental eléctrico) de $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Esta es la carga unitaria de electricidad; toda cantidad de carga eléctrica es un múltiplo entero de la carga de un solo electrón.



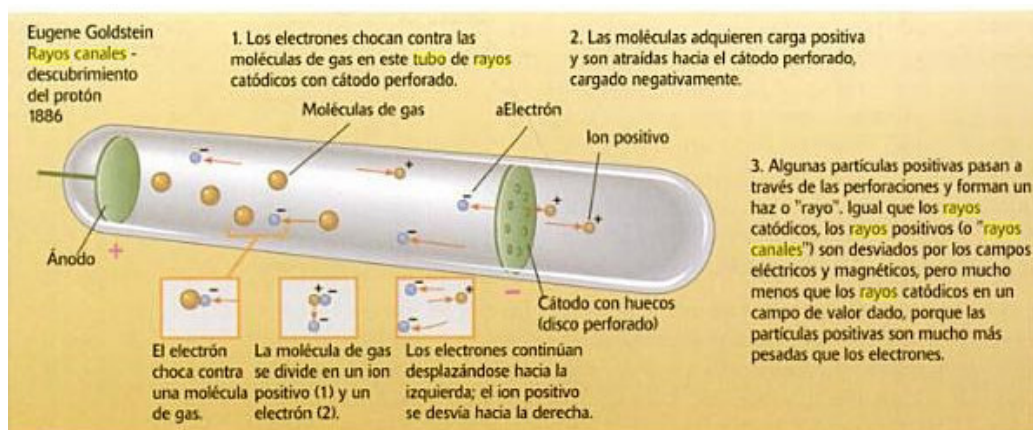
Experiencia de Millikan. Química General. Petrucci. 2003

Tubos de rayos canales

Es un tubo análogo al tubo de rayos catódicos, con el cátodo perforado. Se observa, al aplicar una diferencia de potencial, la aparición de haces de rayos que se dirigen del polo positivo al negativo. Estos rayos consisten entonces en haces de partículas cargadas positivamente; las partículas no tienen relación constante q/m y son mucho más pesadas.

Las partículas positivas se originan en los restos atómicos resultantes de la eliminación de uno o varios electrones de los átomos gaseosos.

Las relaciones q/m y la masa misma de las partículas positivas dependen de la naturaleza del gas. La menor relación q/m observada es originada por el H y se puede demostrar que el resto de los gases originan rayos cargados con la carga elemental positiva o múltiplos enteros de esta carga, que es $+1,602 \cdot 10^{-19}$ C. la menor partícula portadora de esta carga elemental es el denominado protón: p^+ , presente en la descarga de hidrógeno.



Tubo de rayos canales. Química Vol. 1. Marquez Martinez. 2006.



Los neutrones

Hacia 1920 se postuló la existencia de una partícula elemental eléctricamente neutra, y con una masa aproximadamente igual a la del protón, pero en principio fue imposible probar su existencia. Fue Chadwick quien demostró su existencia y la universalidad de sus propiedades, y le dio a dichas partículas el nombre de neutrones.

	Masa	Carga
Electrón	$0,91091 \cdot 10^{-27} \text{ g}$	$-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Protón	$1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	$+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Neutrón	$1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	-----

Todas estas experiencias dieron por tierra el modelo de Dalton e indujeron a formular un nuevo modelo atómico. Se suele confundir frecuentemente un modelo de átomo con el mismo átomo, sin observarse la profunda diferencia que existe entre ambos. Un modelo es un conjunto de ideas a cerca de un fenómeno o de un ente inaccesible a la medición u observación directa. Un modelo puede admitir representación física y/o expresión matemática.

Un modelo de átomo puede tener tanta similitud con el átomo como puede asemejarse un color a la idea que del mismo tiene un individuo ciego de nacimiento.

Las teorías sobre la estructura de la materia se expresan a través de un modelo de átomo y como las teorías evolucionan, cambian con ellos los modelos.

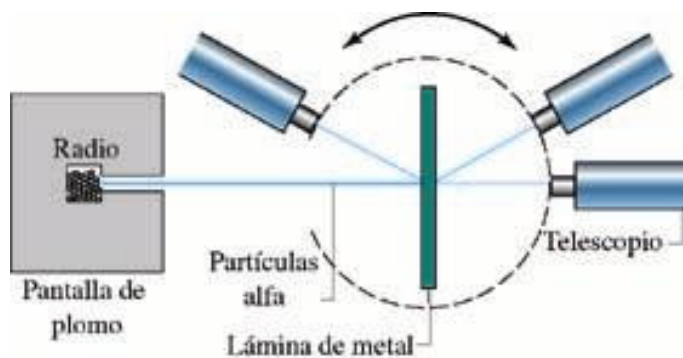
El actual modelo es un modelo matemático.

El átomo de Thomson

Para definir un nuevo modelo atómico que sustituyera al modelo de Dalton, Thomson se basó en la experiencia en el tubo de rayos catódicos. Dada la existencia de electrones y de la neutralidad eléctrica de los átomos, supuso la existencia de cargas positivas en los mismos, pero sin asignarles a estas cargas las características de partículas. Imaginó a los átomos como una esfera de electrificación positiva dentro de la cual se mueven los electrones.

Este modelo perdió su validez ante la evidencia de las experiencias del tubo de rayos canales y la de Rutherford.

Experiencia de Rutherford



Experiencia de Rutherford. Química General. Petrucci. 2003.



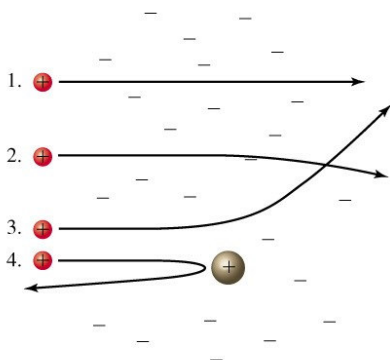
A fines del siglo XIX se habían descubierto los fenómenos de radioactividad por obra de Becquerel. La radioactividad es la propiedad que poseen ciertos elementos de emitir radiaciones espontáneamente, por ejemplo durante el curso de desintegración de los átomos.

Rutherford trabajó para sus experiencias con radiaciones α . La radiación α es indiscernible de núcleos de He. Son partículas de masa 4 y carga dipositiva: ${}^4_2\text{He}^{++}$.

Rutherford preparó un cañón que disparara partículas α . Encerró en una caja de Pb –que hace las veces de blindaje- con delgadas rendijas, al gas que se obtiene de la desintegración radioactiva del radio. Este gas emite únicamente partículas α . A través de las rendijas de la caja saldrían entonces rayos paralelos de proyectiles formados por partículas de masa apreciables y carga positiva. Con estos proyectiles Rutherford bombardeó una delgada lámina de Au (5000 Å de espesor, que contiene unos 2000 átomos empaquetados) y observó el recorrido de los proyectiles luego de chocar con la lámina. La trayectoria de las partículas α se logró observar mediante una pantalla de ZnS sobre la que el choque de las partículas α provoca destellos.

La experiencia sirvió para comprobar los siguientes fenómenos:

- ✓ La enorme mayoría de las partículas atravesaban la lámina de Au sin ser desviadas (1).
- ✓ Un pequeño número de partículas atravesaba la lámina, pero se desviaban de la trayectoria rectilínea (2 y 3).
- ✓ Un número extremadamente pequeño de partículas rebotaba al llegar a la lámina de Au (4).



Resultados de la experiencia de Rutherford. Química General. Petrucci. 2003.

Con los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- ✓ El átomo no es macizo, sino que existe un enorme espacio vacío en su interior. Por ello, casi todas las partículas atravesaban la lámina sin desviarse.
- ✓ La mínima fracción de proyectiles que rebota se deberá a un choque con partículas pesadas y de carga positiva, que están concentradas en un muy pequeño volumen.
- ✓ La pequeña fracción de proyectiles que se desvían de su trayectoria corresponderá a las partículas que han atravesado la lámina en las cercanías de las cargas positivas de masa elevada.

A partir de esta experiencia, Rutherford propuso una estructura atómica, a semejanza de un sistema solar. Sugirió que las cargas positivas de masa elevada constituirían el denso núcleo del átomo, rodeado por un inmenso espacio vacío a su alrededor, en el cual girarían los electrones. Se descartó la interacción de partículas α con electrones, ya conocida su pequeña masa, no son capaces de desviar partículas pesadas como las α .

Rutherford estuvo aún en condiciones de estimar la relación de diámetro núcleo/átomo ($1/10^4$), en base a la fracción de partículas α rebotadas. El número de protones de un núcleo, que puede



deducirse a partir de los ángulos de desviación de las partículas α , coincide por completo con el número llamado “número atómico”, o número de orden en el sistema periódico.

A pesar de que su concepción representó un gran avance en el conocimiento, las fallas del modelo son evidentes, quedan sin respuesta los siguientes interrogantes:

- ¿no sería inestable un núcleo que concentra cargas positivas? La electrostática clásica señala que los protones deben repelerse y ocasionar la destrucción del núcleo.
- ¿por qué los electrones no caen hacia el núcleo? Si los electrones están quietos en el espacio vacío que rodea al núcleo, deberán caer inmediatamente al mismo. Si se supone que los electrones están en movimiento, aplicando las leyes de la mecánica clásica, debe pensarse que los electrones se mueven en espiral hacia el núcleo irradiando luz constantemente hasta caer en él.

Las dos consecuencias del modelo que el mismo modelo no explica, ocasionaron el fracaso de la teoría desde sus comienzos.

La interacción de la luz con la materia

- Una breve revisión acerca de la naturaleza de la luz en la teoría electromagnética.

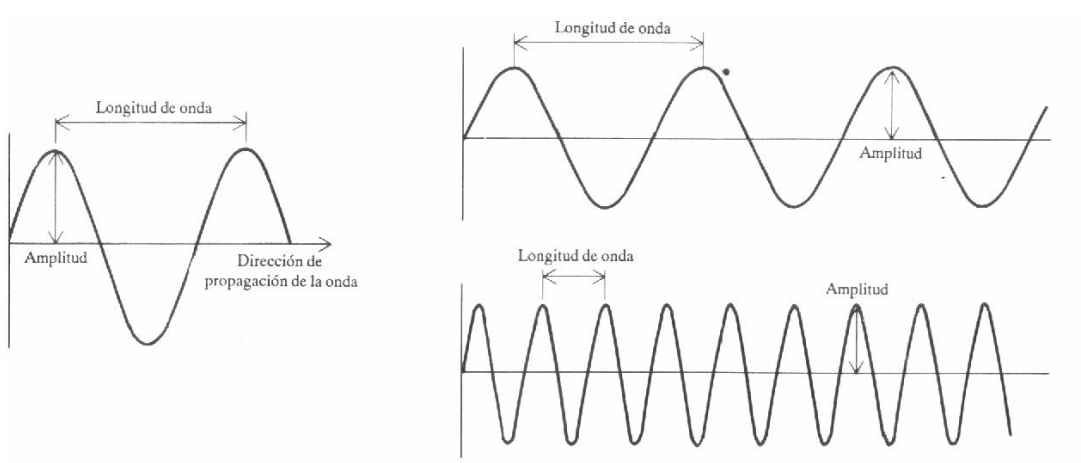
Una reflexión somera acerca de la visión que tenemos de diferentes cuerpos nos conduce a considerar que, si los ojos tienen sensibilidad a la luz y perciben no solamente distintas intensidades de luz sino también diferentes calidades de luz –es decir, diversos colores- y estos colores son atribuibles a los cuerpos en los cuales la luz incide, puede suponerse que los colores de los objetos, por ejemplo, se deben a diferentes interacciones de la luz con las sustancias que forman los objetos. La naturaleza de esa interacción tendrá que ver con la naturaleza de la luz y con la naturaleza –y por ende la estructura- de las diferentes clases de materia.

En cuanto a la naturaleza de la luz, de acuerdo a la teoría electromagnética, se trata de radiación electromagnética capaz de trasladarse en el vacío y de transportar energía. Dicho de otra forma, podemos interpretar a la luz como una onda producida por la oscilación simultánea de un campo eléctrico y de un campo magnético, onda transversal, portadora de energía que se propaga en la dirección atribuida al rayo de luz. Para comprobar que propaga energía, basta observar la capacidad que tiene la luz intensa, concentrada a través de una lupa, de hacer entrar en ignición al papel.

Es, por tanto, una onda progresiva, si llamamos onda progresiva a aquella que propaga energía y onda estacionaria a aquella que conserva su energía. La luz se propaga en el vacío a una velocidad que representa una constante universal ($c = 2,99792 \cdot 10^8$ m/s). La velocidad de la luz en cualquier otro medio es inferior y depende del medio en el que se propaga.

Como toda onda, se caracteriza por determinadas variables y parámetros tales como amplitud, frecuencia, longitud de onda y fase. Recordemos que la amplitud de la onda está relacionada con la magnitud de los campos eléctrico y magnético y con lo que percibimos como intensidad de la onda.³ En cuanto a la frecuencia, ésta tiene una relación inversa con la longitud de onda y en la luz visible, se asocia a los distintos colores ($c = \lambda \nu$). Así, dentro de las frecuencias del visible, o sea, de aquellas frecuencias a las que el ojo humano es sensible, las mayores longitudes de onda y menores frecuencias corresponden al rojo, las menores longitudes de onda λ y mayores frecuencias ν corresponden al violeta.

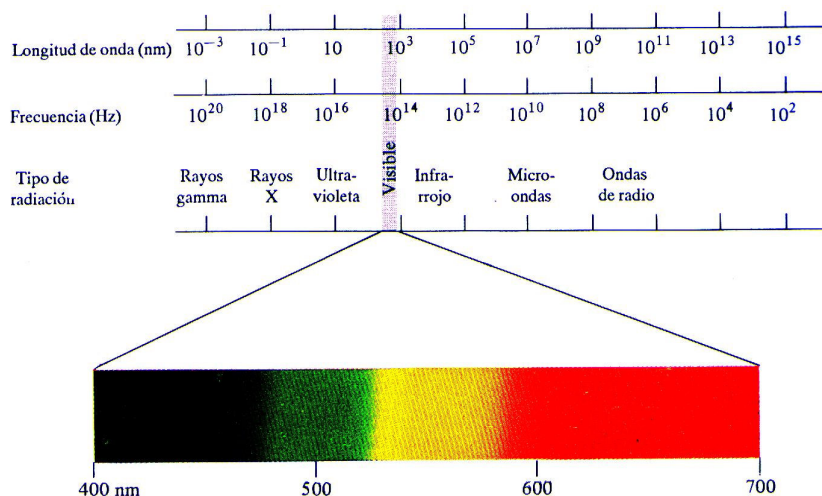
³ $A_{x,y,z}^2 = |\vec{E}|_{x,y,z}^2 + |\vec{B}|_{x,y,z}^2$



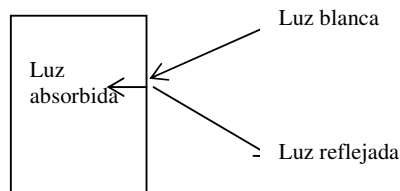
El conjunto de frecuencias (o su equivalente conjunto de λ) que el ojo humano es capaz de percibir es llamado el espectro visible y corresponde a un rango de longitudes de onda de 4300 a 6900 Å, desde el violeta hasta el rojo. El negro corresponde a la ausencia de luz visible y el blanco, al conjunto del espectro visible, tal como se demuestra al descomponer la luz blanca a través de un prisma.

Sin embargo, es posible demostrar que existe radiación electromagnética de frecuencias distintas del visible. Así, los rayos X no son interpretados por el cerebro humano al incidir en el órgano de la visión, pero manifiestan su existencia cuando revelamos una placa radiográfica.

El espectro de la luz solar, o sea, el conjunto de frecuencias luminosas que irradia el Sol, constituye un continuo de longitudes de onda λ y sus correspondientes ν . Este espectro se separa arbitrariamente en regiones de acuerdo a sus principales características o usos, regiones que no tienen límites definidos ni inferior ni superior. Estas regiones se superponen, denominándose las regiones principales, en orden de ν creciente, ondas de radio, microondas, IR, visible, UV, rayos X y rayos γ .



Cuando la luz del sol incide en un objeto cualquiera, la región del visible puede reflejarse totalmente, en cuyo caso vemos el espectro reflejado como un color blanco o absorberse totalmente, en cuyo caso no vemos luz reflejada y decimos que el objeto es negro, o bien absorber un amplio conjunto de longitudes de onda y reflejar el resto de las longitudes de onda del visible. Así, un objeto “verde” refleja un cierto conjunto de frecuencias al que llamamos “verde” y absorbió el resto de las frecuencias en la zona del visible.



La característica de los espectros, tanto de la luz reflejada como absorbida, por parte de las sustancias compuestas que existen en la naturaleza, es que ellos son continuos. Es decir, abarcan al menos rangos de frecuencia dentro de los cuales todas las frecuencias están presentes; así como la luz radiada por el sol abarca todas las frecuencias en un continuo.

Los espectros atómicos, espectros de líneas, o documentos de identidad de los elementos.

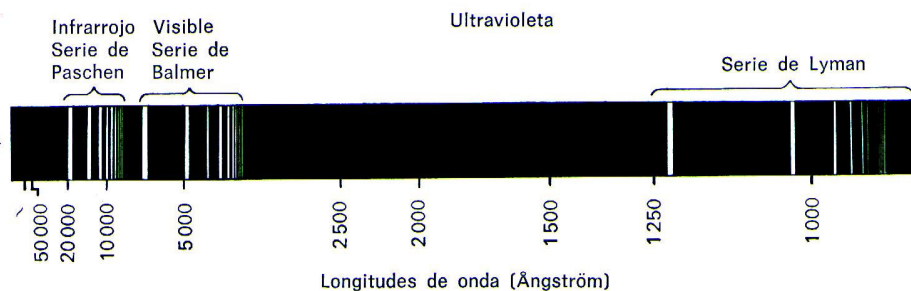
A diferencia de las sustancias compuestas, cuando una sustancia elemental en estado gaseoso y dissociado, es decir, en forma de átomos aislados, es irradiada por la luz que contiene todas las frecuencias, tanto sea del visible como de otras regiones del espectro, los átomos absorben sólo ciertas y determinadas frecuencias de la luz, propias y características de cada elemento. Desde el siglo XIX, ya era conocido este hecho: suministrando energía en forma de calor o descargas eléctricas a los metales vaporizados o a los gases inertes, sus átomos emitían luz característica que al ser analizada en sus longitudes de onda haciéndolos pasar a través de un prisma o red de difracción, separaban sus longitudes de onda en forma de líneas espectrales aisladas.

El conjunto de frecuencias emitidas por un tipo de átomo es el mismo conjunto de frecuencias que ese elemento puede absorber y constituye un espectro de líneas de emisión o de absorción, por oposición a los espectros continuos de la luz solar o a los espectros de bandas, continuos dentro de ciertos rangos, de las sustancias compuestas. Debe interpretarse como línea del espectro a cada valor individual de frecuencia absorbida, pudiendo informarse, para una sustancia elemental y en forma de átomos aislados, un espectro de líneas como un listado, relativamente pequeño, de frecuencias.

De esta manera sencilla, analizando simplemente las frecuencias de la luz absorbida por los átomos de un elemento, habían sido establecidos los espectros de absorción (espectros de líneas) de varios elementos.

El espectro de emisión del hidrógeno, por ejemplo, comprende las series de Lyman, Balmer, Paschen, etc. Estas series son subconjuntos de frecuencias del espectro que se agrupan en diferentes regiones.

No es la intensidad de la absorción sino la calidad la que se establece: no cuánta luz se absorbe sino de qué frecuencia.

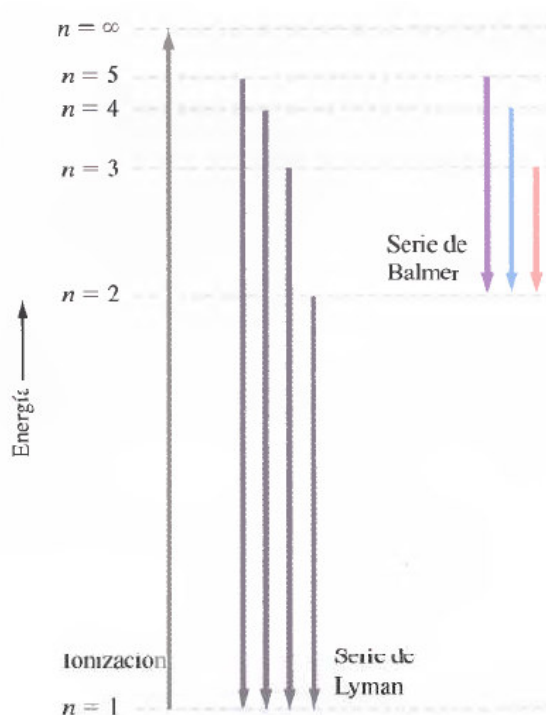




A partir de estos datos es posible plantear una ecuación experimental general que permite, asignándole valores de números naturales a sus parámetros n_1 y n_2 y siendo $n_1 < n_2$, expresar cada una de estas líneas como:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Donde R es la llamada constante de Rydberg y tiene un valor de 109677 cm^{-1} . Para una serie particular, n_1 permanece constante y n_2 varía de una línea a otra. Así, por ejemplo, para $n_1=1$ y variando n_2 se encuentran los valores de la llamada serie de Lyman (ultravioleta), si $n_1=2$, se obtiene la serie de Balmer (visible), si $n_1=3$, resulta la serie de Paschen (infrarrojo).



Diagramas de niveles de energía para el átomo de H. Química General. Petrucci. 2003.

Esta ecuación no tiene mayor implicancia que ser una expresión analítica general de las longitudes de onda absorbidas por el hidrógeno, obtenidas a partir de un conjunto de datos experimentales.

La ecuación de Rydberg no explica el fenómeno: no nos dice por qué el hidrógeno absorbe tales frecuencias y no otras, por qué los átomos aislados de hidrógeno absorben frecuencias definidas y no rangos continuos de frecuencias ni menos aún, qué papel juega la aparición de los parámetros – aquí llamados n y m – que necesariamente deben ser números naturales.

La ecuación de Rydberg, amén de ser un “espectro portátil del hidrógeno”, nos señala la aparición de ciertos números que rigen el comportamiento del átomo de hidrógeno por una razón desconocida. Todas estas preguntas son ampliamente merecedoras de una explicación y esa explicación veremos cómo se relaciona con la estructura del átomo de hidrógeno, a partir de la aplicación que hizo Bohr en 1913 de la reciente teoría de los cuantos.



La Teoría Cuántica o la Revolución de la Física se pone en marcha.

Cuando Max Planck (1900) expuso sus resultados ante la comunidad científica alemana de principios del siglo XX, no lo hizo sin expresar sus reparos personales a la aceptación lisa y llana de sus propias conclusiones. En una demostración tal vez inigualada de respeto a la ciencia y su metodología, comunicó los resultados de sus estudios acerca de la energía de la luz irradiada o absorbida por un cuerpo a pesar de que, como manifestara él mismo no estaba convencido de la certeza de sus conclusiones.

La expresión general de su teoría de los cuantos se reduce a la simple ecuación:

$$E = h \cdot \nu$$

donde h , llamada constante de Planck, tiene el valor universal de $6,6252 \cdot 10^{-27}$ erg seg

E es la energía de “un cuanto” de la onda irradiada o absorbida y ν la frecuencia de la onda.

Planck interpreta que una onda que transporta energía, la traslada en forma de paquetes o cuantos, dependiendo el cuanto de energía de la frecuencia de la onda únicamente, no así de su amplitud, por ejemplo. Una onda de cierta frecuencia ν podrá transportar un mínimo de energía que es el cuanto ($h\nu$) o una cantidad de energía superior que siempre será un múltiplo entero del cuanto ($n h\nu$, donde n es un entero). Se suele expresar que la energía está “cuantizada”.

Veamos qué implicancias tiene este postulado. Consideremos que en la mecánica Newtoniana (que a partir de ahora llamamos “clásica”), la energía tiene de por sí un carácter continuo. Pensemos que si un cuerpo cae a lo largo de una trayectoria cualquiera, su energía potencial ($m g h$) va variando en forma continua, como es continua la variable h ; en tanto, su energía cinética ($1/2 m u^2$) va variando según varía su velocidad v , también en forma continua. La ecuación de Planck, en cambio, nos señala que la onda en cuestión no puede transportar un valor cualquiera de energía, sino sólo aquellos valores que son múltiplos enteros del cuanto $h\nu$. La energía que puede portar esta onda es discontinua; existen valores permitidos ($n h\nu$ para n entero natural) y valores prohibidos (para n no naturales).

Se puede interpretar a la energía cuantizada como poseedora de una propiedad. -la discrecionalidad- que hasta ese momento era adjudicable sólo a las partículas. Así, la materia la hemos considerado según las épocas, o bien formada por unidades llamadas átomos o bien por unidades menores que el átomo (las partículas subatómicas), pero nunca la hemos considerado indefinidamente divisible.

EL EFECTO FOTOELÉCTRICO

Ya en 1888, Heinrich Hertz descubrió que cuando la luz choca con la superficie de ciertos metales, se emiten electrones. Sin embargo no fue hasta 1905 que Albert Einstein demostró que: la emisión de electrones sólo ocurre cuando la frecuencia de la luz incidente excede un valor umbral determinado (ν_0), el número de electrones emitido depende de la intensidad de la radiación incidente, pero las energías cinéticas de los electrones

emitidos ($\frac{1}{2} m u^2 = e V_s$, donde m , u y e

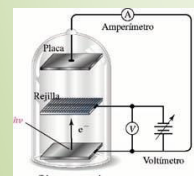
son la masa, velocidad y carga del electrón y V_s es el potencial de frenado) dependen de la frecuencia de la luz incidente.

Estos hechos fueron explicados mediante el modelo corpuscular: un fotón de energía $h\nu$ golpea a un electrón que absorbe la energía del fotón. Si esa energía es mayor que la de unión del electrón a la superficie (función trabajo, eV_0), se libera un fotoelectrón. Así, la luz de menor frecuencia producida por el efecto fotoeléctrico es la frecuencia umbral y si la energía es mayor a la función trabajo se manifiesta como energía cinética del electrón emitido.

De acuerdo a la ley de conservación de la energía: $E_{\text{fotón}} = E_k + E_{\text{unión}}$; entonces

$$h\nu = \frac{1}{2} m u^2 + e V_0$$

A raíz de esta experiencia se pudo calcular el valor propuesto por Planck de h y corroborar su valor.





La materia tiene el carácter de ser discreta: una porción de materia siempre está formada por un número entero de átomos -o de partículas subatómicas.

A partir de Planck, una cantidad cualquiera de energía representa un número entero de cuantos, y esa propiedad hace que la energía sea también discreta.

El valor de la constante de Planck es, no obstante, extremadamente pequeño. Por tanto, aún a una onda de alta ν , le corresponderá un valor pequeñísimo del cuanto de energía. Una cantidad apreciable macroscópicamente de energía representa un número enorme de cuantos y por ende, para cantidades macroscópicas de energía, es indiscernible la discrecionalidad. Así como para cualquier cantidad considerable de materia es inapreciable si contiene o no un número entero de átomos, la discrecionalidad en la energía sólo será notoria cuando tratemos con sistemas extremadamente pequeños.

Es justamente en el micromundo de los átomos que la cuantización de la energía tiene un significado relevante.

El modelo de Bohr: La cuantización de los estados electrónicos en el átomo de hidrógeno.

El modelo atómico de Niels Bohr (físico danés, su modelo data de 1913) es el primer modelo del átomo que considera la cuantización de los estados del electrón. Tanto este modelo, como los que le siguieron, analizan la estructura del átomo desde el punto de vista excluyente de los estados posibles para el electrón y prescinden de emitir juicios acerca del núcleo. El núcleo, como conjunto de protones y neutrones, se acepta que existe como tal sin intentar interpretar por qué las partículas nucleares forman un conjunto estable o relativamente estable según el caso. El estudio del núcleo se reservará al campo de la Física nuclear. Se acepta, entonces, que un núcleo es estable y está “quieto” y los electrones de un átomo se mueven en forma relativa a este núcleo. El movimiento del núcleo representa la traslación del átomo, tema que cae fuera del campo del estudio de su estructura interna.

El modelo atómico de Bohr se remite exclusivamente al elemento hidrógeno y el mismo criterio va a seguir siendo adoptado en lo sucesivo. La razón es simple: los átomos con un núcleo y más de un electrón presentan complejidades y aún más, indeterminaciones matemáticas insalvables. Es por ello que sólo se modelarán con rigor los átomos e iones “hidrogenoides”: H, He^+ , Li^{2+} .

Los postulados de Bohr se resumen como sigue:

1. El electrón del hidrógeno se mueve en relación al núcleo describiendo órbitas circulares permitidas en las cuales no irradia energía.
2. Son permitidas aquellas órbitas en las cuales el momento angular adquiere los valores cuantizados: $m \text{ u } 2\pi r = n h$ (donde n es un número natural)
3. A cada órbita permitida le corresponde un estado estacionario de energía, llamado nivel de energía del electrón en el átomo (E_n)
4. La energía liberada al caer el electrón de una órbita de mayor nivel de energía (j) a otra de menor nivel de energía (k) se emite en forma de una onda electromagnética cuya frecuencia está dada por la relación $E_j - E_k = h\nu$

Analizamos estos postulados:

Si el electrón se mueve en relación al núcleo con una trayectoria circular, la teoría clásica indica que la atracción electrón-núcleo haría caer paulatinamente al electrón hacia el núcleo, en un movimiento de espiral durante el cual irradiaría energía. El primer postulado de Bohr abandona de lleno la



electrodinámica clásica, imaginando un comportamiento del mundo de las partículas subatómicas regido por leyes diferentes de las leyes de la mecánica clásica, que describen comportamientos de cuerpos macroscópicos.

No obstante, Bohr plantea que el electrón mantiene su distancia al núcleo constante en una órbita merced al equilibrio de la fuerza centrípeta de atracción de cargas opuestas entre electrones y núcleo con la fuerza centrífuga causada por el movimiento de la masa electrónica.

Para expresar ambas, recurre a la mecánica y electricidad clásicas:

$$\left| -\frac{e^2}{r^2} \right| = \left| m \frac{u^2}{r} \right|$$

donde +e es la carga del núcleo de H, igual y opuesta a la del electrón -e; r es el radio constante de la órbita circular, m la masa del electrón y u su velocidad lineal.

Nótese que el modelo considera que el electrón está afectado únicamente por fuerzas eléctricas y mecánicas; no se consideran fuerzas gravitacionales ni fuerzas de naturaleza nuclear. En realidad, aunque actúen, son ambas de magnitud despreciable frente a las eléctricas y mecánicas en el rango de distancias electrón-núcleo que consideramos.

El segundo postulado de Bohr establece una imposición cuanto menos, sorprendente: la cuantización del momento angular del electrón.

Son permitidas aquellas órbitas que corresponden a la relación:

$$I \cdot \omega = n \cdot \frac{h}{2\pi} \text{ donde } I \text{ es el momento de inercia, } \omega \text{ es la velocidad angular y } n \text{ es un número entero.}$$

Este postulado es una hipótesis arbitraria, impone la cuantización al movimiento del electrón del hidrógeno.

$$\text{Como } I = m \cdot r^2 \text{ y } \omega = \frac{u}{r}$$

$$\text{surge: } 2 \cdot m \cdot \pi \cdot u \cdot r = n \cdot h$$

Igualando la fuerza centrífuga de repulsión con la centrípeta de atracción, y trabajando con la última expresión se obtienen los radios permitidos para el movimiento circular del electrón, en base a parámetros del átomo del hidrógeno.

$$r_n = \frac{h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot Z \cdot e^2} \cdot n^2 \text{ donde } Z \text{ es la carga del núcleo, y se incluye debido a que este modelo comprende los iones hidrogenoides.}$$

El único electrón del átomo de hidrógeno podrá adquirir cualquier órbita circular que corresponda así a los valores discretos dados por esta ecuación, pero tendrá prohibidas las órbitas de radios diferentes. El número natural n cuantiza los orbitales del electrón del H y es el llamado “número cuántico n”.

Según el tercer postulado, para cada órbita permitida hay un radio propio r_n y un nivel de energía estacionario.

Calcularemos E_n : el electrón del H posee energía cinética ($\frac{1}{2} m u^2$) y energía potencial eléctrica

($-z \frac{e^2}{r}$) de donde resulta el valor de su energía E:

$$E = \frac{1}{2} m \cdot u^2 - z \cdot \frac{e^2}{r}$$



Reemplazando

$m \cdot u^2 = z \cdot \frac{e^2}{r}$, generalizando la energía potencial eléctrica para átomos hidrogenoides de carga nuclear z e

$$E = -\frac{1}{2} z \cdot \frac{e^2}{r}$$

y aplicando el valor de r permitido, según el segundo postulado, será

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Siendo E_n los valores estacionarios de energía correspondientes a las órbitas permitidas de radios r_n . Los valores discretos de energía dependen exclusivamente del número cuántico n en un átomo hidrogenoide ya que los demás factores son constantes de valores conocidos propios del electrón y del núcleo. Por lo tanto, el modelo de Bohr permite calcular con exactitud los pares de valores r_n , E_n de los estados cuantizados del electrón. Se dice que el valor n cuantiza la energía del electrón del hidrógeno. Nótese que a medida que n crece, r crece y E se hace menos negativa, creciendo también.

Podemos interpretar que un electrón que se alejó a distancia infinita del núcleo ($n \rightarrow \infty$) ya no pertenece al átomo porque ya no es afectado por su campo eléctrico; en tal situación resulta, que para un radio infinito su energía es nula. Cualquier distancia finita electrón-núcleo, genera un estado de energía negativa para el electrón. Ello se denomina “condición de electrón ligado”: todo electrón ligado a un núcleo se encuentra en un estado más estable -por ende, de menor energía- que el no enlazado, de $E_\infty=0$.

El estado de menor energía del electrón del H corresponde a $n=1$; se denomina “estado fundamental del H”. El electrón se encontrará en su estado fundamental a menos que reciba externamente una cantidad de energía que le permita “saltar” a un “estado excitado”. El radio de la órbita del electrón en estado fundamental se calcula como $r_1=0,5292 \text{ \AA}$ y la energía del estado fundamental como $E_1=-13,6 \text{ eV}$, la energía del electrón de hidrógeno en el cero absoluto.

Veamos, según el cuarto postulado, qué ocurre cuando el electrón, que llegó a un estado excitado j , regresa a un estado de menor energía k :

$$E_j - E_k = h \nu$$

Esta energía la emitirá en forma de luz de frecuencia ν .

Reemplazando según:

$$E_j - E_k = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4 z^2}{h^2} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{j^2} \right)$$

Teniendo en cuenta y la relación clásica, se puede escribir:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m \cdot e^2 z^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{j^2} \right) \quad [6]$$

donde j y k son dos números naturales.

Comparando esta ecuación con la ecuación experimental de Rydberg,



$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

se encuentra una similitud formal, si se considera que podrá ser

$$R = \frac{2\pi^2 m e^2 z^4}{h^3 c}$$

Este cálculo analítico de R coincide con el valor experimental. También coinciden los valores $1/\lambda$ con los resultados experimentales de las líneas del espectro del hidrógeno, con lo que se puede deducir que una línea del espectro del hidrógeno corresponde a la emisión de un cuanto de energía cuando el electrón del hidrógeno salta desde un dado estado estacionario j hasta otro dado estacionario k . He aquí la razón por la cual los postulados de Bohr, violatorios de la Física clásica, fueron aceptados en su momento: sus consecuencias permitieron explicar la discontinuidad del espectro del átomo de hidrógeno y calcular analíticamente sus líneas con gran exactitud.

Una base fundamental no cambiará hasta hoy a partir del modelo de Bohr: nunca más se utilizó la física clásica para intentar explicar la estructura de los átomos. Quedó, en la comunidad científica, la firme convicción de que los principios que rigen el comportamiento de los electrones en los átomos deben ser considerados a la luz del nuevo paradigma.

Los dos principios que fundamentan un nuevo paradigma

El modelo atómico de Bohr fue el primer modelo atómico expresado desde un punto de vista cuantitativo. Tuvo éxito en la resolución de la estructura electrónica del hidrógeno, no así respecto a los restantes elementos. Sin embargo, su aceptación duró pocos años, ya que dos principios habían sido enunciados y aceptados, hacia 1930. Estos principios harían cambiar radicalmente el punto de vista desde el que se había modelado la estructura atómica. Son ellos el principio de incertidumbre (Werner Heisenberg, 1927) y el principio de dualidad onda-partícula (Louis de Broglie, 1923).

El principio de incertidumbre o las limitaciones del conocimiento

La enunciación simplificada del principio de incertidumbre se expresa matemáticamente por la relación:

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

donde p : momento lineal, x : posición, h : constante de Planck y Δ representa la incertidumbre en la medición de la variable correspondiente.

La interpretación inmediata sugiere que, para una partícula que se mueve con impulso p en un instante dado, ocupando en ese instante la posición x , no podrá mejorarse el conocimiento de una variable (p o x) hasta anular la incertidumbre, porque cuanto más disminuye el error asociado al valor de esa variable, más aumentamos el error asociado al valor de la otra variable, dentro de la vinculación en la que h es limitante.

El principio es válido para otros pares de variables del movimiento del electrón indispensables para describir cuantitativamente su estado. El principio de incertidumbre plantea teóricamente la imposibilidad del conocimiento exacto y simultáneo de todas las variables de estado de una partícula como el electrón. Nótese que el valor limitante h es muy pequeño como para que deba ser considerado cuando se miden variables de movimiento de los cuerpos macroscópicos, ya que cualquier error sistemático o aleatorio en las medidas de x y de p , hacen que el producto de estos



errores supere h en muchos órdenes de magnitud. Este principio, entonces, deberá considerarse cuando se trate de variables de valores tan pequeños que el producto de sus incertidumbres asociadas sea limitado por h , es decir, en el campo de las partículas subatómicas como el electrón.

A la luz de este principio, los cálculos “exactos” de Bohr deberán revisarse en sus fundamentos. En adelante, veremos cómo la idea de probabilidad estará asociada al movimiento del electrón; con la incertidumbre que el concepto de probabilidad conlleva.

El propio acto de medición modifica la variable que se mide, la información es perturbada y el conocimiento humano es de por sí, imperfecto.

El principio de dualidad onda-partícula

La naturaleza de la luz fue discutida durante largo tiempo. La batalla del siglo XIX fue ganada por quienes atribuyeran a la luz naturaleza ondulatoria. La aplicación de la teoría de las ondas permitió explicar fenómenos tales como interferencia, difracción y polarización de la luz. Sin embargo, en 1905, Einstein ya sugirió que “también” podía asignarse a la radiación electromagnética un carácter de flujo de partículas, llamadas fotones. Un fotón transporta un solo cuanto de energía y un haz de luz puede considerarse un haz de fotones.

La física del siglo XX ha aceptado la dualidad de la naturaleza de la luz, procediendo a tratar cada problema según resulte más conveniente, usando la teoría ondulatoria o la teoría corpuscular.

Así como la luz puede mostrar propiedades de onda (tal como λ) y de partículas (tal como impulso lineal), Louis de Broglie sugirió que esa naturaleza dual era aplicable a las partículas. Una partícula, como el electrón, de impulso p , podría considerarse asociada a una onda de longitud λ y recibir el consecuente tratamiento ondulatorio, calculándose λ por la relación de de Broglie como:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot u}$$

Los fenómenos ondulatorios atribuidos así a los electrones se vieron corroborados cuando, en 1927, se logró comprobar la difracción de los electrones, empleando como red de difracción un cristal metálico. Más adelante se pudieron demostrar propiedades ondulatorias en otras partículas materiales, tales como núcleos y neutrones. Es atribuible así a la materia en general una naturaleza dual onda-partícula, o mejor, debemos aceptar que la materia es capaz de mostrar ante nuestra percepción y razonamiento humanos, propiedades que se encuadran algunas en la teoría de las ondas. Las dos teorías, lejos de contradecirse, se complementan.

A partir del principio de de Broglie quedó aceptado por los físicos el tratamiento ondulatorio de los electrones como una posibilidad más de describir su comportamiento. Tratar a la materia como partícula es más útil en el macromundo que nos rodea, y tratarla como onda es útil en el micromundo de los electrones.

La mecánica cuántica ondulatoria o de modelización de la estructura atómica según un nuevo paradigma.

Así como la Mecánica Clásica se desarrolla a partir de las leyes de Newton, la nueva mecánica ondulatoria se desarrolla a partir de postulados.

Es de nuestro interés particular el segundo postulado, que expresa:

Dada una función “ u ”, si se le aplica un operador hermitiano “ \hat{A} ” y da por resultado un número “ a ” que multiplica a la función “ u ”, entonces “ u ” es una autofunción y “ a ”, un autovalor



$$\hat{A}u = a \cdot u$$

ecuación de autovalores

En este caso, el operador hermitiano es un operador que se aplica a una función y que puede ser expresado en forma matricial o diferencial.

Autofunción: en el lenguaje de la mecánica ondulatoria expresa una función que sirve para describir el estado de un sistema.

Autovalor: en el lenguaje de la mecánica ondulatoria expresa un valor que es propio del estado del sistema.

Así, el segundo postulado de la mecánica ondulatoria nos indica qué relación debe establecerse para probar que una función “u” sirve para describir el sistema y qué valor “a” es propio del estado del sistema. La relación planteada no nos dice cómo obtener la función u ni el valor a.

Cuando el operador (\hat{A}) es el Hamiltoniano (H)⁴, la ecuación de autovalores da la energía del sistema (E). Como función que describe al estado del sistema, se elige una función de onda Ψ , de manera tal que:

$$H.\psi = E.\psi$$

el Hamiltoniano es entonces el operador que aplicado a la función de onda expresa la energía total del sistema.

En mecánica cuántica el Hamiltoniano toma la forma de:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \text{ para el sistema del átomo de H.}$$

La ecuación de Schrödinger resulta así la ecuación de autovalores de energía para el electrón ligado a un núcleo⁵. Las funciones de onda que satisfacen la ecuación serán las autofunciones $\Psi(x,y,z,t)$. Resolver la ecuación representará hallar las $\Psi(x,y,z,t)$ y los autovalores E.

Será posible hallar más de un conjunto Ψ , E que representen una solución matemática de la ecuación de Schrödinger. No nos dice la misma, en cambio, cómo hallar las soluciones ya que se trata de una

UN POCO DE MATEMÁTICA

Siendo:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

de modo que:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \Psi = E \Psi$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{r} \Psi = E \Psi$$

Siendo U la energía potencial del sistema
($U = -e^2/r$)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi = (E - U) \Psi$$

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

⁴ En la mecánica clásica, se denomina Hamiltoniano H a la función que describe la energía de un sistema.

⁵ Si $E < 0$ entonces hablamos de electrón ligado al núcleo.



ecuación diferencial de segundo grado. En la práctica, se propondrán funciones de onda $\Psi(x,y,z,t)$ y se probará si representan soluciones a la ecuación de Schrödinger.

Las funciones de onda materiales Ψ matemáticamente representan la amplitud de una onda; ese valor de la amplitud de onda que responde a cada posición en cada momento de una partícula –el electrón– no posee ningún significado real y por ello no es factible de ser medida a través de ningún fundamento teórico. No debemos interpretar que el electrón sea una onda ni tampoco que se mueva oscilatoriamente provocando la aparición de una onda. Se le asocia al electrón una onda según el principio de dualidad de de Broglie, cuya función descriptiva $\Psi(x,y,z,t)$ debe responder a la ecuación de Schrödinger, función a la que será necesario condicionar para obtener a partir de ella una interpretación física útil.

La función de onda Ψ

Las ondas que no propagan energía son las llamadas ondas estacionarias, por tanto Ψ deberá corresponder a una onda estacionaria. Para la descripción del estado estacionario del electrón en el átomo, no es necesario considerar la dependencia del tiempo, que sólo interesa cuando el electrón salta de un estado (Ψ_j, E_j) a otro estado (Ψ_k, E_k). Por tanto, en lugar de considerar $\Psi(x,y,z,t)$ se considerará $\Psi(x,y,z)$ estacionaria.

Dentro de las soluciones matemáticas Ψ, E de la ecuación de Schrödinger, deberemos elegir las soluciones que tengan sentido físico para una onda estacionaria asociada al electrón. Por ello, debemos establecer condiciones de límite (o de contorno) que además deben cumplir las funciones de onda que son soluciones a esta ecuación.

Así, elegiremos funciones continuas, finitas y uniformes. También vamos a elegir funciones asintóticas con la distancia al núcleo, ya que la onda deberá anularse a distancia infinita del núcleo. Esto debe ser así para que la onda describa un estado del electrón ligado –cuando se aleje infinitamente del núcleo, ya no pertenece al átomo, por tanto, la amplitud de su onda asociada al estado ligado debe anularse.

La interpretación física de la amplitud de la onda en un punto del espacio se da a través de la función

$$\Psi^2(x,y,z) d\tau$$

o bien, en su forma más general,

$$\Psi(x,y,z) \cdot \Psi^*(x,y,z) d\tau$$

para el caso de una función Ψ compleja.

Max Born interpreta que el cuadrado de la amplitud de la onda asociada al electrón en un punto del espacio representa la probabilidad de que el electrón se encuentre en ese punto.

En forma general:

$$\Psi(x,y,z) \cdot \Psi^*(x,y,z) d\tau = P(x,y,z) \text{ donde } d\tau = dx, dy, dz$$

Si aceptamos esta interpretación, siendo $P(x,y,z)$ un valor $0 \leq P(x,y,z) \leq 1$, será $P=1$ (certeza) cuando el espacio considerado sea un volumen infinito, ya que el electrón en algún punto del espacio está. Por lo tanto, deberá cumplirse que:

Si hemos propuesto una función Ψ para describir el estado del electrón con una energía E , y esa

$$\int_0^\infty \Psi(x,y,z) \cdot \Psi^*(x,y,z) \cdot d\tau = 1$$

función es solución de la ecuación de Schrödinger, se puede comprobar que cualquier múltiplo de esa función $N \cdot \Psi$ es también solución de la ecuación de Schrödinger.



Por lo tanto, debemos elegir el múltiplo adecuado $N \cdot \Psi$ dentro de toda esa familia de funciones, que responde a la integral planteada para que $\Psi^2(x,y,z)$ tenga el significado de la probabilidad de encontrar al electrón en ese punto.

Así

$$\int_0^{\infty} N \psi \cdot N \psi^* \cdot d\tau = 1$$

Esta es la llamada “condición de normalización” que permite hallar N y utilizar luego como función de onda $N\Psi$, tal que

$$N^2 \Psi(x,y,z) \cdot \Psi^*(x,y,z)$$

tenga sentido físico. Nótese que, aún cuando Ψ sea una función compleja, $N^2 \Psi(x,y,z) \cdot \Psi^*(x,y,z)$ debe ser un valor real porque no tiene sentido hablar de probabilidades imaginarias.

En resumen, dada la ecuación de Schrödinger, se proponen autofunciones $\Psi(x,y,z)$ que representan la solución matemática de la ecuación, y se eligen dentro de ellas las que cumplan con las condiciones de límite, para encontrar el conjunto de las autofunciones y autovalores Ψ_i , E_i que representen los distintos estados estacionarios posibles para el electrón del átomo de hidrógeno.

Los orbitales atómicos no son órbitas

La condición de normalización nos dice que para un estado del electrón descrito por ψ_i y con una energía E_i , existe la certeza de que el electrón del Hidrógeno se encuentra en algún punto del espacio; no nos dice entonces nada acerca de su posición en un instante dado. Si no podemos conocer sus posiciones en el tiempo, tampoco sabemos nada respecto de cómo el electrón se mueve en un cierto estado. Al menos es conveniente acotar el espacio donde la probabilidad de encontrar al electrón sea elevada: para ello basta con trabajar con la función de onda normalizada ψ_i e integrar la probabilidad $\psi_i \cdot \psi_i^*$ hasta un valor elevado, por ejemplo, 0,95 o 0,99. La región del espacio determinada por la integral representará entonces un volumen donde la probabilidad de encontrar al electrón en este estado sea máxima (95% o 99%, respectivamente).

Esta región del espacio se denomina “orbital atómico” para un estado ψ_i , E_i .

Imaginemos que podemos fotografiar al electrón durante un cierto lapso y que superpongamos las fotografías de sus posiciones. La distribución de los puntos corresponderá a la distribución de probabilidades. En ese mapa de probabilidades encontramos regiones más densamente pobladas de puntos, que se van haciendo más difusas en la medida que nos alejamos de ellas. No existen límites precisos; elegimos arbitrariamente una superficie que respete la simetría de la distribución y que delimite en su interior un 95 – 99 % de los puntos. A ese volumen así arbitrariamente delimitado lo llamamos orbital.

Dado que en el orbital la probabilidad de encontrar al electrón es máxima, y que esta región corresponderá a una distribución de probabilidades de hallar esta carga negativa, se suele hablar de una nueva carga negativa de densidad variable; más densa en las zonas en que mayor probabilidad acumule. Dentro de un orbital, no hablamos de un camino para el electrón, ya que lo desconocemos absolutamente. Este concepto resulta respetuoso del principio de incertidumbre, por contraposición con las órbitas circulares de radio conocido según Bohr.

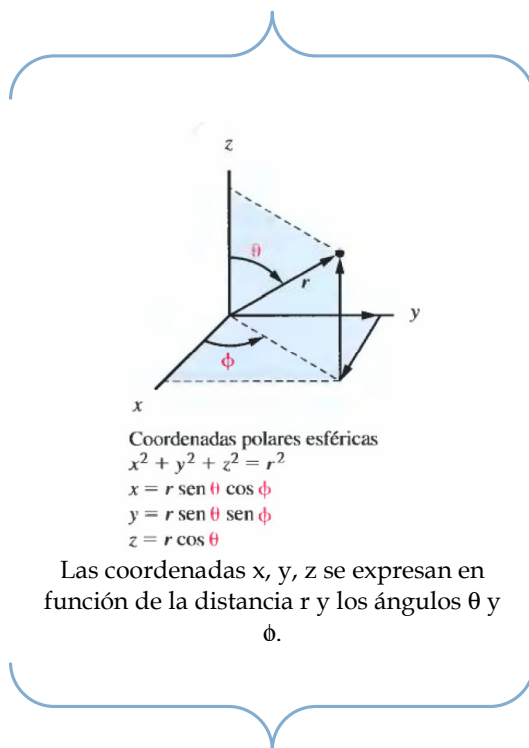


Los números cuánticos

Para proponer una función $\Psi(x,y,z)$ y probar si ésta es solución de la ecuación de Schrödinger, es conveniente hacer la transformación de las coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas, proponiendo una función $\Psi(r,\theta,z)$. A su vez, conviene que esta función de tres variables pueda ser expresada como producto de tres funciones de una sola variable $R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$.

Trabajando con estas funciones en la ecuación de Schrodinger, se realizan las modificaciones algebraicas por el cambio de coordenadas y luego se procede a separar variables, con el objeto de obtener soluciones separadamente para las formas matemáticas y parámetros de las funciones de una variable de $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$.

Finalmente, sólo restará multiplicar las tres funciones para obtener $\Psi(r, \theta, \phi)$. Durante la labor algebraica de separación de variables, se encuentran ecuaciones como la que sigue:



$$\frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \lambda \cdot \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2}$$

donde el primer miembro es una función sólo de θ y el segundo miembro, una función sólo de ϕ . Para que la igualdad a la que hemos llegado se cumpla para cualquier par de valores θ, ϕ , es necesario que ambos miembros sean constantes. Llamemos a esta constante m^2 y apliquémonos a resolver el segundo miembro, que es el más sencillo:

$$m^2 = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \quad (8)$$

La función Φ deberá tener una forma tal que su segunda derivada tenga la misma forma que la primitiva. Las funciones $\sin \phi$, $\cos \phi$ o e^{ϕ} son las que reúnen estas propiedades.

Con un poco de imaginación, vemos que si se propone

$$\Phi = N \cdot e^{im\phi} \quad \text{o} \quad \Phi = N \cdot \sin(im\phi)$$

se verificará (8). Hemos llamado N al parámetro, ya que lo determinaremos normalizando separadamente la función Φ . Para respetar esa condición de límite, aunque analíticamente pudiera aceptarse un valor cualquiera. En cuanto al valor m, sabemos que es una constante.



Parte angular $Y(\theta, \phi)$	Parte radial $R_{n,\ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2)e^{-\sigma/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(d_z) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos^2 \theta$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	
$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	

$$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$$

Funciones de onda angular y radial de un átomo hidrogenoide. Química General. Petrucci. 2003

Nuevamente, volviendo al significado físico de la función de onda, para que represente una onda estacionaria es necesario que m sea entero o 0 (no hay onda Φ). Esta constante m y la restricción de sus valores, siendo m un parámetro de la función Φ , y por tanto, de Ψ , ha surgido a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger y del sentido físico de Ψ . De ninguna manera resulta un postulado en el modelo. Se dice que m es un número cuántico, ya que sus valores discretos cuantizan Ψ .

De la misma manera que surge m y su cuantización al resolver $\Phi(\phi)$, surgen otros dos números cuánticos: " n " y " l " al resolver E , $R(r)$ y $\Theta(\theta)$. Decimos que n , l y m son tres números cuánticos, ellos cuantizan las variables del sistema. Para cada conjunto permitido de valores n , l , m queda definida matemáticamente una $\Psi_{r,\theta,\phi}^{n,l,m}$ y por tanto, un estado del electrón del hidrógeno y un orbital.

Sólo cuando se aplican los conceptos de la relatividad a la mecánica ondulatoria aparece un cuarto número cuántico - " m_s " - que no cuantiza la función Ψ sino una coordenada propia, del electrón.

" n " es llamado número cuántico principal. Sólo puede adquirir valores de números naturales (1,2,3,...). " n " cuantiza la energía del electrón del H, determinando el "nivel de energía". Los autovalores de la energía son:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2}$$

Nótese que la expresión de la energía es idéntica a la obtenida por Bohr, y no puede ser de otra manera porque las diferencias de energía en los saltos de un nivel a otro $E_j - E_k$ corresponden a frecuencias del espectro del hidrógeno que tuvieron comprobación experimental.

El autovalor para $n=1$ (E_1) representa la energía del electrón del hidrógeno en estado fundamental en el cero absoluto. Toda energía correspondiente al electrón ligado al núcleo es negativa porque representa un sistema más estable que si no estuviera ligado

donde $E_\infty = 0$.



Además, se verifica que a mayor n , mayor volumen orbital.

" l " es llamado número cuántico orbital. Sólo puede adquirir valores de números naturales o cero, hasta $n-1$. " l " cuantiza el momento angular del electrón, y con ello, define la simetría del orbital. Las funciones ψ de diferente n pero igual l tienen la misma dependencia de los ángulos.

Las funciones ψ para $l=0$ se denominan funciones "s" y corresponden a orbitales de forma de esfera, cuando $l=1$ las funciones se denominan "p" y corresponden a orbitales de la forma de dos esferas tangentes en el núcleo, los orbitales p presentan una dirección que acumula el máximo de probabilidad y es llamada máximo direccional; para $l=2$ se denominan funciones "d" y para $l=3$ se denominan funciones f. Los orbitales d y f tienen simetrías más complejas y máximos direccionales. La nomenclatura s, p, d y f se remonta a los hallazgos de los espectroscopistas.

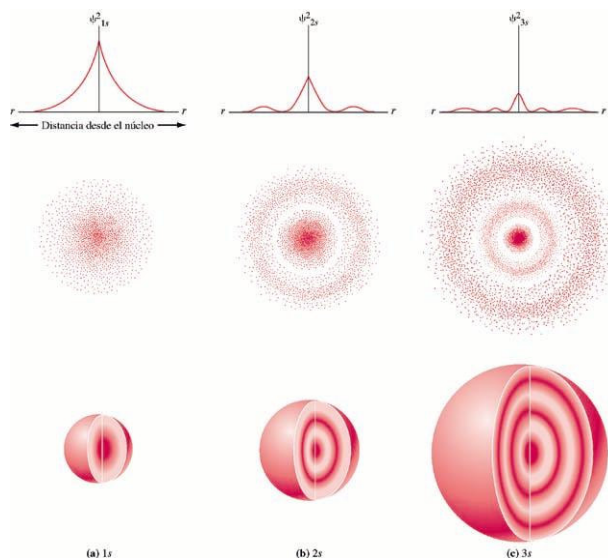
" m " se denomina número cuántico magnético. Puede adquirir valores de números enteros, inclusive cero, desde $-l$ hasta $+l$. " m " cuantiza las orientaciones del vector momento angular frente a un campo magnético, con lo cual cuantiza las orientaciones del orbital frente de un campo magnético. Así, m sólo puede valer cero cuando $l=0$ (en un orbital s) dado que una esfera no puede orientarse.

Cuando $l=1$ (orbital p) hay tres valores posibles para m : 0, ± 1 ; como se conoce que las tres orientaciones son perpendiculares entre sí, se les asigna orientaciones según los ejes cartesianos p_x , p_y , p_z . Nótese que, dados los valores posibles de m , que dependen de l , sólo hay un orbital s, tres orbitales p, 5 orbitales d y 7 orbitales f.

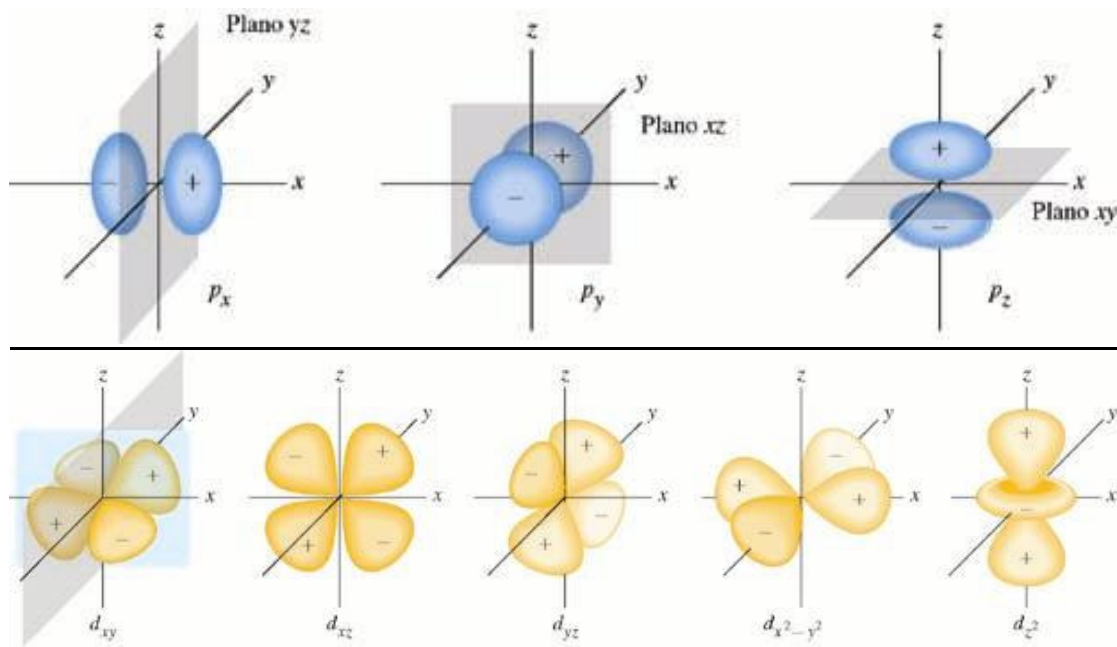
El cuarto número cuántico, m_s es propio del electrón y no del orbital y puede adquirir sólo dos valores $m_s = \pm 1/2$.

n	l	m_l	Núm. de orbitales	Designación de los orbitales atómicos
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0, 1	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0, 1	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

El único electrón del hidrógeno puede encontrarse en muchos estados, cada uno correspondiente a una $\psi^{n, l, m}$ y un $m_s = \pm 1/2$. En el hidrógeno, sólo n define la energía de los estados. Cuando expresamos que el electrón del hidrógeno se encuentra, por ejemplo, en un estado fundamental de $n=1$ $l=0$ $m=0$ y $s=\pm 1/2$, abreviadamente se expresa como $1s^\uparrow$ o $1s^\downarrow$, decimos que expresamos la configuración electrónica del hidrógeno en su estado fundamental.



Tres representaciones de la probabilidad y la densidad de carga del electrón para los orbitales 1s, 2s y 3s. Química General. Petrucci. 2003



Representación de los 3 orbitales p y los 5 orbitales d. Química General. Petrucci. 2003

Las configuraciones electrónicas de los átomos polieletrónicos

Si deseamos resolver la ecuación de Schrödinger para un átomo que ya tiene dos electrones, se presenta una situación en la que hay más variables que las ecuaciones que podemos plantear. Pensemos que las variables de posición a considerar para los electrones 1 y 2 ya son seis: $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ o $r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2$ y las energías potenciales eléctricas ya son tres a considerar: U_{1-2} , $U_{1-\text{núcleo}}$ y $U_{2-\text{núcleo}}$ y así sucesivamente. Por tanto, no es posible la resolución analítica de las configuraciones electrónicas para los átomos no hidrogenoides. El tratamiento matemático se



efectúa mediante aproximaciones sucesivas, considerando los factores que van modificando los estados posibles para los electrones, pero a partir de la consideración de que, en principio, “las funciones ϕ que se encuentran para el átomo de hidrógeno – y los orbitales correspondientes– son aptas para describir, con pequeñas modificaciones, los estados de los electrones en los átomos polieletrónicos.”

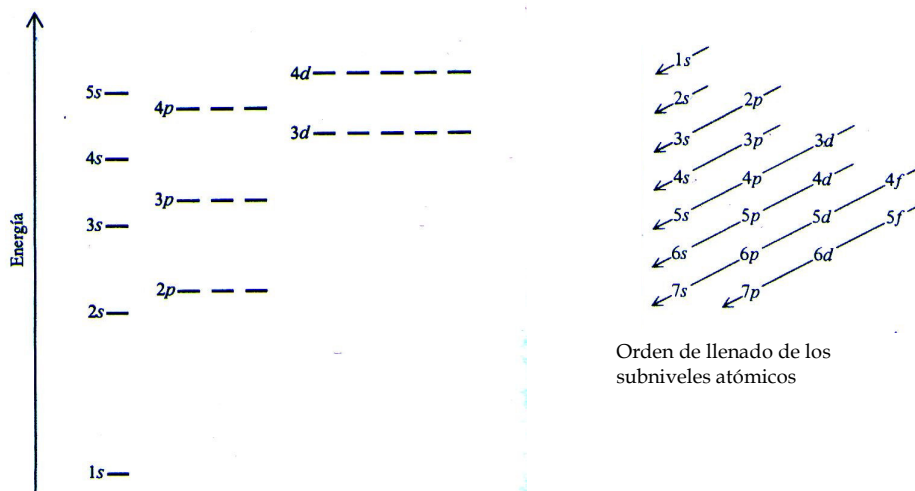
Es así como un átomo con un número de electrones z , ubicará z electrones en los orbitales descriptos para el hidrógeno. Para decidir cuáles son estos orbitales y cuántos electrones adoptan estos estados, se siguen los principios de Aufbau y de Pauli y la regla de Hund.

Aufbau quiere decir construcción o armado, refiriéndose al armado de la configuración electrónica. El principio de Aufbau nos indica que, para hallar la configuración electrónica de un átomo polieletrónico en su estado fundamental, “se deben ocupar sucesivamente los orbitales del átomo de hidrógeno según el orden de energía creciente”. Ahora bien, las modificaciones que introduce la interacción entre electrones conducen a que la energía de los estados en los átomos polieletrónicos no está cuantizada únicamente por el número cuántico n sino también por l , ($E_{n,l}$); “creciendo la energía según crece $n+l$ ”.

De esta forma, un orbital $2p$ que en el hidrógeno tiene igual energía que el $2s$, en un átomo polieletrónico $E_{2p} > E_{2s}$ y un orbital $3d$ que en el hidrógeno tiene menor energía que un $4s$, en un átomo polieletrónico se invierte $E_{4s} < E_{3d}$

El orden creciente de energía para los orbitales de los átomos polieletrónicos resulta el siguiente:

Ahora bien, ¿hasta cuántos electrones podemos ubicar en cada orbital antes de pasar al siguiente



orbital de energía inmediata superior? El principio de exclusión de Pauli pone orden cuando expresa que “en un átomo polieletrónico, no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales”. Si cada electrón en un átomo tiene una correspondencia biunívoca con un conjunto n, l, m, m_s , dado que un orbital está determinado por una función de onda que depende de n, l y m y que el cuarto número cuántico m_s sólo puede asumir dos valores ($\pm 1/2$), entonces un orbital puede contener hasta dos electrones, y estos dos, con spin opuesto.

Siguiendo estos dos principios, podemos escribir las configuraciones electrónicas en estado fundamental de los átomos de

He: $1s^{\uparrow\downarrow}$ o, abreviadamente $1s^2$,

Li: $1s^2 2s^1$

Be: $1s^2 2s^2$

B: $1s^2 2s^2 2p^1$



En el caso del boro, ya que todos los orbitales 2p tienen el mismo n y l , son equienergéticos los p_x , p_y , p_z . Se dice, en términos de este modelo, que son estados “degenerados”. Por tanto, el electrón 2p del boro puede ubicarse indistintamente en cualquier orientación magnética.

Cuando pasamos al siguiente elemento de la tabla periódica, el carbono, cuyo átomo tiene seis electrones, debemos ubicar dos de ellos en hasta tres orbitales 2p. Para resolver cómo ubicamos estos electrones se debe seguir la Regla de Hund: el estado fundamental de un átomo polielectrónico corresponde a una distribución de los electrones en el máximo número posible de orbitales degenerados y con el mismo spin, siempre que se respeten el principio de Aufbau y el de Pauli. Esta regla se basa en que, dado un cierto número de electrones que deben ubicarse en orbitales del mismo $n+l$, pero distinto m , la mínima energía se obtiene con la ocupación del máximo número de orbitales y con la alineación paralela del spin (el mismo valor de m_s en lo posible)

Así, para el carbono son las configuraciones más estables y de energía mínima:

	C	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x \uparrow$	$p_y \uparrow$
o	C	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x \downarrow$	$p_y \downarrow$
o	C	$1s^2$	$2s^2$	$2p_y \uparrow$	$p_z \uparrow$
o	C	$1s^2$	$2s^2$	$2p_y \downarrow$	$p_z \downarrow$
o	C	$1s^2$	$2s^2$	$2p_z \uparrow$	$p_z \uparrow$
o	C	$1s^2$	$2s^2$	$2p_z \downarrow$	$p_z \downarrow$

Sólo cuando se han ocupado con tres electrones de spin paralelo los tres orbitales p, el cuarto electrón se ubicará en uno de ellos con spin antiparalelo (opuesto)

Cuando un electrón se encuentra solitario en un orbital, se dice que el orbital está semilleno y que el electrón se halla desapareado. Un orbital lleno, según el principio de exclusión, con dos electrones, presenta apareamiento de los electrones.

Cuando se realizan las configuraciones electrónicas de los iones, simplemente se considera el número de electrones correspondientes al ion y éstos se ubican en los orbitales del hidrógeno siguiendo los mismos principios y reglas. Así, la configuración electrónica del H^- y del Li^+ coincide con las del helio.

Algunas configuraciones electrónicas, sobre todo las de metales que se ubican hacia el centro de la Tabla Periódica, presentan pequeñas anomalías, debido a sutilezas de las interacciones entre electrones.