

## 5. LA TEORÍA CUÁNTICA ANTIGUA

### Introducción

El intento de resolver el problema de la inestabilidad del átomo de Rutherford llevó a Niels Bohr a formular en 1913 una teoría simple de la estructura atómica, uno de cuyos mayores méritos fue que permitió explicar el espectro de la radiación electromagnética emitida por ciertos átomos. Dicha teoría fue luego perfeccionada por William Wilson, Jun Ishiwara, Planck, Arnold Sommerfeld y otros, y dio lugar a lo que hoy llamamos la Teoría Cuántica Antigua. Si bien esta teoría fue luego abandonada, cumplió en su momento un rol importante para el desarrollo de la Mecánica Cuántica moderna. Por este motivo daremos aquí una reseña de la misma. Pero antes es necesario mencionar brevemente algunos aspectos sencillos del espectro atómico.

### El espectro atómico

En contraste con el espectro continuo de la radiación térmica, la radiación electromagnética emitida por un átomo libre consiste de un conjunto discreto de longitudes de onda. Cada una de estas longitudes de onda recibe el nombre de *línea*, pues así es como aparece en las placas fotográficas obtenidas con los espectrógrafos. Cada especie atómica tiene su propio espectro, integrado por un conjunto de líneas características. Este hecho tiene gran importancia práctica, pues permite identificar los elementos presentes en una fuente de luz. Por esta razón durante el siglo XIX se dedicó mucho esfuerzo a medir con precisión los espectros de los diferentes átomos. Tales espectros son muy complicados y generalmente constan de centenares de líneas.

El más sencillo de todos los espectros es el del átomo de hidrógeno, lo que no es sorprendente puesto que se trata del átomo más simple ya que tiene un solo electrón. Por este motivo, y también por razones históricas y teóricas, presenta mucho interés.

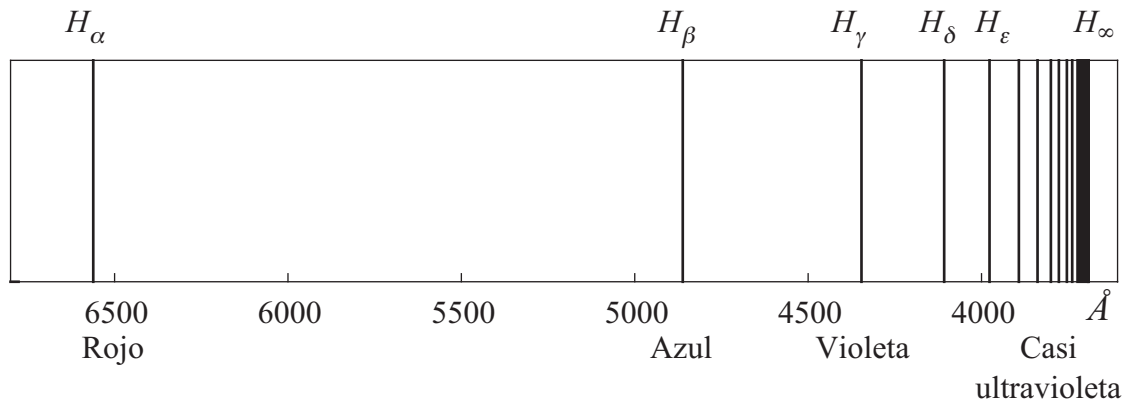


Fig. 5.1. Parte visible del espectro del hidrógeno.

En el visible (Fig. 5.1), el espectro del hidrógeno presenta una serie regular de líneas que comienza en el rojo y termina en el violeta; el espaciado entre líneas contiguas decrece paulatinamente hasta que se llega al límite de la serie, que se encuentra para 3645.6 Å. La regularidad de este espectro llevó a muchos a buscar fórmulas empíricas que representasen las longitudes de onda de las líneas. La fórmula correcta fue hallada en 1885 por Johann Jakob Balmer (un profesor de escuela secundaria) y es, expresada en términos del número de onda  $k \equiv 2\pi/\lambda$ ,

$$\frac{1}{\lambda_{2,n}} = \frac{k_{2,n}}{2\pi} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad , \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (5.1)$$

donde

$$R_H = 109677.576 \pm 0.012 \text{ cm}^{-1} \quad (5.2)$$

se denomina *constante de Rydberg* para el átomo de hidrógeno. Posteriormente, gracias al trabajo de varios espectroscopistas entre quienes tuvo un rol preponderante Johannes Rydberg (1890), se encontraron fórmulas semejantes para diferentes series, del tipo

$$\frac{k_{m,n}}{2\pi} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad , \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad , \quad n = n + 1, n + 2, n + 3, \dots \quad (5.3)$$

La *serie de Balmer* (5.1) corresponde a  $m = 2$ ; la serie correspondiente a  $m = 1$  se encuentra en el ultravioleta y se denomina *serie de Lyman*. Las correspondientes a  $m = 3, 4$  y  $5$  se encuentran en el infrarrojo y se llaman serie de *Paschen*, *Brackett* y *Pfund*, respectivamente.

Las fórmulas para las series de los átomos alcalinos (sodio, potasio, rubidio, cesio, ...) tienen la misma estructura general:

$$\frac{k_{m,n}}{2\pi} = R \left( \frac{1}{(m - a_m)^2} - \frac{1}{(n - b_m)^2} \right) \quad (5.4)$$

donde  $R$  es la constante de Rydberg para el elemento,  $m$  es el entero que identifica la serie,  $a_m$  y  $b_m$  son constantes para la serie, y  $n$  es el entero variable. El valor de  $R$  es el mismo para todos los elementos dentro de un 0.05% y aumenta levemente al aumentar el peso atómico.

Ligado con el espectro de emisión que estuvimos comentando, está el espectro de absorción, que se obtiene cuando se emplea una fuente luminosa que emite un espectro continuo y se interpone entre la fuente y el espectrógrafo un recipiente que contiene un vapor atómico. En este caso se encuentra que la placa está velada, salvo en algunas líneas que corresponden a las longitudes de onda que son absorbidas por los átomos del vapor. A cada línea del espectro de absorción le corresponde una línea del espectro de emisión. Pero la inversa no es cierta: no todas las líneas de emisión se observan en el espectro de absorción. Por ejemplo, en el espectro de absorción del hidrógeno sólo aparecen normalmente las líneas de la serie de Lyman. Pero si el gas está a una temperatura muy elevada, como ocurre en algunas estrellas, en el espectro de absorción también se ven las líneas de la serie de Balmer.

### ***Los postulados de Bohr***

Toda teoría de la estructura atómica debe explicar estas características del espectro, así como muchas otras que no hemos comentado. La gran precisión de las medidas espectroscópicas impone además severos requerimientos sobre las predicciones teóricas.

Por otra parte, el espectro del hidrógeno es completamente inexplicable en términos clásicos, del mismo modo que son inexplicables otros aspectos del átomo tales como su tamaño, la existencia del núcleo y su estabilidad, como hemos visto en el Capítulo 3. El gran mérito de Bohr reside en que reconoció la necesidad de abandonar la Física Clásica, y en consecuencia tuvo la audacia de proponer que varias leyes de la Mecánica y del Electromagnetismo no se cumplen en la escala atómica. De esta forma consiguió dar un paso de fundamental importancia, que indicó la dirección en que había que avanzar para superar el punto muerto al cual había llegado la Física Teórica.

La teoría de Bohr tiene gran sencillez matemática y concuerda cuantitativamente con los datos espectroscópicos del hidrógeno. Sin embargo, los postulados sobre los cuales se basa parecen artificiosos. Son los siguientes:

*Postulados de Bohr:*

- El electrón se mueve en una órbita circular alrededor del núcleo bajo la influencia de la atracción Coulombiana de éste, obedeciendo las leyes de la mecánica clásica.
- Dentro de las infinitas órbitas clásicas, el electrón se mueve sólo en aquellas en las que el momento angular orbital  $L$  tiene los valores  $L = n\hbar = nh/2\pi$ , donde  $n = 1, 2, 3, \dots$
- Cuando el electrón se mueve en una órbita permitida, no irradia energía electromagnética a pesar de ser acelerado constantemente y por lo tanto su energía total  $E$  permanece constante.
- Un electrón que se mueve inicialmente en una órbita de energía  $E_i$  puede cambiar discontinuamente su movimiento y pasar a moverse en otra órbita de energía  $E_f$ ; cuando esto ocurre se emite un fotón cuya frecuencia es  $\nu = (E_i - E_f)/h$ .

Se debe notar la diferencia entre la cuantificación de Bohr del momento angular y la cuantificación de Planck, que se refiere a la energía total de una partícula (por ejemplo un electrón que realiza oscilaciones armónicas simples). Veremos que la cuantificación del momento angular implica también la cuantificación de la energía total, pero de una forma diferente a la de Planck. El tercer postulado resuelve *manu militari* el problema de la estabilidad debido a la radiación del electrón acelerado, mediante el simple expediente de postular que esta característica de la teoría clásica *no vale* para el electrón cuando se mueve en una órbita permitida. Este postulado se basa en la observación experimental de que los átomos son estables, a pesar que la teoría clásica predice lo contrario. El cuarto postulado está ligado al postulado de Einstein sobre la energía de un fotón (ec. (4.41)).

Se puede observar que los postulados de Bohr mezclan de manera arbitraria la física clásica con la no clásica, y en tal sentido son intelectualmente insatisfactorios. Por ejemplo, se supone que el electrón se mueve según las leyes de la mecánica clásica, y al mismo tiempo se afirma que su momento angular está cuantificado; se supone que el electrón obedece la ley de Coulomb, pero acto seguido se lo exime de cumplir la regla que toda carga acelerada irradia.

Sin embargo, se puede argumentar que no nos debemos sorprender si las leyes de la física clásica (basadas en nuestra experiencia con sistemas macroscópicos) no son completamente válidas cuando tratamos con un sistema microscópico como el átomo. En última instancia, la justificación de los postulados de Bohr (y de cualquier postulado, en realidad) reside en si describen correctamente los resultados experimentales, o no.

### ***Teoría de Bohr del átomo con un electrón***

Consideremos un átomo formado por un núcleo de masa  $M$  y carga  $+Ze$ , y un electrón de masa  $m_e$  y carga  $-e$  (por ej. un átomo de hidrógeno, un átomo de helio ionizado una vez, uno de litio doblemente ionizado, etc.) que gira alrededor del núcleo en una órbita circular de radio  $r$  con la velocidad  $v$ . Por ahora, supongamos que el núcleo se puede considerar fijo (o sea,  $M = \infty$ ). Se cumple entonces que la fuerza de Coulomb debe ser igual a la fuerza centrípeta:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (5.5)$$

Puesto que la fuerza de Coulomb es central, se conserva el momento angular

$$L = m_e v r = \text{cte.} \quad (5.6)$$

Reemplazando en (5.5) tenemos

$$Ze^2 = \frac{L^2}{m_e r} \quad (5.7)$$

Despejando  $r$  obtenemos

$$r = \frac{L^2}{m_e Ze^2} \quad (5.8)$$

Aplicando la regla de cuantificación

$$L = n\hbar \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.9)$$

donde hemos definido

$$\hbar \equiv h / 2\pi \quad (5.10)$$

encontramos que las órbitas permitidas tienen radios dados por

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e Ze^2} \quad (5.11)$$

que son proporcionales al cuadrado del *número cuántico*  $n$ . La órbita más pequeña ( $n = 1$ ) del átomo de hidrógeno ( $Z = 1$ ) tiene un radio igual a

$$r_1 = a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (5.12)$$

que se denomina *radio de Bohr*. Veremos en seguida que esta órbita es la de menor energía.

La velocidad del electrón también está cuantificada, y su valor es

$$v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n} = \frac{Ze^2}{n\hbar} = \frac{Z}{n} \alpha c \quad (5.13)$$

donde hemos introducido la constante adimensional

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} = 7.297 \times 10^{-3} \equiv 1/137 \quad (5.14)$$

que se llama *constante de la estructura fina* por motivos que se verán en breve. Dicha constante es una medida de la fuerza de la interacción electromagnética y juega un rol muy importante en la electrodinámica cuántica.

Para la órbita más pequeña ( $n = 1$ ) del átomo de hidrógeno tenemos

$$v_1 = \frac{e^2}{\hbar} = \alpha c = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s} \quad (5.15)$$

que es menos del 1% de la velocidad de la luz, por lo tanto está bien haber usado en nuestros cálculos la mecánica clásica no relativística.

Calculemos la energía total del electrón:

$$E_n = T_n + V_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{1}{2} m_e v_n^2 \quad (5.16)$$

Sustituyendo (5.11) y (5.13) en (5.16) obtenemos

$$E_n = T_n + V_n = -\frac{m_e}{2n^2} \left( \frac{Ze^2}{\hbar} \right)^2 = \frac{Z^2}{n^2} E_1 \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.17)$$

donde

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 = -13.6 \text{ eV} \quad (5.18)$$

Por lo tanto la cuantificación del momento angular implica la cuantificación de la energía total. La información contenida en la (5.17) se suele presentar en un diagrama de niveles de energía (ver Fig. (5.2)). El estado estable, o sea el de energía mínima, corresponde a  $n = 1$  y su energía es  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  para el átomo de hidrógeno.

Podemos calcular la frecuencia  $\nu_{m,n}$  del fotón emitido por el electrón al pasar del estado  $n$  al estado  $m$  ( $m < n$ ). De acuerdo con el cuarto postulado de Bohr

$$\nu_{m,n} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{m_e}{4\pi\hbar} \left( \frac{Ze^2}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.19)$$

El correspondiente número de onda  $k_{m,n} = 2\pi\nu_{m,n}/c$  está dado por

$$k_{m,n} = \frac{m_e Z^2 e^4}{2c\hbar^3} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 2\pi R_\infty \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad , \quad m < n \quad (5.20)$$

donde:

$$R_\infty = \frac{m_e Z^2 e^4}{4\pi c \hbar^3} = \frac{Z^2}{4\pi \tilde{\lambda}_C} \alpha^2 \quad (5.21)$$

y  $\tilde{\lambda}_C \equiv \lambda_C/2\pi$  ( $\lambda_C$  es la longitud de onda Compton del electrón, ec. (4.58)). Las ecuaciones (5.17) y (5.21) contienen las predicciones principales de la teoría de Bohr.

Veamos primero la emisión de radiación por un átomo de Bohr. Las ecuaciones mencionadas nos dicen lo siguiente:

- El estado normal del átomo es el de mínima energía o sea el estado con  $n = 1$ , que se suele denominar *estado fundamental* o *estado base*. Puesto que no hay otro estado con energía

menor, este estado es estable. El radio de la órbita correspondiente (ec. (5.12)) determina el tamaño del átomo (con un solo electrón), que resulta ser del orden de magnitud correcto.

- En determinadas circunstancias el átomo puede absorber energía (por causa de las colisiones, como ocurre en una descarga eléctrica, o por otro mecanismo), pasando a un estado de energía mayor, con  $n > 1$ .
- El átomo emite ese exceso de energía, obedeciendo la tendencia común de todos los sistemas físicos, y regresa al estado fundamental. Esto se consigue mediante una serie de transiciones en las que el electrón pasa sucesivamente a estados de energía más baja, hasta que finalmente llega al estado fundamental.
- En la gran variedad de procesos de excitación y desexcitación que ocurren en la fuente de luz cuyo espectro se está registrando se producen todas las transiciones posibles y por lo tanto se emite el espectro completo. A partir de la ec. (5.17) podemos calcular los números de onda de todas las líneas del espectro. Es fácil verificar que de esa manera se obtienen las fórmulas de las series de Lyman, Balmer, Paschen, etc. (Fig. 5.3). El valor de  $R_\infty$  concuerda con el valor experimental de la constante de Rydberg.

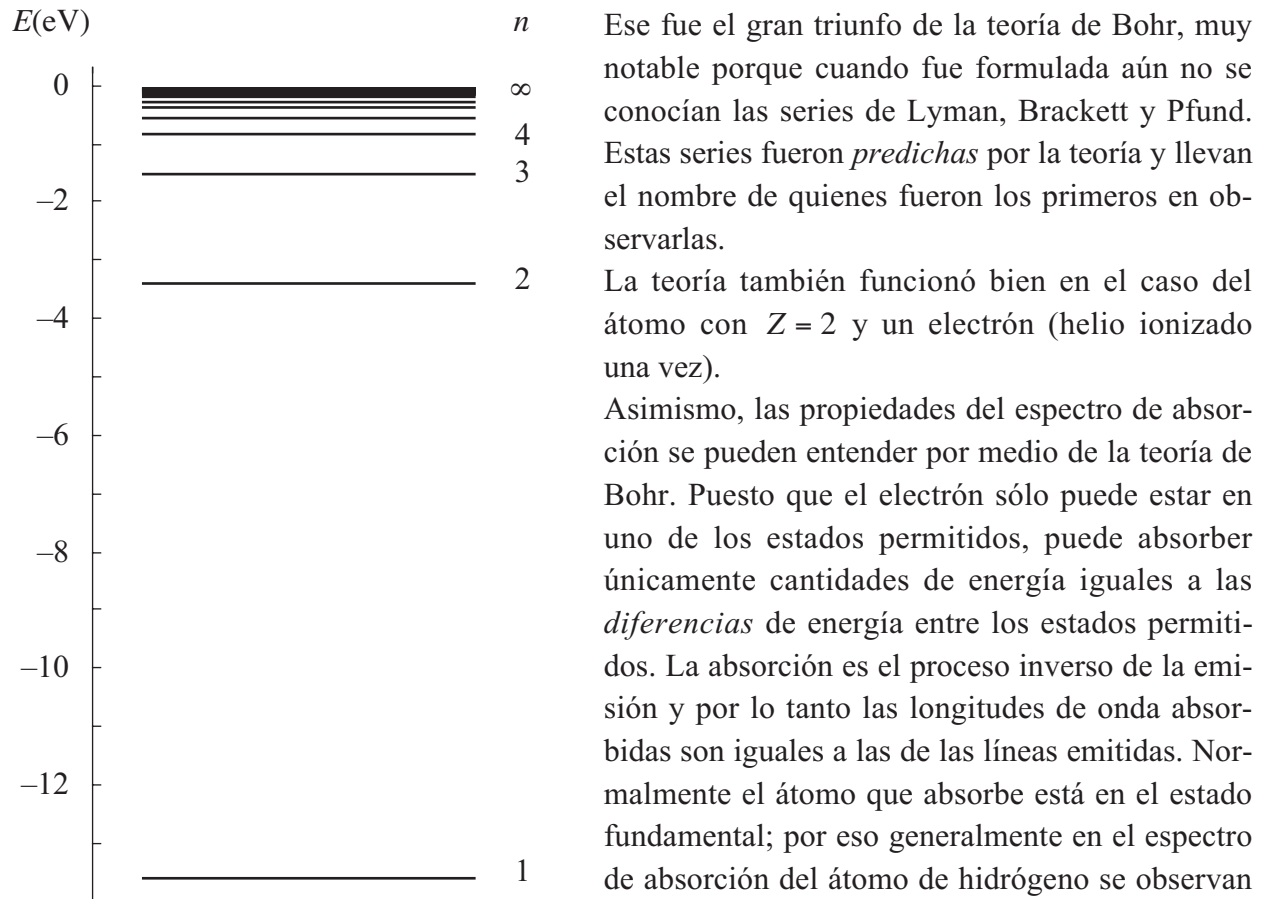


Fig. 5.2. Niveles de energía del átomo de hidrógeno de acuerdo con la teoría de Bohr.

tura necesaria se puede estimar a partir de la distribución de Boltzmann, y es fácil ver que debe ser del orden de los  $10^5$  °K.

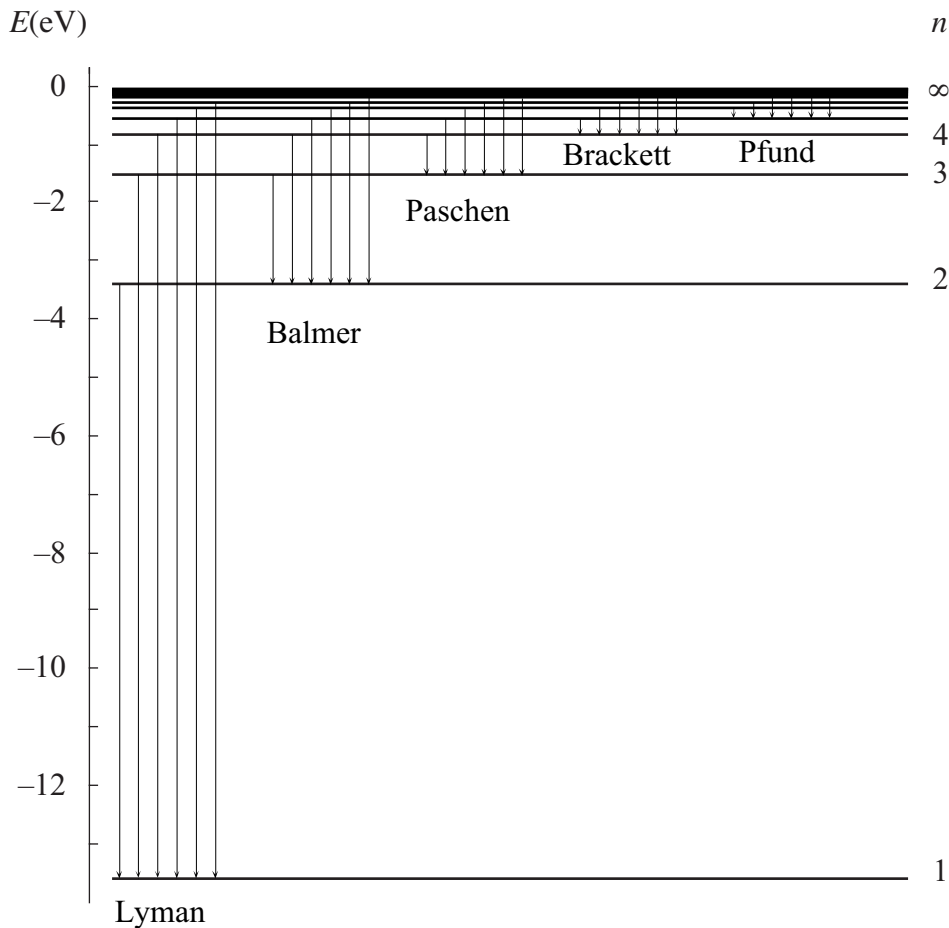


Fig. 5.3. Origen de las cinco series espectrales conocidas del átomo de hidrógeno de acuerdo con la teoría de Bohr.

### ***El espectro de líneas de rayos X***

Es oportuno mencionar aquí las investigaciones de Henry G. J. Moseley sobre las líneas espectrales de rayos X de elementos pesados, que influyeron sobre la teoría que estamos presentando ya que Bohr se mantuvo al corriente de las mismas. Moseley se basó en los trabajos de Barkla, y para medir las longitudes de onda de los rayos X utilizó las técnicas de difracción sobre cristales desarrolladas por Sir Lawrence Bragg y su hijo William. Comparando los rayos X emitidos por diferentes elementos, encontró que tienen frecuencias características que varían de acuerdo con un patrón regular. Sin embargo, la diferencia de frecuencia no está gobernada por la diferencia de masa entre los elementos, sino por la diferencia entre las *cargas eléctricas* de sus núcleos, es decir, las diferencias entre los respectivos números atómicos<sup>1</sup>.

Sin entrar en mayores detalles, podemos decir que el espectro de línea de rayos X se debe a transiciones de los electrones más internos de un átomo. Para ellos, la carga nuclear no está apantallada por los demás electrones (que se mueven en órbitas de radio mayor), por lo tanto se puede aplicar la fórmula (5.17) que obtuvimos en la Sección precedente. En la terminología de rayos X, los niveles de energía correspondientes a  $n = 1, 2, 3, \dots$  se denominan *K, L, M, \dots*

En su primer experimento de 1913, Moseley estudió los rayos X de la serie *K* (asociada con las transiciones al nivel de energía *K*) para los elementos hasta el Zn y el año siguiente extendió sus investigaciones hasta el Au, usando las líneas de la serie *L* (transiciones al nivel *L*). Las fórmulas

<sup>1</sup> Fue precisamente Moseley quien introdujo el término “número atómico” para designar a  $Z$ .



que obtuvo para las frecuencias se relacionan muy estrechamente con las fórmulas de Bohr para átomos con un solo electrón, y muestran que las frecuencias son proporcionales a  $Z^2$ . Así, las series  $K$  y  $L$  son análogas a las series de Lyman y de Balmer del átomo de hidrógeno.

La regularidad de las diferencias en las frecuencias del espectro de rayos X permitió a Moseley ordenar por número atómico todos los elementos desde el Al hasta el Au. Pudo observar así que en algunos casos el orden dado por los pesos atómicos es incorrecto. Por ejemplo, el peso atómico del Co es mayor que el del Ni, pero sus números atómicos son 27 y 28, respectivamente. Cuando Mendeleev construyó su Tabla Periódica se tuvo que basar en los pesos atómicos, pero colocó al Cu y el Ni en el orden inverso (es decir, el orden correcto de acuerdo con  $Z$ ) para que sus propiedades químicas encajaran mejor.

En algunos lugares de la Tabla Periódica, Moseley encontró diferencias en  $Z$  mayores que la unidad, y predijo correctamente la existencia de elementos aún no descubiertos. Puesto que hay un único elemento para cada  $Z$ , los científicos pudieron finalmente confiar en la completitud de la Tabla Periódica.

### ***Refinamientos del modelo de Bohr***

Mencionaremos brevemente varias correcciones y perfeccionamientos del modelo de Bohr.

#### Corrección por masa nuclear finita

El hecho que el núcleo tiene una masa finita se puede tener en cuenta fácilmente si en todas las ecuaciones de la Sección anterior en lugar de la masa del electrón se emplea la masa reducida del sistema electrón-núcleo, dada por

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \quad (5.22)$$

La fórmula para los números de onda se escribe ahora

$$k_{m,n} = 2\pi R_M Z^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m < n \quad (5.23)$$

donde:

$$R_M = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\pi c \hbar^3} \quad (5.24)$$

Con la corrección por el efecto de masa finita, la teoría de Bohr concuerda con los datos espectroscópicos dentro de un 0.003%.

#### La teoría de Wilson-Sommerfeld

El acierto de la teoría de Bohr acentuó el carácter misterioso de sus postulados básicos, uno de los cuales es la relación entre la cuantificación de Bohr del momento angular y la cuantificación de Planck de la energía total de un oscilador armónico simple. Este asunto se aclaró en 1916 cuando Wilson y Sommerfeld enunciaron una regla de cuantificación para *cualquier sistema cuyas coordenadas varían periódicamente con el tiempo*. Esta regla permitió ampliar el dominio de aplicación de la teoría cuántica e incluye como casos particulares las cuantificaciones de Planck y Bohr. La podemos enunciar así:



*Regla de cuantificación de Wilson-Sommerfeld:*

en un sistema cuántico, toda coordenada  $q$  que varía periódicamente en el tiempo satisface la condición de cuantificación

$$\oint p_q dq = n_q h \quad , \quad n_q = 1, 2, 3, \dots \quad (5.25)$$

donde  $p_q$  es el impulso asociado a  $q$ , y la integración se efectúa sobre un período.

Vamos a verificar que las reglas de Bohr y de Planck son casos particulares de la (5.28).

Si una partícula se mueve en una órbita alrededor de un centro de fuerzas podemos describir el movimiento en el plano de la órbita usando las coordenadas polares  $r$  y  $\theta$ , donde  $r$  es la distancia al centro y  $\theta$  es el ángulo medido desde una dirección fija. El impulso conjugado a  $r$  es  $p_r = m\dot{r}$  y el impulso conjugado a  $\theta$  es el momento angular  $L = mr^2\dot{\theta}$ , que es una constante del movimiento.

Cuando la partícula realiza un movimiento circular uniforme con radio  $r_0$  no es necesario aplicar la condición (5.25) a la coordenada radial, pues  $p_r = 0$ . La aplicación de (5.22) a la coordenada angular nos da

$$\oint p_q dq = \oint L d\theta = 2\pi L = n_\theta h \quad (5.26)$$

Podemos escribir la (5.26) en la forma

$$L = n_\theta \hbar \quad (5.27)$$

que es precisamente la condición de cuantificación de Bohr (5.9) si identificamos  $n_\theta$  con  $n$ .

Consideremos ahora el caso de una partícula que realiza oscilaciones armónicas con la frecuencia  $\nu$ . La posición de la partícula se especifica dando la coordenada  $x$ , que cumple

$$x = x_0 \text{sen}(2\pi\nu t + \varphi_0) = x_0 \text{sen}(\omega t + \varphi_0) \quad (5.28)$$

donde  $x_0$  es la amplitud de la oscilación y  $\varphi_0$  es la fase inicial. El impulso de la partícula es

$$p = m\dot{x} = 2\pi\nu m x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi_0) = \omega m x_0 \cos(\omega t + \varphi_0) \quad (5.29)$$

La condición de Wilson-Sommerfeld nos dice entonces

$$\oint p_q dq = \oint p dx = nh \quad (5.30)$$

El cálculo de la integral nos da

$$\begin{aligned} \oint p dx &= \frac{1}{m} \int_0^{T=2\pi/\omega} p^2 dt = \omega^2 m x_0^2 \int_0^T \cos^2(\omega t + \varphi_0) dt \\ &= \omega m x_0^2 \int_0^{2\pi} \cos^2(\alpha) d\alpha = \pi \omega m x_0^2 = \frac{E}{\nu} \end{aligned} \quad (5.31)$$

donde

$$E = \frac{1}{2} \omega^2 m x_0^2 \quad (5.32)$$

es la energía total del oscilador. Usando la (5.31) en la (5.30) obtenemos finalmente

$$E = nh\nu \quad (5.33)$$

que es precisamente la condición de cuantificación de Planck.

### Órbitas elípticas y la teoría relativística de Sommerfeld

Si quitamos la restricción que el movimiento del electrón sea circular, tenemos que aplicar las condiciones (5.25) no sólo al movimiento azimutal, sino también al movimiento radial. Se obtienen entonces dos condiciones de cuantificación:

$$\oint L d\theta = 2\pi L = n_\theta h \quad , \quad \oint p_r dr = n_r h \quad (5.34)$$

La primera de ellas nos da la condición de cuantificación del momento angular que ya conocemos para las órbitas circulares:

$$L = n_\theta \hbar \quad , \quad n_\theta = 1, 2, 3, \dots \quad (5.35)$$

La segunda condición (que no se aplica a las órbitas circulares) nos lleva después de algunas cuentas a una relación entre los semiejes  $a$  y  $b$  de la elipse:

$$L \left( \frac{a}{b} - 1 \right) = n_r \hbar \quad , \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (5.36)$$

Conviene ahora definir el *número cuántico principal*  $n$  como

$$n \equiv n_\theta + n_r \quad (5.37)$$

que coincide con el único número cuántico que usamos para tratar las órbitas circulares. De acuerdo con (5.35) y (5.36)  $n$  puede tomar los valores

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.38)$$

Para un valor fijo de  $n$ , el *número cuántico azimutal*  $n_\theta$  puede tomar los valores

$$n_\theta = 1, 2, \dots, n \quad (5.39)$$

y el *número cuántico radial*  $n_r$  vale entonces

$$n_r = n - n_\theta \quad (5.40)$$

Usando las fórmulas de la Mecánica para el movimiento en un campo de fuerzas centrales, se puede mostrar entonces (omitimos los detalles por brevedad) que

$$a = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} \quad , \quad b = a \frac{n_\theta}{n} \quad , \quad E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (5.41)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del electrón.

Se puede ver que (salvo por la sustitución  $\mu \rightarrow m_e$ ) la primera de estas ecuaciones es idéntica a la (5.11), que da el radio de las órbitas circulares de Bohr; la segunda muestra que la forma de las órbitas depende del cociente  $n_\theta/n$  y la tercera equivale a la (5.16). Por lo tanto para cada valor del número cuántico principal hay  $n$  diferentes órbitas permitidas, que difieren por el valor del número cuántico azimutal. Una de ellas, la que corresponde a  $n_\theta = n$ , es la órbita circular de Bohr y las otras son elípticas. Todas esas  $n$  órbitas tienen el mismo valor de la energía, pues  $E$  depende sólo del número cuántico principal. Esta circunstancia se expresa diciendo que el correspondiente nivel de energía está *degenerado*.

La degeneración de los niveles de energía correspondientes a las órbitas con el mismo  $n$  y diferente  $n_\theta$  es consecuencia de que la fuerza de Coulomb depende de la inversa del cuadrado de la distancia, y de que tratamos el problema como no relativístico. Por eso esta degeneración se suele denominar “accidental”. Si se calculan las correcciones relativísticas, cosa que hizo Sommerfeld, la degeneración se rompe y los niveles de energía del mismo  $n$  pero diferentes  $n_\theta$  se separan, dando lugar a lo que se llama la *estructura fina* del espectro del hidrógeno.

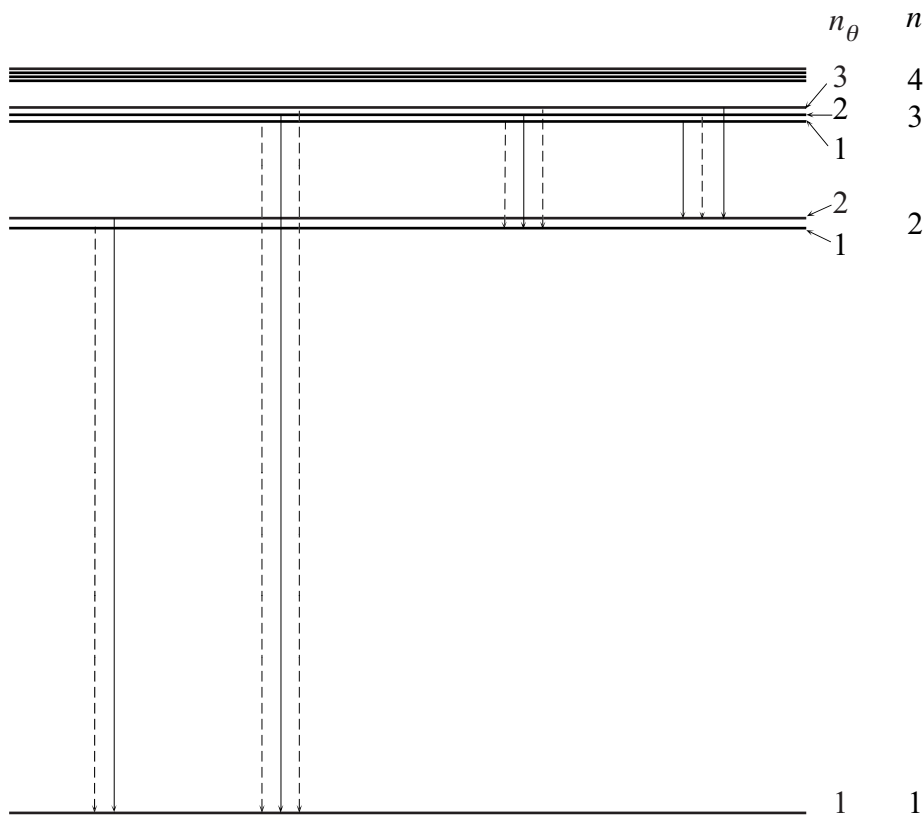


Fig. 5.4. Estructura fina de algunos niveles del átomo de hidrógeno. Se ha exagerado la separación para hacerla visible. Las flechas de trazos indican transiciones que no se observan.

Puesto que  $v/c \approx \alpha \approx 10^{-2}$ , como ya vimos, las correcciones relativísticas son del orden de  $(v/c)^2 \approx \alpha^2 \approx 10^{-4}$ . El cálculo es largo y tedioso, pero se puede mostrar que

$$E = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (5.42)$$

Vemos entonces que la separación de los niveles degenerados es proporcional a  $\alpha^2$ . Ese es el motivo por el cual  $\alpha$  recibió el nombre de *constante de la estructura fina*, aunque como veremos más adelante su significado es mucho más general. En la Fig. 5.4 se ve la estructura fina de los primeros niveles del átomo de hidrógeno. Las flechas indican las transiciones que producen las líneas espectrales. Las que se observan en el espectro están indicadas con líneas llenas, y con líneas punteadas se indican transiciones que no se observan experimentalmente. Los números de onda de las líneas, calculadas a partir de la (5.42), concuerdan muy bien con los observados. Examinando la figura se ve que sólo se producen las transiciones para las cuales

$$\Delta n_{\theta} \equiv n_{\theta_f} - n_{\theta_i} = \pm 1 \quad (5.43)$$

La ec. (5.43) se denomina *regla de selección*.

### ***El principio de correspondencia***

La existencia de reglas de selección no se explica por medio de la teoría que hemos desarrollado hasta ahora y por ese motivo, buscando darles una justificación teórica, Bohr introdujo en 1923 un postulado adicional:

*Principio de correspondencia:*

- Para todo sistema físico, las predicciones de la teoría cuántica deben corresponder a las predicciones clásicas para valores grandes de los números cuánticos que especifican al sistema.
- Una regla de selección vale para cualquier valor del número cuántico  $n$  correspondiente. Por lo tanto toda regla de selección que se aplica en el límite clásico ( $n$  grande) se aplica también en el dominio cuántico ( $n$  pequeño).

Es obvio que las predicciones de la teoría cuántica deben corresponder a las predicciones clásicas en aquél límite en que el sistema se comporta clásicamente. La primera parte del principio de correspondencia expresa que ese límite se encuentra en el dominio de los números cuánticos grandes, y se apoya en hechos conocidos, como por ejemplo que la teoría de Rayleigh-Jeans del espectro del cuerpo negro concuerda con la teoría de Planck para  $\nu$  pequeño. A partir de la ec. (4.11) se ve que

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \bar{\epsilon} = \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = kT \quad (5.44)$$

y por lo tanto

$$\bar{\epsilon} = \bar{n}h\nu \rightarrow kT \quad (5.45)$$

de modo que el valor promedio del número cuántico que especifica la energía de las ondas electromagnéticas de frecuencia  $\nu$  debe aumentar a medida que disminuye  $\nu$ .

La segunda parte del principio de correspondencia es una hipótesis razonable, pues no parece lógico que una regla de selección valga sólo para un dominio limitado del número cuántico involucrado.

A modo de ejemplo, podemos aplicar el principio de correspondencia a un oscilador armónico simple de frecuencia  $\nu$ , cargado eléctricamente. De acuerdo con la teoría cuántica los estados de

energía de este sistema están dados por la ecuación  $E_n = nh\nu$ , y las teorías cuántica y clásica coinciden para  $n \rightarrow \infty$ . Puesto que el oscilador está cargado puede emitir o absorber radiación electromagnética. De acuerdo con la teoría clásica, el sistema emite radiación de frecuencia  $\nu$  debido al movimiento acelerado de la carga. De acuerdo con la teoría cuántica, el oscilador emite un fotón de frecuencia  $\nu' = (E_i - E_f)/h = (n_i - n_f)\nu$  cuando efectúa una transición desde el estado  $n_i$  al estado  $n_f$ . Por lo tanto, la primera parte del principio de correspondencia requiere que  $\nu' = \nu$  y en consecuencia en el límite clásico se debe cumplir la regla de selección

$$\Delta n_{emisión} \equiv n_f - n_i = -1 \quad (5.46)$$

Aplicando un razonamiento semejante a la absorción de radiación se llega a la conclusión que en el límite clásico se cumple la regla de selección

$$\Delta n_{absorción} \equiv n_f - n_i = +1 \quad (5.47)$$

La segunda parte del principio de correspondencia nos dice que las reglas de selección (5.46) y (5.47) valen en todo el dominio cuántico. El estudio del espectro vibracional de moléculas diatómicas muestra que en efecto esto es cierto.

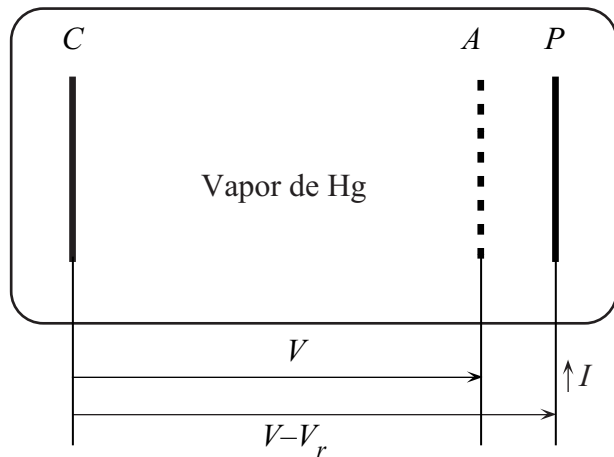
Mediante el estudio de los espectros atómicos y moleculares se encontraron empíricamente numerosas reglas de selección, gran parte de las cuales se pudieron entender aplicando el principio de correspondencia, aunque a veces surgieron ambigüedades.

Se debe notar, sin embargo, que la teoría cuántica moderna *no precisa* invocar el principio de correspondencia para explicar las reglas de selección, pues éstas surgen como consecuencia de leyes generales de conservación, sin necesidad de postulados adicionales.

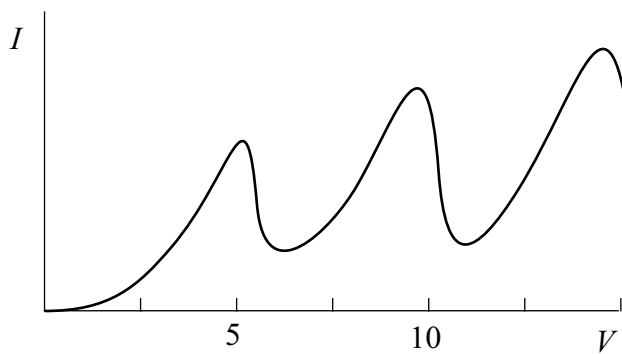
### ***El experimento de Franck y Hertz***

La confirmación directa que los estados de energía del átomo están cuantificados provino de un sencillo experimento realizado en 1914 por James Franck y Gustav Hertz. En este experimento (Fig. 5.5a) un cátodo caliente  $C$  emite electrones que son acelerados hacia un ánodo  $A$  en forma de grilla por una diferencia de potencial  $V$ , y pasan a través de él para ser recogidos por una placa colectora  $P$ , que está a un potencial  $V_p = V - V_r$ . El dispositivo contiene el gas o vapor de los átomos que se quiere investigar, a baja presión. El experimento consiste en determinar la corriente  $I$  debida a los electrones recogidos por la placa como función de  $V$ .

El primer experimento se realizó con vapor de Hg, y los resultados se muestran en la Fig. 5.5b. Se observa que para  $V$  pequeño,  $I$  aumenta con  $V$ , pero cuando se llega a 4.9 V la corriente cae abruptamente. Esto indica que cuando alcanzan una energía cinética de 4.9 eV, los electrones comienzan bruscamente a interactuar con los átomos de Hg, y una fracción importante de ellos pierde toda su energía cinética al excitar los átomos. Si  $V$  es apenas mayor que 4.9 V, este proceso de interacción ocurre justo delante de  $A$  y los electrones que han perdido su energía cinética ya no la pueden recuperar en el resto de su viaje hacia el ánodo; por lo tanto son rechazados por el potencial de frenamiento  $V_r$  y no llegan a la placa. La caída abrupta de  $I$  cuando  $V = 4.9$  V indica que los electrones de menos de 4.9 eV no pueden transferir su energía a los átomos de Hg. De esto se concluye que los niveles de energía del átomo de Hg están cuantificados, y que 4.9 eV es la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado.



(a)



(b)

Fig. 5.5. Experimento de Franck y Hertz: (a) esquema del dispositivo, (b) resultados.

Si esta conclusión es correcta, debe existir en el espectro de emisión del Hg una línea que corresponde a la transición del primer estado excitado al estado fundamental, con una frecuencia dada por  $\nu = (4.9 \text{ eV})/h$ , lo que corresponde a una longitud de onda de  $2536 \text{ \AA}$ . Eso fue lo que observaron Franck y Hertz, quienes comprobaron que mientras  $V < 4.9 \text{ eV}$  el vapor de Hg no emite ninguna línea espectral, pero cuando el potencial es ligeramente mayor el espectro muestra una única línea de emisión de  $2536 \text{ \AA}$ .

El experimento de Franck y Hertz es una clara prueba que los estados de energía del átomo de Hg están cuantificados, y permite medir directamente las diferencias de energía entre los estados cuánticos. Si se extiende el estudio a diferencias de potencial mayores aparecen, en efecto, otras bruscas caídas de la corriente. Algunas de éstas se deben a que si  $V$  es suficientemente grande, en su recorrido de C a A los electrones pueden excitar dos o más veces el nivel de  $4.9 \text{ eV}$ , pero otras caídas se deben a la excitación de estados diferentes. A partir de los valores de  $V$  correspondientes a estas caídas

se pueden determinar las diferencias de energía entre esos estados y el estado fundamental.

Otra manera de determinar experimentalmente el esquema de niveles de un átomo es medir su espectro, para construir un conjunto de niveles compatible con el mismo. Esto no es fácil en la práctica, puesto que el espectro, y por lo tanto el esquema de niveles, suele ser muy complicado. Por otra parte, el método espectroscópico tiene la virtud de ser muy preciso.

Toda vez que las diferencias de energía entre estados atómicos se determinaron por ambos métodos, el espectroscópico y el de Franck y Hertz, los resultados fueron coincidentes.

Por encima del estado discreto más alto, es decir para  $E \geq 0$ , están los estados de energía que consisten de un electrón no ligado y un átomo ionizado. La energía del electrón libre no está cuantificada, por lo tanto los estados del electrón con  $E \geq 0$  forman un continuo. Es posible excitar el átomo desde el estado fundamental hasta un estado del continuo, si se suministra a un electrón una energía mayor que la *energía de ionización*, que para el átomo de Hg es de  $10.4 \text{ eV}$  ( $13.6 \text{ eV}$  para el átomo de hidrógeno). También es posible el proceso inverso, esto es que un átomo ionizado capture un electrón libre en uno de los estados ligados del átomo neutro. En este proceso se emite radiación de una frecuencia mayor que la que corresponde al límite de la serie correspondiente al nivel en cuestión. El valor exacto de la frecuencia depende de la energía inicial  $E \geq 0$  del electrón libre, y puesto que  $E$  puede tener cualquier valor, el espectro tiene una parte continua más allá del límite de la serie. Esto se puede observar en el caso del Hg, aunque con dificultad.

**Constantes fundamentales y escalas de la Física Atómica**

Lo que hasta ahora hemos visto acerca de la física del átomo y de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia nos muestra que en ellas intervienen cuatro constantes físicas universales:

*Constantes fundamentales de la Física Atómica:*

- $e^2$ , el cuadrado de la carga eléctrica fundamental ( $e = 4.80321 \times 10^{-10}$  u.e.s.)
- $c = 2.99792458 \times 10^{10}$  cm/s, la velocidad de la luz
- $m_e = 9.1093897 \times 10^{-28}$  g, la masa del electrón
- $\hbar = 1.05457 \times 10^{-27}$  erg s, la constante de Planck

En el sistema Gaussiano, y tomando como dimensiones fundamentales longitud ( $L$ ) tiempo ( $T$ ) y energía ( $E$ ), la dimensionalidad de esas constantes es:

$$[e^2] = EL \quad , \quad [c] = LT^{-1} \quad , \quad [m_e] = EL^{-2}T^{-2} \quad , \quad [\hbar] = ET \quad (5.48)$$

En virtud del Teorema Pi, hay una única combinación adimensional independiente de estas cuatro constantes, que es la *constante de la estructura fina*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 1/137.0359895 \quad (5.49)$$

Con las tres constantes clásicas  $e^2$ ,  $c$ ,  $m_e$  podemos formar una longitud característica que es el *radio clásico del electrón*

$$r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.817938 \times 10^{-13} \text{ cm} \quad (5.50)$$

un tiempo característico

$$\tau = \frac{e^2}{m_e c^3} = \frac{r_0}{c} = 0.939963 \times 10^{-23} \text{ s} \quad (5.51)$$

y una energía característica, que es el equivalente de la masa en reposo del electrón:

$$\varepsilon = m_e c^2 \quad (5.52)$$

Todas las longitudes características que aparecen en la teoría se pueden entonces expresar en términos de  $r_0$  y  $\alpha$ :

- la longitud de onda Compton del electrón

$$\lambda_C \equiv \frac{\lambda_C}{2\pi} = \frac{\hbar}{m_e c} = \frac{r_0}{\alpha} = 0.386159 \times 10^{-10} \text{ cm} \quad (5.53)$$

- el radio de Bohr



$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{r_0}{\alpha^2} = 0.529177 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (5.54)$$

- la longitud de onda característica del espectro atómico

$$\tilde{\lambda} \approx \frac{2n^2 c \hbar^3}{Z^2 m_e e^4} = \frac{2n^2}{Z^2} \tilde{\lambda}_0, \quad \tilde{\lambda}_0 = \frac{c \hbar^3}{m_e e^4} = \frac{r_0}{\alpha^3} = 7.25163 \times 10^{-7} \text{ cm} \quad (5.55)$$

Vemos en consecuencia que las longitudes características de los fenómenos de escala atómica que involucran electrones y radiación electromagnética guardan entre sí relaciones de escala determinadas por la constante de la estructura fina  $\alpha$ . Concretamente:

$$r_0 : \tilde{\lambda}_C : a_0 : \tilde{\lambda}_0 = 1 : \alpha^{-1} : \alpha^{-2} : \alpha^{-3} \quad (5.56)$$

Relaciones análogas existen entre los tiempos y energías características. Estas relaciones tienen un carácter *fundamental* pues provienen de las propiedades de la interacción electromagnética y la naturaleza cuántica de los fenómenos atómicos, y son *independientes* de la particular teoría que los describe.

### ***Crítica de la Teoría Cuántica Antigua***

Hemos visto en este Capítulo que la teoría de Bohr y su extensión por Wilson y Sommerfeld, que constituyen la *Teoría Cuántica Antigua*, tuvieron importantes éxitos. Sin embargo debemos señalar las siguientes limitaciones y defectos:

- La teoría se aplica solamente a sistemas periódicos en el tiempo, lo que excluye muchos sistemas físicos.
- Permite calcular las energías de los estados permitidos y las frecuencias de la radiación emitida o absorbida en las transiciones entre esos estados, pero no predice el tiempo característico involucrado en una transición.
- Sólo se aplica a los átomos con un electrón, y aquellos que tienen muchos aspectos en común con los átomos de un electrón (como los metales alcalinos), pero falla si se la intenta aplicar al átomo de helio, que tiene dos electrones.
- Por último, la teoría no es intelectualmente satisfactoria, pues se mezclan en ella de forma arbitraria aspectos clásicos con aspectos cuánticos.

Puesto que algunas de estas objeciones son de carácter fundamental, los físicos de la época se esforzaron por desarrollar una nueva teoría cuántica que no padeciera estas limitaciones ni fuera pasible de objeciones. Este esfuerzo logró el objetivo cuando Werner Heisenberg en 1924 (y luego Max Born y Pascual Jordan) propuso su *dinámica de matrices* y Erwin Schrödinger en 1925, apoyándose en una idea propuesta en 1924 por Louis-Victor de Broglie, desarrolló la *mecánica ondulatoria*. Pese a que su forma es muy distinta, las teorías de Heisenberg y de Schrödinger son completamente equivalentes y su contenido es idéntico, como fue demostrado por Schrödinger. El planteo axiomático de la Mecánica Cuántica se completó poco después por medio de la *teoría de las transformaciones* de Paul A. M. Dirac y Pascual Jordan. Pero de eso nos ocuparemos en los próximos capítulos.