

TEMA 4

FUNDAMENTOS DE FÍSICA CUÁNTICA

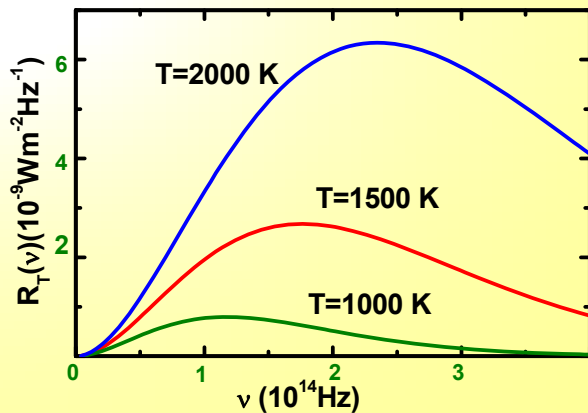
- 1. Radiación y materia: dualidad onda-corpúsculo**
- 2. Principio de incertidumbre**
- 3. Mecánica ondulatoria. Ecuación de Schrödinger**
- 4. Estados de energía atómicos. Orbitales atómicos**

RADIACIÓN Y MATERIA: DUALIDAD ONDA-CORPÚSCULO

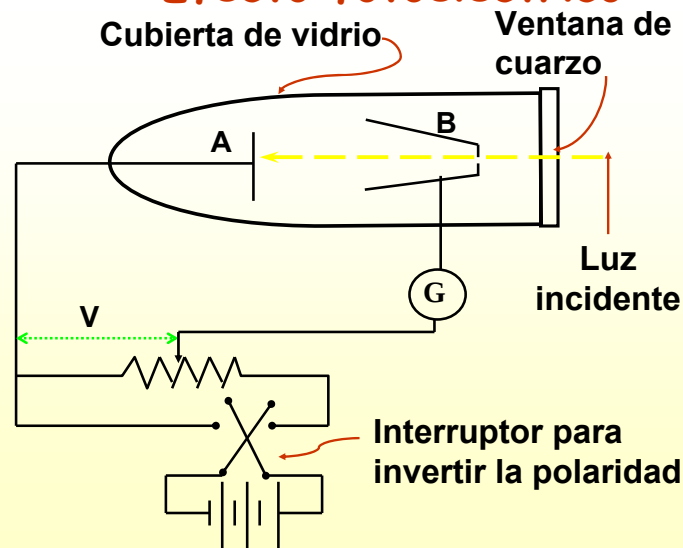
Satisfacción en el mundo científico hasta finales del siglo XIX: los fenómenos físicos se podían explicar a partir de las leyes de Newton o a partir de las ecuaciones de Maxwell.

1. Algunos fenómenos no explicables por la Física Clásica: Espectros discretos
2. Las características del espectro de emisión del cuerpo negro (1899)
3. Efecto fotoeléctrico: Emisión de electrones al iluminar un metal con una radiación (1905)
5. Efecto Compton: Dispersión de la luz por la materia (1923)

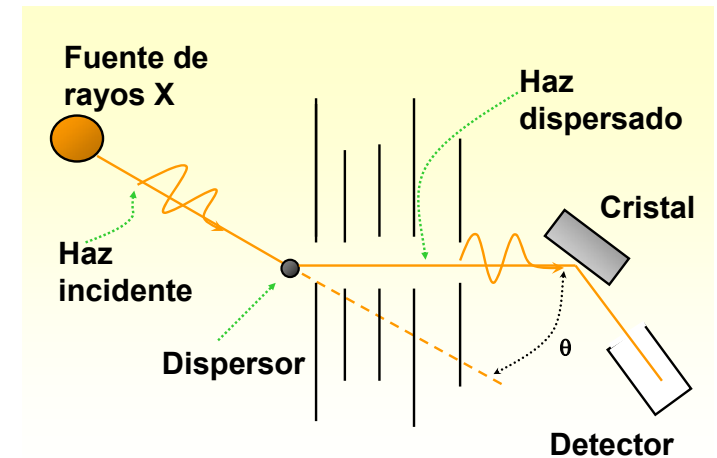
Radiación del cuerpo negro



Efecto fotoeléctrico



Efecto Compton

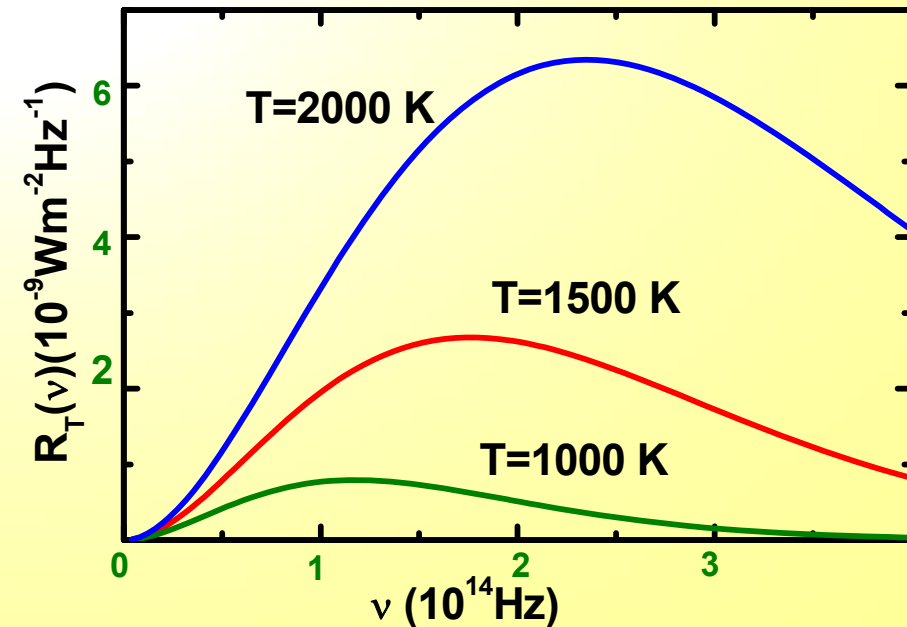


Radiación del cuerpo negro

Radiancia espectral de un cuerpo negro a distintas temperaturas

R_T , Radiancia: energía total emitida por un cuerpo que se encuentra a la temperatura T , por unidad de superficie y de tiempo

✓ **Ley de Stefan:** $R_T = \sigma T^4$
 $\sigma = 5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
 constante de Stefan-Boltzman



✓ **Ley de desplazamiento de Wien:**

$$\nu_{\max} \propto T$$

$\nu_{\max}$ frecuencia para la que $R_T(\nu)$ es máxima

Si relacionamos $\nu_{\max}$ con el valor correspondiente $\lambda_{\max}$ podemos escribir la ley de Wien:

$$\lambda_{\max} T = K_w$$

$K_w = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$ constante de Wien

Radiación de cuerpo negro: Teoría Cuántica de Planck

1º La energía una **variable discreta**

2º Los valores de la energía responden a la expresión: $E_n = n \Delta E$ con $n = 0, 1, 2, \dots$

3º A partir de consideraciones estadísticas $\Delta E = E(\nu)$ y supuso la dependencia lineal:

$$\Delta E = h\nu$$

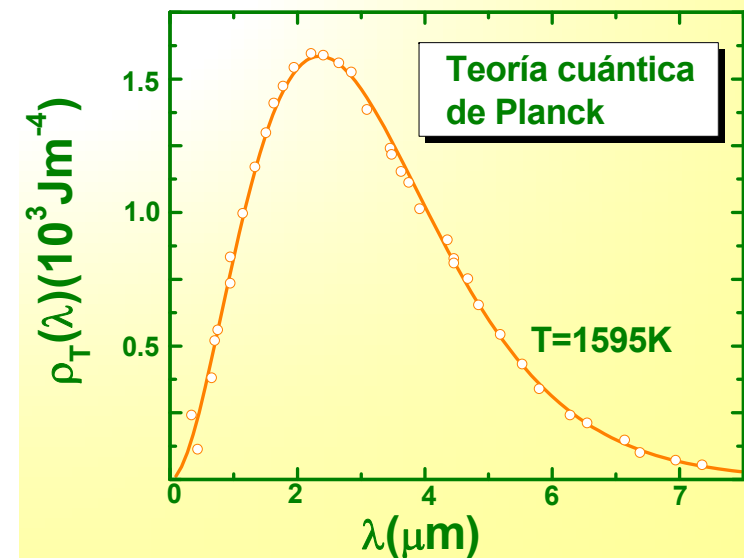
$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad \text{constante de Planck}$$

Comparación de los valores experimentales y los obtenidos a partir de la Teoría Cuántica.

Otras confirmaciones de la teoría de Planck:

✓ A partir de la expresión obtenida por Planck se pueden obtener las leyes experimentales de Stefan y Wien.

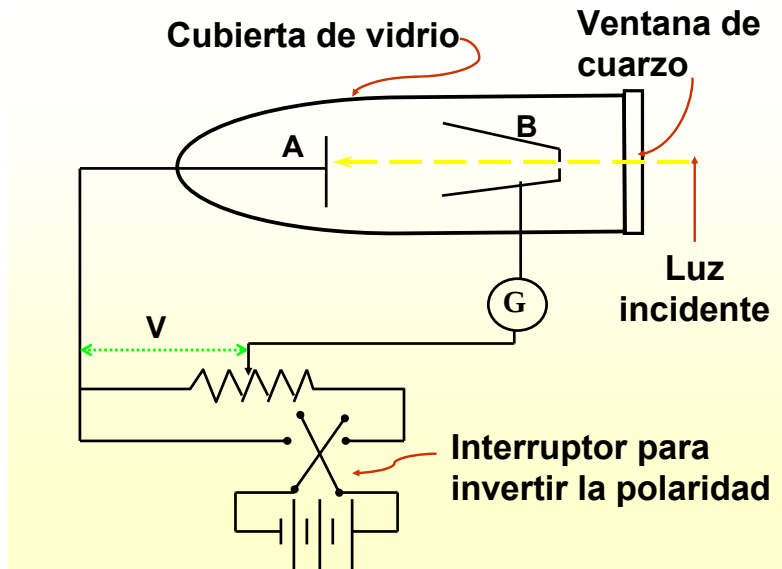
✓ Al ajustar las constantes obtenidas analíticamente con las determinadas experimentalmente por dichas leyes se comprueba que coincide el valor de h con el determinado por Planck



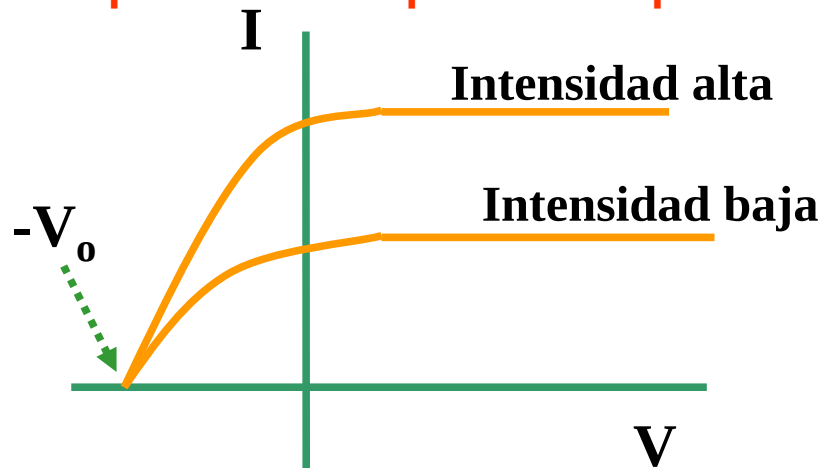
Efecto fotoeléctrico

Hechos no explicables con la Teoría ondulatoria clásica

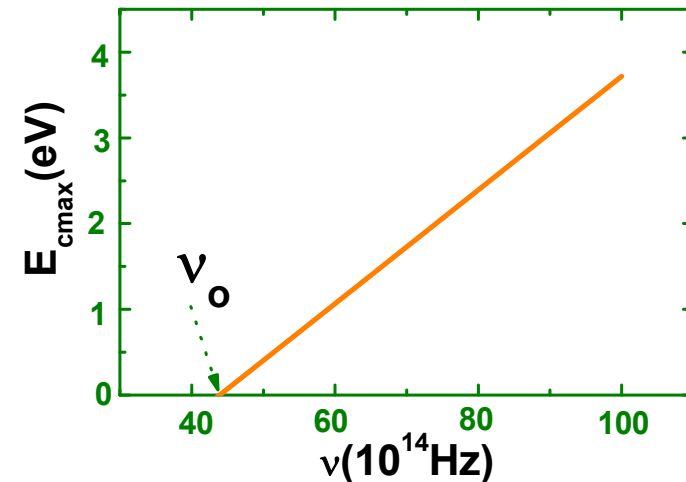
- 1º La energía cinética de los fotoelectrones es independiente de la intensidad de la luz incidente
- 2º Existencia de una frecuencia umbral
- 3º La no existencia de tiempo de retraso entre el instante en el que incide la radiación y en el que es emitido el fotoelectrón



Esquema del dispositivo experimental



Corriente fotoeléctrica en función de la diferencia de potencial aplicada



Energía cinética máxima de los electrones en función de la frecuencia de la radiación incidente

Efecto fotoeléctrico: Hipótesis de Einstein

1º La energía radiante está cuantizada en paquetes: fotones

2º La energía del fotón es $E = h\nu$

3º En el proceso fotoeléctrico un fotón es completamente absorbido por un electrón del fotocátodo

* Balance de energía del proceso: $h\nu = E_c + W$

W , es la energía necesaria para extraer el electrón del metal

* Energía cinética máxima del fotoelectrón: $E_{c\ max} = h\nu - W_o$

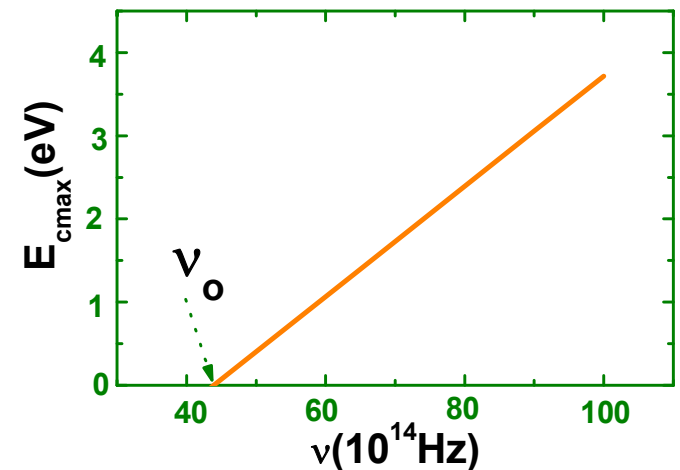
W_o , es la *función trabajo* del metal o trabajo de extracción

► La teoría de Einstein predice una relación lineal entre la energía cinética máxima $E_{c\ max}$ y la frecuencia ν

► A partir de la pendiente experimental de la representación de $E_{c\ max}$ frente a ν , se puede determinar el valor de h

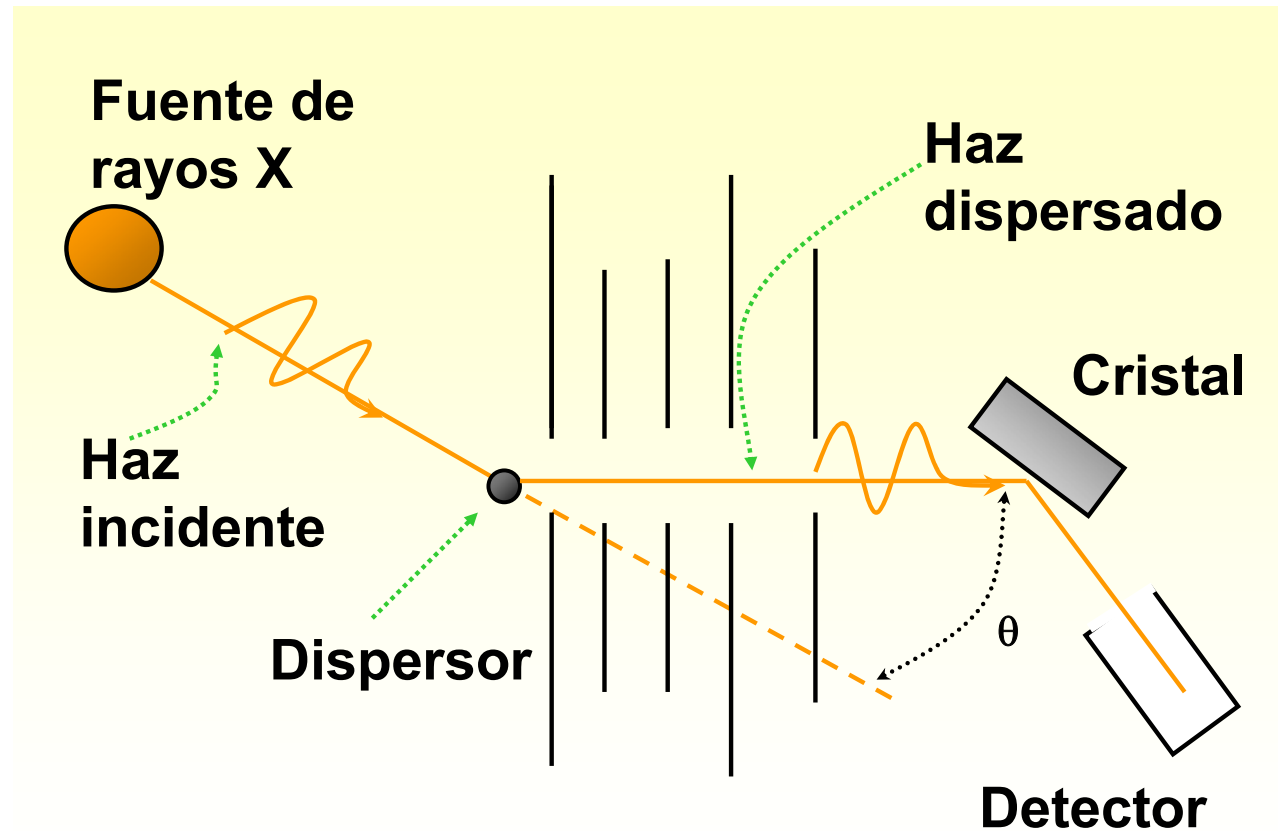
valor obtenido $h = 6.57 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

valor actual $h = 6.62662 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

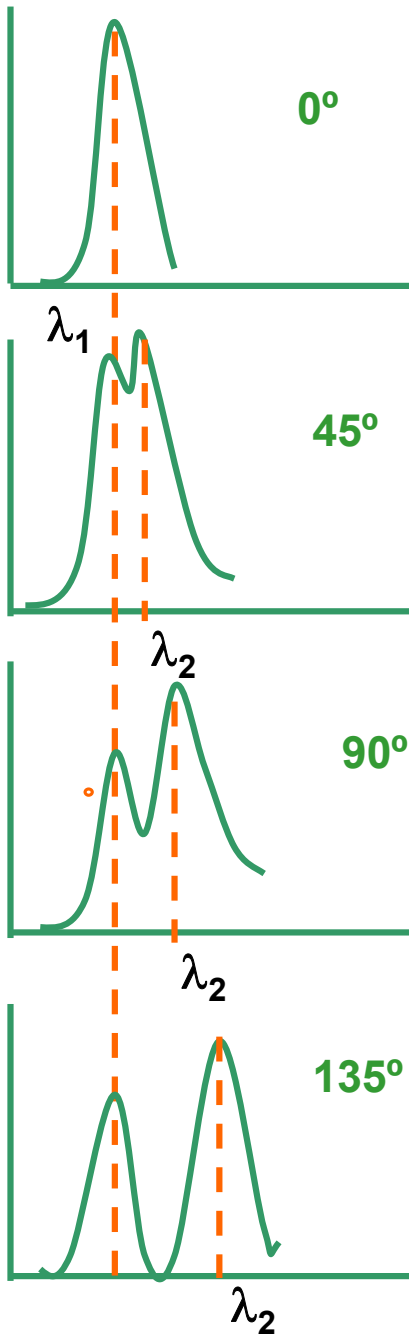


Efecto Compton

Esquema del dispositivo experimental

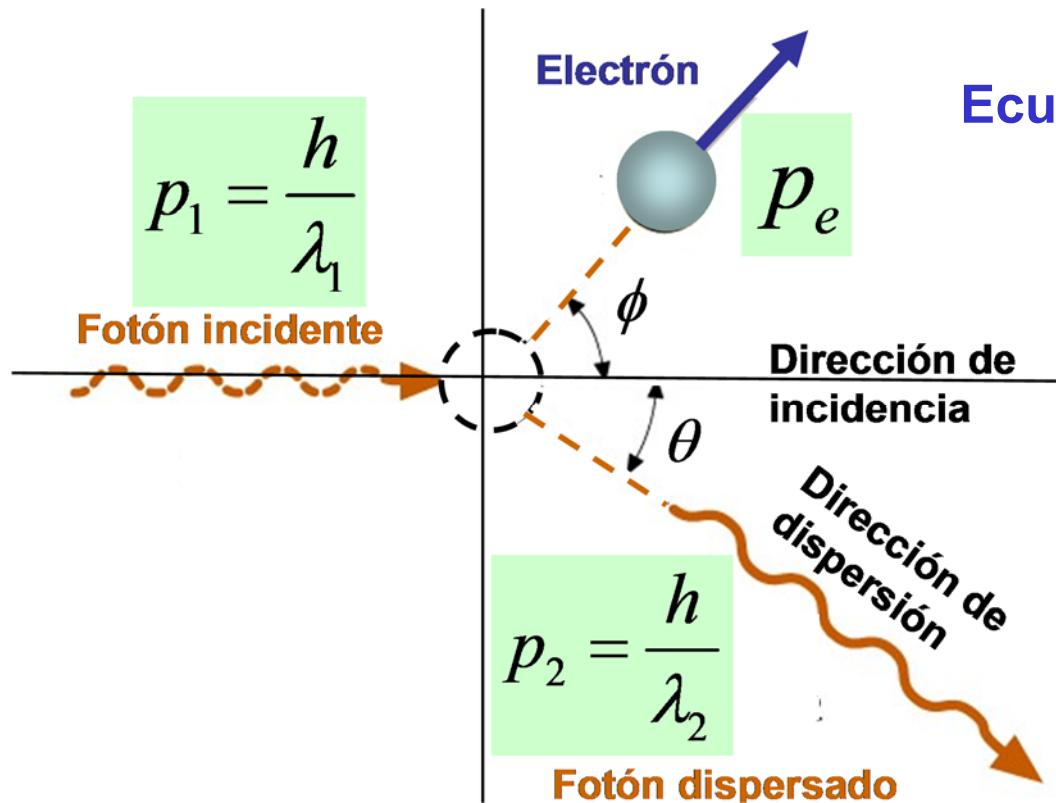


Resultados obtenidos a partir del experimentos de A. H. Compton (1923). Las líneas verticales corresponden a los valores de λ . En el eje y se representa la intensidad.



Explicación del efecto Compton

- 1º La radiación se considera una colección de fotones con energía $E=h\nu$.
- 2º Los fotones colisionan con los electrones libres del blanco dispersor de forma similar a las colisiones que se producen entre bolas de billar.
- 3º En la colisión el fotón transfiere parte de su energía al electrón con el que choca.



Resultado

Ecuación del desplazamiento de Compton

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$



$$\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos \theta)$$

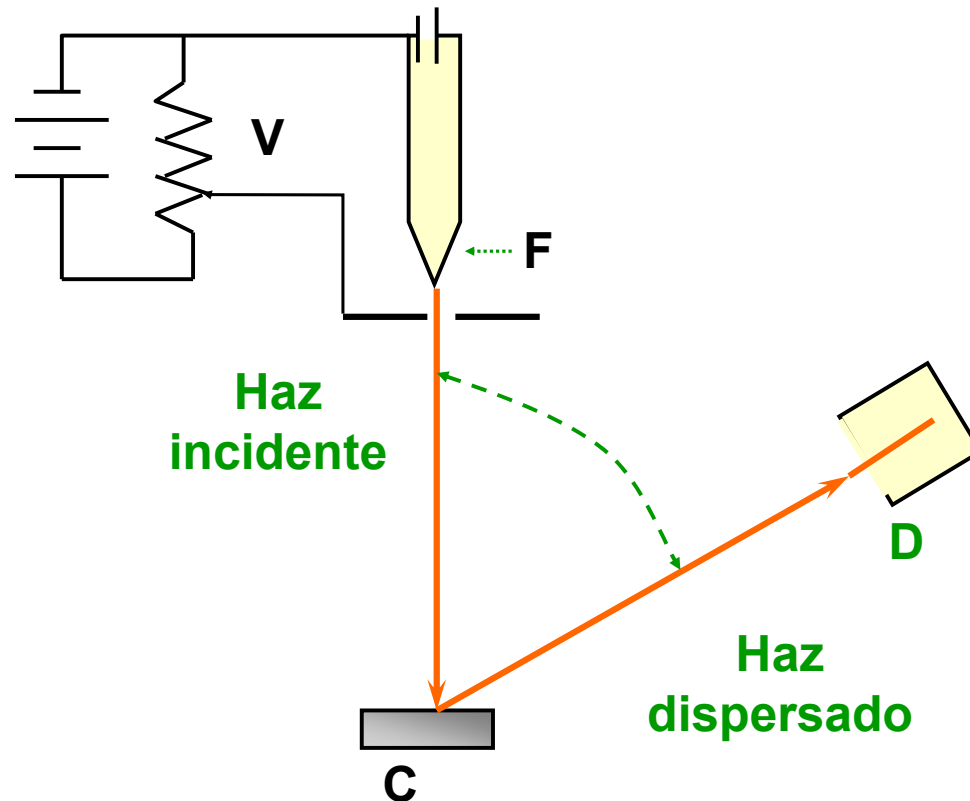
Longitud de onda Compton

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 0.0243 \cdot 10^{-10} m$$

Principio de De Broglie: Ondas de materia

Principio de De Broglie: *Cualquier partícula moviéndose con un cantidad de movimiento p lleva asociada una longitud de onda λ , definida de la forma: $\lambda = h / p$*

No sólo la luz, sino en general toda la materia, tiene carácter dual.

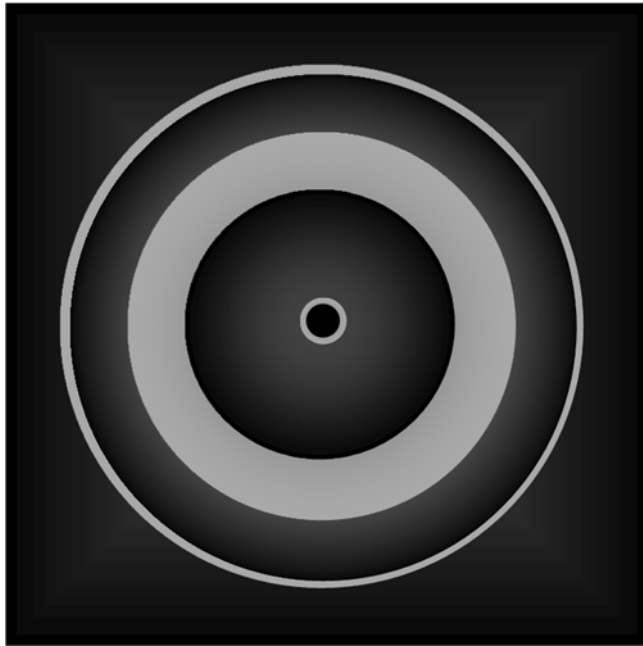


Elsasser (1926) propuso que la naturaleza ondulatoria de la materia se podría comprobar de la misma forma que se había demostrado la de los rayos X: estudiando la dispersión de los electrones cuando inciden sobre un sólido cristalino. Davisson y Germer realizaron esta comprobación.

Esquema del dispositivo usado por Davisson y Germer

Diferentes espectros de difracción

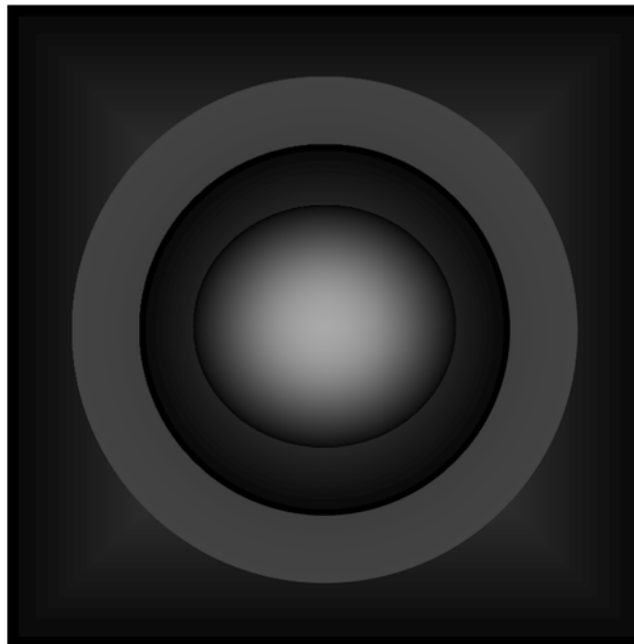
(a)



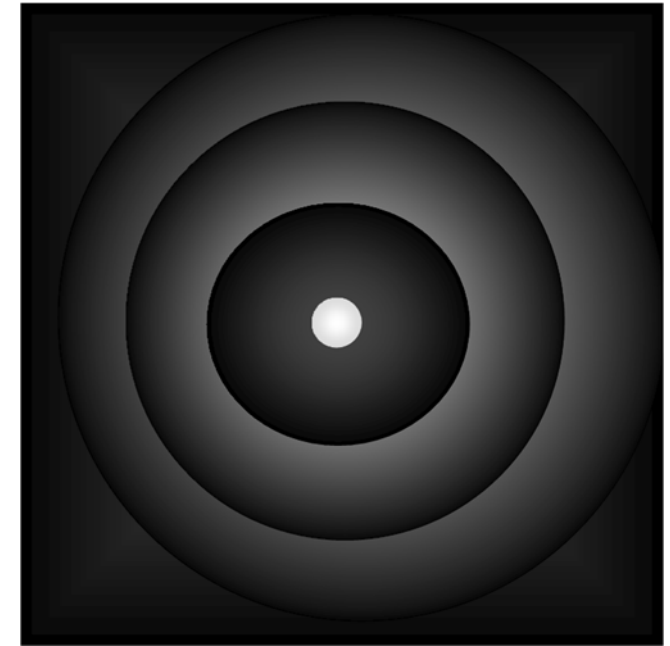
a) Espectro de difracción producido por **rayos X** de $\lambda = 0.071 \text{ nm}$ sobre blanco formado por una hoja de aluminio.

b) Espectro de difracción producido por **electrones** de energía de 600 eV de $\lambda = 0.050 \text{ nm}$ sobre una hoja de aluminio.

(b)



(c)



c) Espectro de difracción producido por **neutrones** de energía de 0.0568 eV de $\lambda = 0.12 \text{ nm}$ sobre una hoja de cobre.

Conclusión: La materia tiene una naturaleza dual.

Naturaleza corpuscular de la radiación

Concepto ondulatorio
de la radiación



ONDA ELECTROMAGNÉTICA

- ✓ Reflexión
- ✓ Refracción
- ✓ Difracción
- ✓ Interferencias
- ✓ Polarización

$$c = \lambda \nu$$

Naturaleza dual

Concepto corpuscular
de la radiación



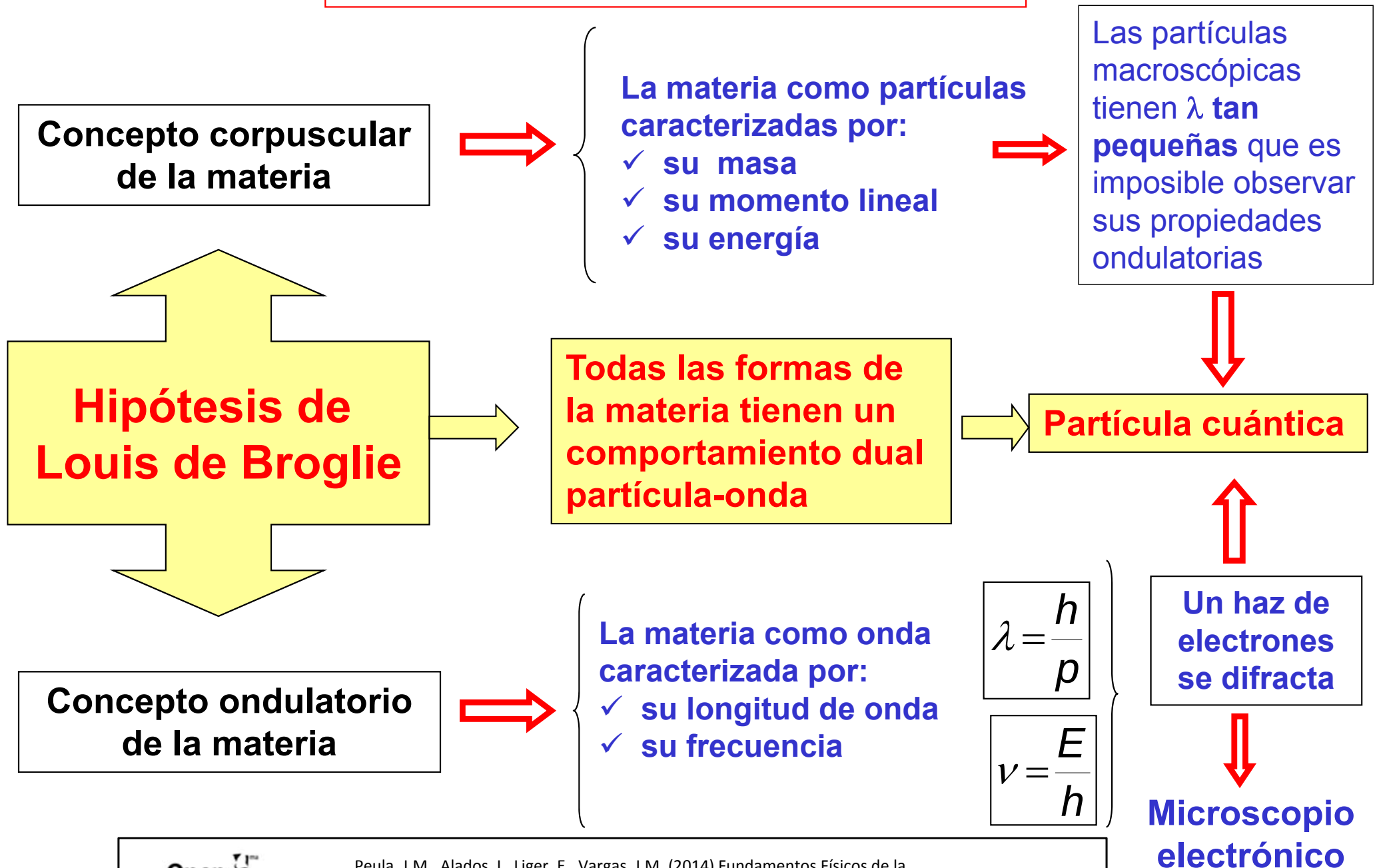
FOTÓN

- ✓ Partícula sin carga eléctrica
- ✓ Sin masa cuando está en reposo
- ✓ Se mueve a la velocidad c en el vacío y posee masa
- ✓ El fotón en movimiento posee energía y cantidad de movimiento
- ✓ Explica la interacción radiación-materia

$$E = pc \Rightarrow p = \frac{h}{\lambda}$$

$$E = h\nu$$

Naturaleza ondulatoria de las partículas



PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Enunciado 1 del Principio de incertidumbre de Heisenberg

No puede medirse *simultáneamente* con toda precisión la posición y el momento lineal de una partícula

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Δx : error absoluto de la coordenada x (incertidumbre en la posición)
 Δp_x : error absoluto de la coordenada x del momento lineal (incertidumbre del momento lineal)

Enunciado 2 del Principio de incertidumbre de Heisenberg

No puede medirse *simultáneamente* con toda precisión la energía que absorbe o emite un átomo y en el instante en que lo hace

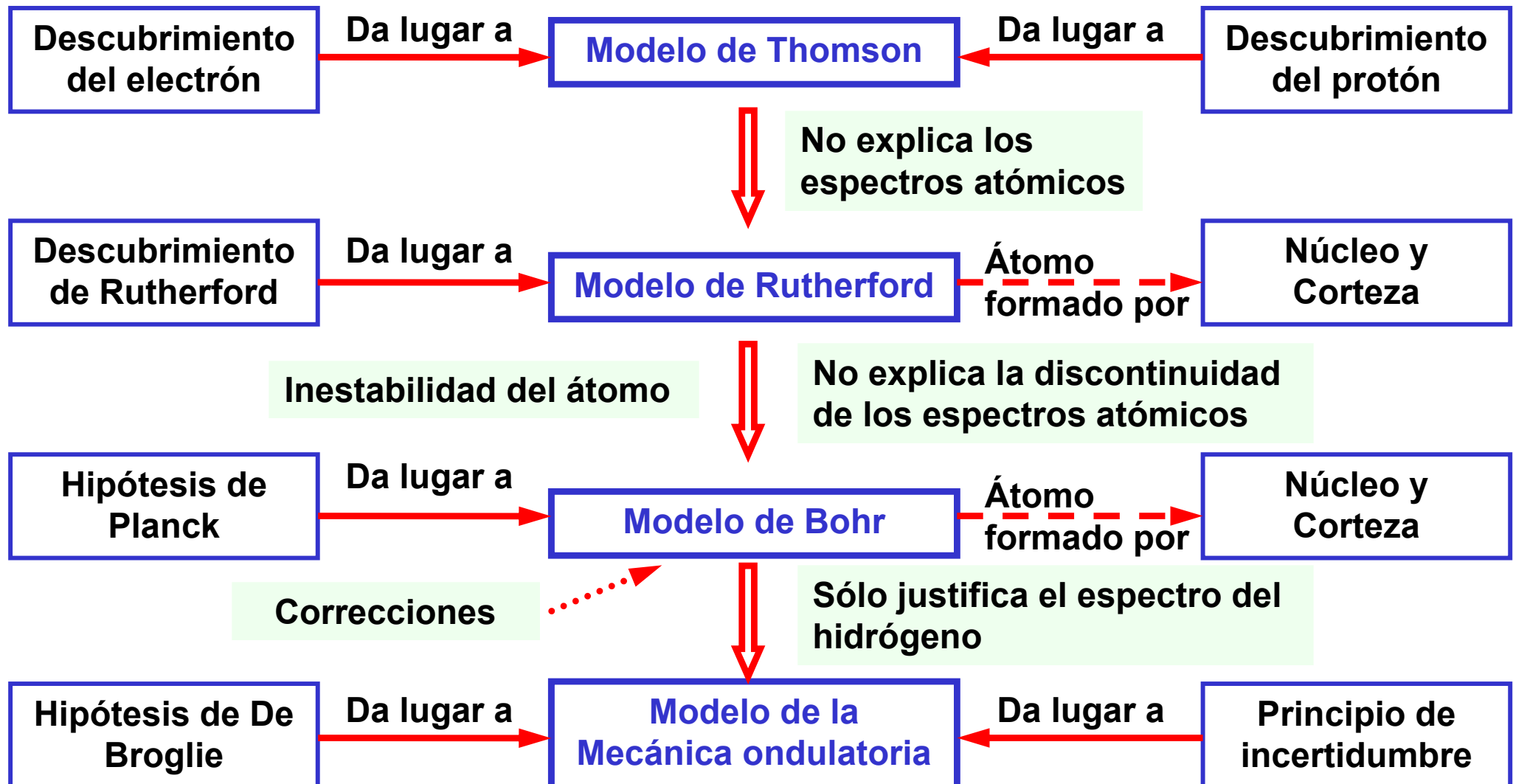
$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

ΔE : error absoluto en la energía (incertidumbre de la energía)
 Δt : error absoluto en el tiempo (incertidumbre del tiempo)

- Sólo podemos hablar de la probabilidad de que una partícula se encuentre en una determinada posición con un determinado momento lineal. Esto conduce a la idea de que la onda que lleva asociada es una función de probabilidad
- La Física Cuántica aparece como una ciencia probabilística
- Principio de complementariedad de Neils Bohr y dualidad

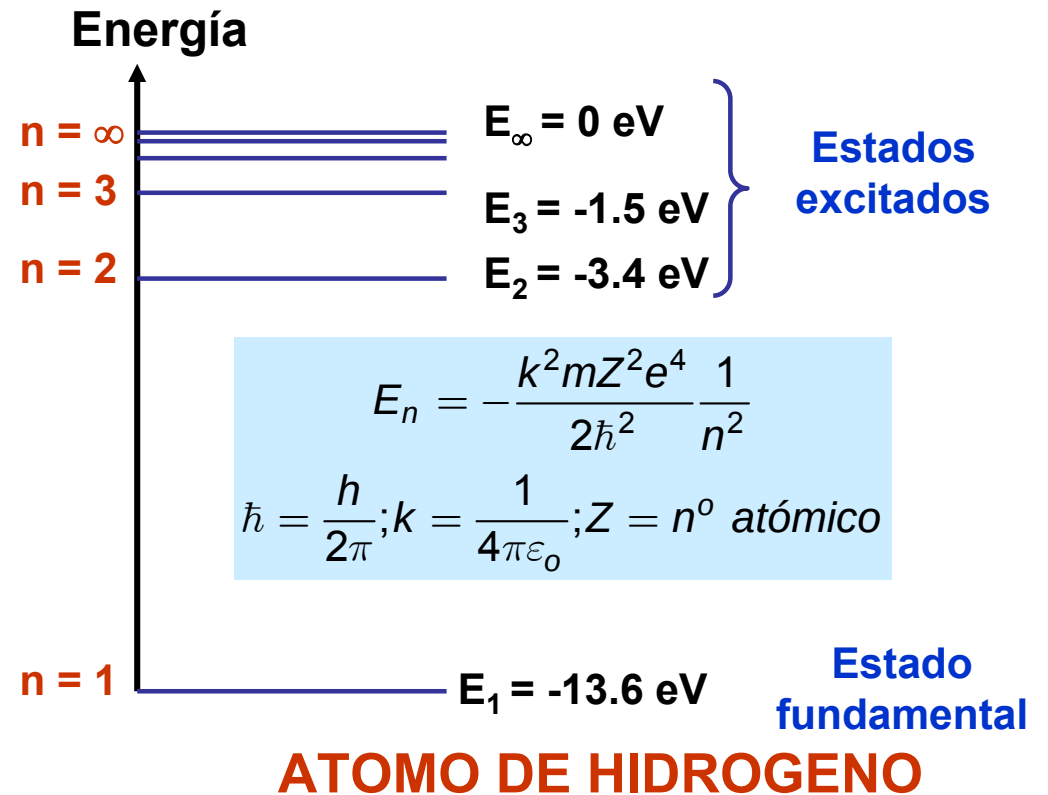
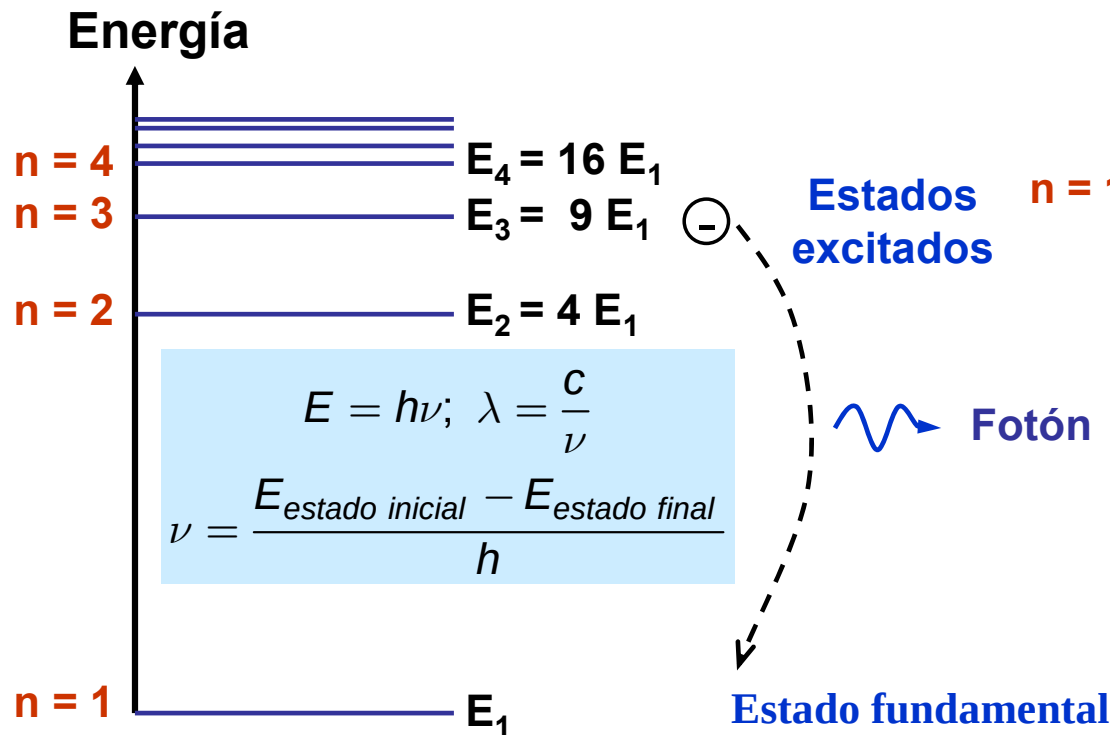
MECÁNICA ONDULATORIA: ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Los modelos atómicos tratan de interpretar la realidad del átomo. A lo largo de la historia estos modelos han ido evolucionando gracias a distintas experiencias que han permitido conocer mejor la materia.



Cuantización en el átomo de hidrógeno

Diagrama de energías del átomo de hidrógeno. Cada línea horizontal representa la energía de un estado estable del átomo



Mecánica ondulatoria

- La relación de De Broglie $\lambda = h / p$, proporciona la longitud de onda asociada a una partícula con su cantidad de movimiento.
- La Mecánica Cuántica introduce el carácter ondulatorio para describir el estado de las partículas. El estado de una partícula se describe por medio de una **función de onda** $\Psi(x,y,z)$.
- Esto conlleva un carácter probabilístico que describe el estado de las partículas. Si se considera un volumen elemental $dV = dx dy dz$ centrado en (x,y,z) , la probabilidad diferencial dP de que la partícula se encuentre dentro del volumen dV está dada por:

$$dP = |\Psi(x,y,z)|^2 dV$$

- $|\Psi(x,y,z)|^2$ representa la **densidad de probabilidad**, es decir, la probabilidad por unidad de volumen de que la partícula esté en el punto (x,y,z)
- La probabilidad P , de que la partícula se encuentre en una región finita de volumen V será:

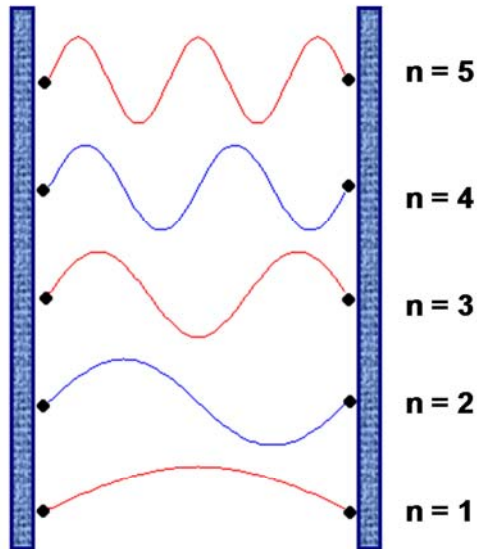
$$P_V = \int_V |\Psi|^2 dV$$

- Si conocemos la función de onda Ψ podemos calcular la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$ de que la partícula esté en un punto.

➤ Partícula confinada en una caja unidimensional

- La función de onda $\Psi(x)$ debe de ser continua en el espacio y nula fuera de la caja y también en sus paredes
- Igual condiciones y resultado que en las ondas estacionarias con extremos fijos

➤ Ondas estacionarias creadas al hacer vibrar una cuerda de longitud L sujeta por los dos extremos



Condición de onda estacionaria

$$\begin{cases} L = n \frac{\lambda}{2}; n = 1, 2, 3, \dots \\ \lambda = 2 \frac{L}{n} \end{cases}$$

Longitud de onda cuantizada

Cuantización de la energía de la partícula

$$P = \frac{h}{\lambda} \begin{cases} E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m \lambda^2} \\ E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2; n = 1, 2, 3, \dots \\ n = 1 \rightarrow E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \end{cases}$$

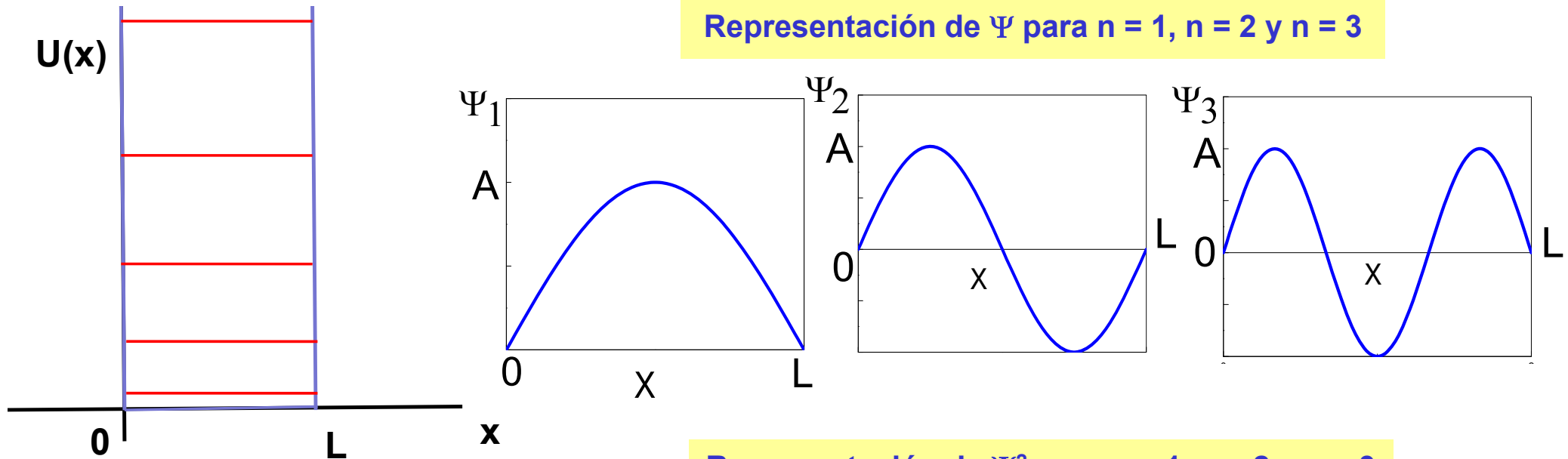
Energía del estado fundamental

La energía más pequeña (energía del punto cero, $n = 1$) no puede ser cero (en contradicción con la teoría clásica)

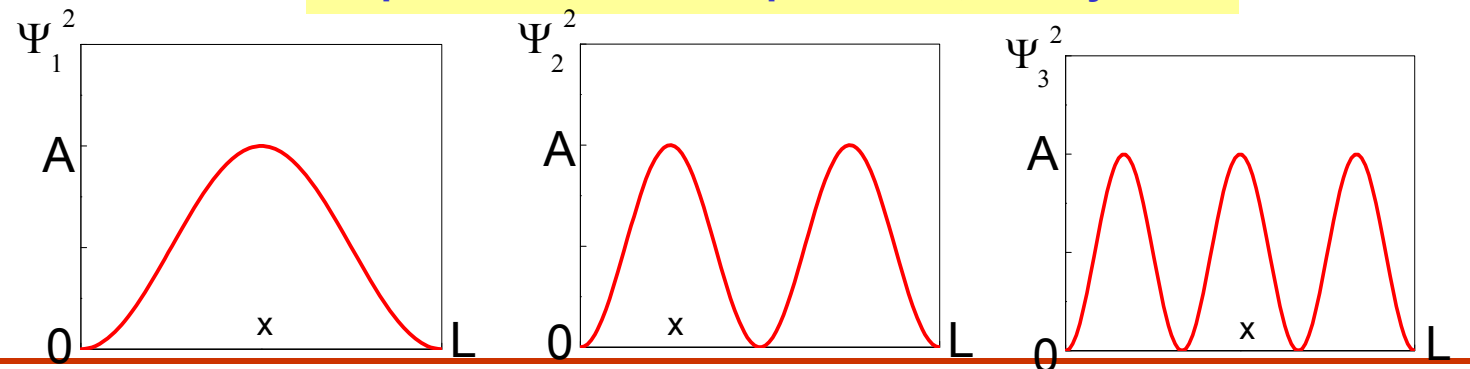
Función de onda estacionaria para la partícula dentro de una caja

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right); n = 1, 2, 3, \dots$$

Representación de Ψ para $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$



Representación de Ψ^2 para $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$



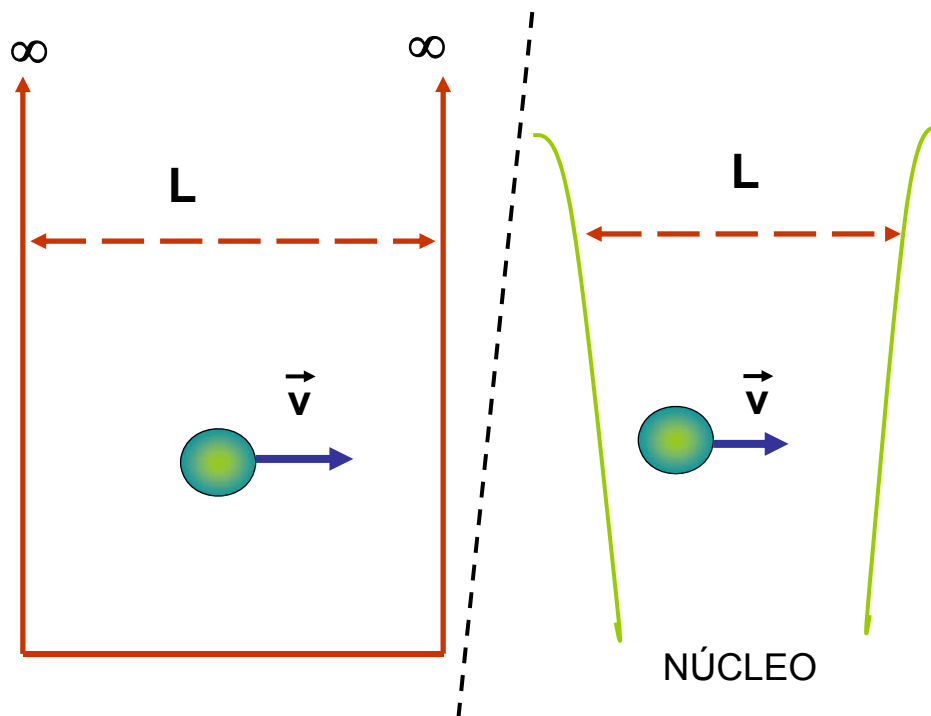
Principio de correspondencia de Borh

ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, aplicada a una partícula de masa m limitada a moverse sobre el eje x e interactuando con el entorno mediante una función de energía potencial $U(x)$ y donde E es la energía total del sistema (partícula y entorno)

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

PARTÍCULA EN UN POZO DE POTENCIAL



- El tratamiento de la ecuación de Schrödinger conduce a una energía cuantizada (igual resultado que en las ondas estacionarias)

- Una limitación al movimiento de las **partículas cuánticas** en un sistema son las **condiciones de contorno**, que producen una **cuantización de la energía** del sistema.
- Los **estados cuánticos** son aquellos en los que se cumplen las condiciones de contorno.

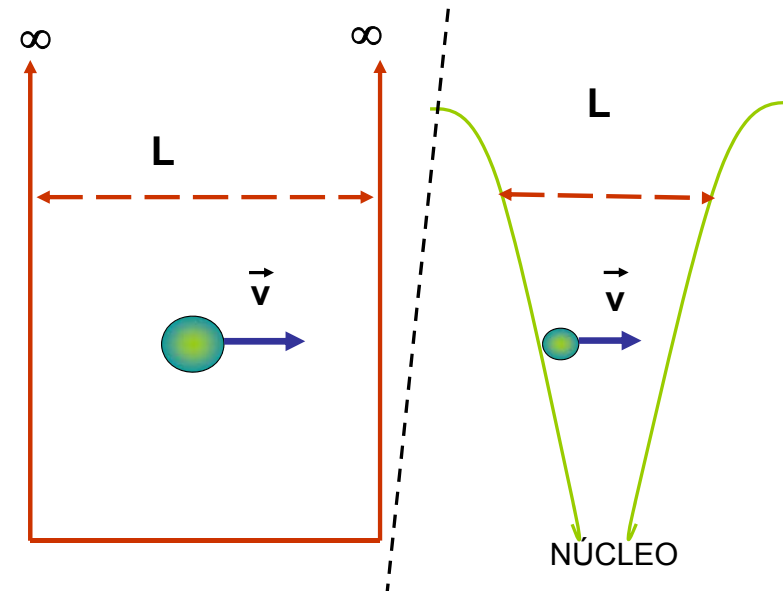
Modelo de la Mecánica Ondulatoria

Los **electrones** en los átomos deberían ser considerados como ondas y descritos por una **FUNCIÓN DE ONDA**

Condiciones de contorno
(atracción del núcleo)



Cuantización de la energía



Ecuación de Schrödinger

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U] \Psi = 0$$

Ecuación fundamental de la mecánica cuántica

Ψ^2

Densidad electrónica

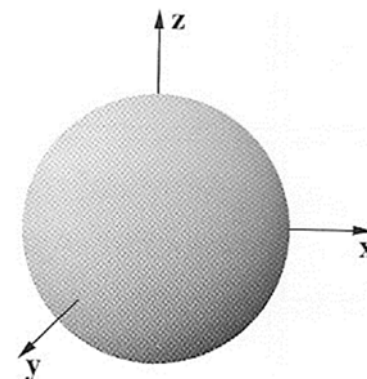
Probabilidad de encontrar al electrón en una región

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U] \Psi = 0$$

Las soluciones matemáticas aceptables indican que la **energía total del sistema electrón-núcleo** solo puede tomar **ciertos valores fijos**

NUMEROS CUÁNTICOS

ORBITAL



La mecánica ondulatoria no informa de la trayectoria del electrón sino la probabilidad de encontrarlo en una región

Resolución de la ecuación de Schrödinger para la partícula moviéndose en un pozo rectangular e infinito

Dentro del pozo, $U(x)=0$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m}{h^2}[E-U(x)]\Psi(x) \longrightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x)$$

Condiciones de contorno:
 $\Psi(x)=0$ para $x=0$ y $x=L$

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \text{ y } \lambda = \frac{2L}{n} \rightarrow \Psi(x) = A \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right)$$

Condición de normalización
de la función de ondas

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} A^2 \sin^2\left(n\pi \frac{x}{L}\right) dx = 1$$

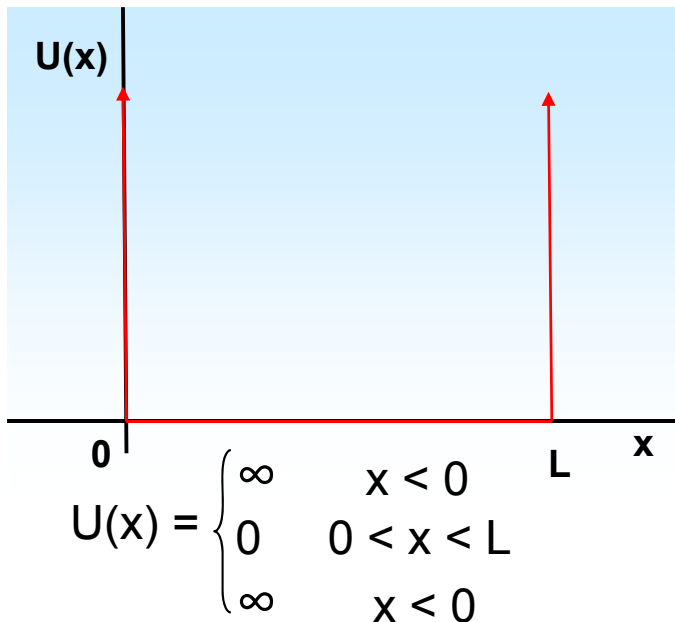
$\Psi(x)=0$ para $x \leq 0$ y $x \geq L$

$$\int_0^L A^2 \sin^2\left(n\pi \frac{x}{L}\right) dx = 1$$

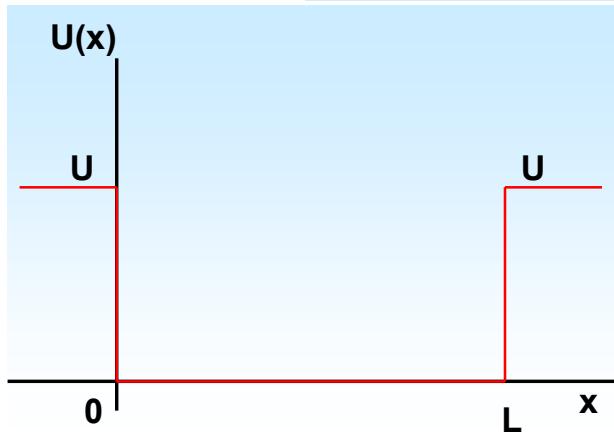
$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Función de onda para la partícula

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right); n = 1, 2, 3, \dots$$



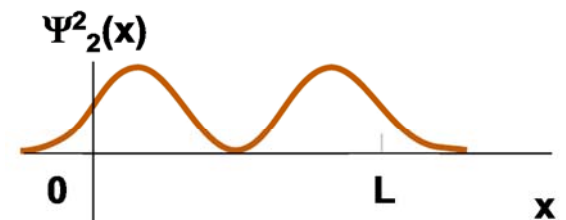
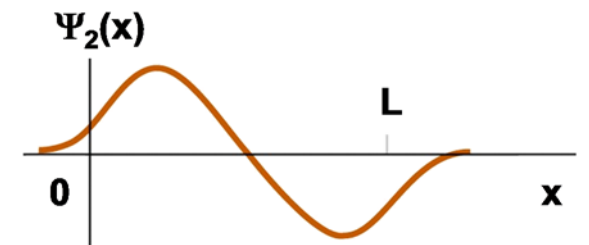
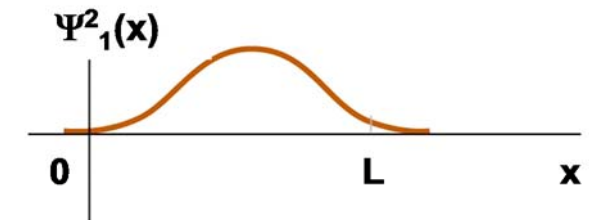
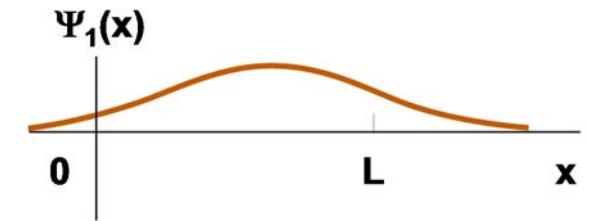
Partícula moviéndose en un pozo rectangular y finito



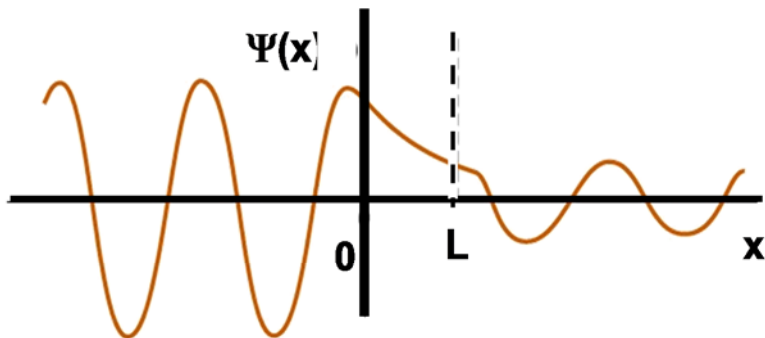
$$U(x) = \begin{cases} U & x < 0 \\ 0 & 0 < x < L \\ U & x > L \end{cases}$$



- Según la Física clásica si las partículas tienen $E < U$ no pueden encontrarse fuera de la región del pozo.
- Las partículas cuánticas (comportamiento ondulatorio) presentan una probabilidad medible encontrarse fuera del pozo.
- Existe cierta probabilidad de penetración de la partícula en las paredes



Efecto túnel



- La probabilidad no nula de encontrar la partícula al otro lado de la barrera se denomina efecto túnel
- Aplicaciones positivas y efectos negativos

ESTADOS DE ENERGÍA ATÓMICOS

Las ecuaciones de Schrödinger describen el comportamiento de la función de onda del electrón dentro del átomo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} \right) + U\Psi = E\Psi$$

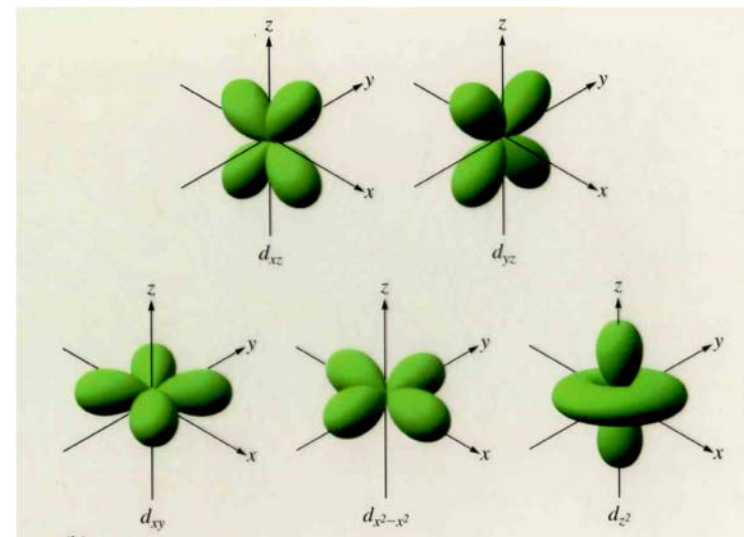
Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, generalizada a tres dimensiones.

Las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger, conducen a funciones de onda y energías caracterizadas por tres números cuánticos originados por las condiciones de contorno de cada una de las coordenadas

Orbital atómico

✚ Mientras que en el modelo de Bohr se hablaba de órbitas definidas en el modelo de Schrödinger sólo podemos hablar de las distribuciones probables para un electrón con cierto nivel de energía.

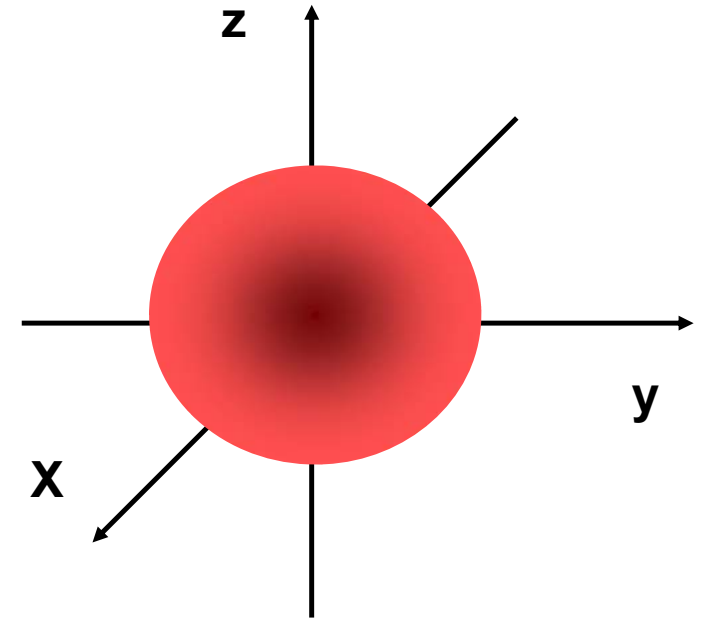
✚ Un electrón puede detectarse en cualquier punto de una nube de probabilidad como se refleja en las siguientes figuras.



ESTADOS DE ENERGÍA ATÓMICOS

- ✚ De la resolución de la ecuación de Schrödinger se obtiene una serie de funciones de onda (probabilidades de distribución de los electrones) para los diferentes niveles energéticos que se denominan **orbitales atómicos**.
- ✚ Los orbitales son las regiones del espacio donde la probabilidad de encontrar el electrón con una determinada energía es superior al 99%. Representan gráficamente las soluciones de la ecuación de Schrödinger.
- ✚ Los electrones tienen cuantizada la energía por lo que la energía del átomo lo está también. Cualquier átomo puede tener solamente ciertos estados de energía separados de forma discreta

Representa el orbital de mínima energía del átomo de hidrógeno con $-2.18 \cdot 10^{18} \text{ J}$



Números cuánticos

- ★ Como los orbitales representan gráficamente las soluciones de la ecuación de Schrödinger y como en general estas soluciones dependen de tres variables espaciales (x,y,z), cada una de ellas da lugar a un número cuántico.
- ★ Estos tres números cuánticos definen el estado de energía del orbital.
- ★ El **modelo de Bohr** utilizaba un número cuántico (**n**) para definir una órbita. El **modelo de Schrödinger** utiliza tres números cuánticos para describir un orbital: **n**, **ℓ** y **m_ℓ** .
- ★ Se comprueba experimental que **la teoría de Schrödinger está incompleta** y que era preciso corregir las soluciones de su ecuación. Los experimentos con los espectros de emisión de los átomos de sodio e hidrógeno indican que las líneas del espectro se pueden separar por la aplicación de un campo magnético externo obteniéndose para cada línea dos muy próximas. Este efecto duplica los niveles de energía que se le suponen al átomo. Esta corrección dio lugar a la introducción de un cuarto número cuántico, **m_s** .

Número cuántico principal “ n ”: Introducido por Böhr, aparece en el cuantificación del momento angular y de la energía. Indica el nivel energético en que se encuentra el electrón.

Toma valores naturales: 1, 2, 3,...

Número cuántico del momento angular o azimutal o secundario “ ℓ ”: Introducido por Sommerfeld en su corrección al átomo de Böhr. Relacionado con el impulso angular del átomo. Indica la forma general de la región por la que se mueve el electrón.

Toma valores comprendidos desde 0 hasta $n-1$.

Número cuántico magnético “ m_ℓ ”: Introducido por Zeeman al comprobar la influencia de los campos magnéticos externos sobre el espectro. Indica la orientación del orbital ante un campo magnético externo.

Toma valores comprendidos entre $-\ell$ y $+\ell$.

Número cuántico de espín electrónico, “ m_s ”: Introducido para corregir la teoría de Shrödinger. Se asocia al impulso angular intrínseco y momento magnético dipolar del electrón.

Puede tomar dos valores: $+1/2$ y $-1/2$

Principio de exclusión de Pauli

Dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (n , ℓ , m_ℓ y m_s)

Como en un orbital atómico los valores de n , ℓ y m_ℓ están fijados sólo podrán contener electrones que difieran en el valor de m_s . Puesto que el número cuántico de espín sólo puede tomar dos valores ($+1/2$ y $-1/2$), *un orbital atómico podrá estar ocupado como mucho por dos electrones que tengan valores de m_s opuestos.*

Configuración electrónica

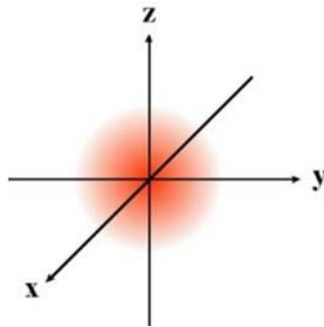
La distribución de los electrones de un átomo entre los distintos orbitales atómicos se denomina **configuración electrónica**.

► Los orbitales (electrones) están distribuidos en el átomo en **capas y subcapas** electrónicas. La capas viene dadas por el número cuántico principal. Las subcapas vienen señaladas por el número cuántico secundario

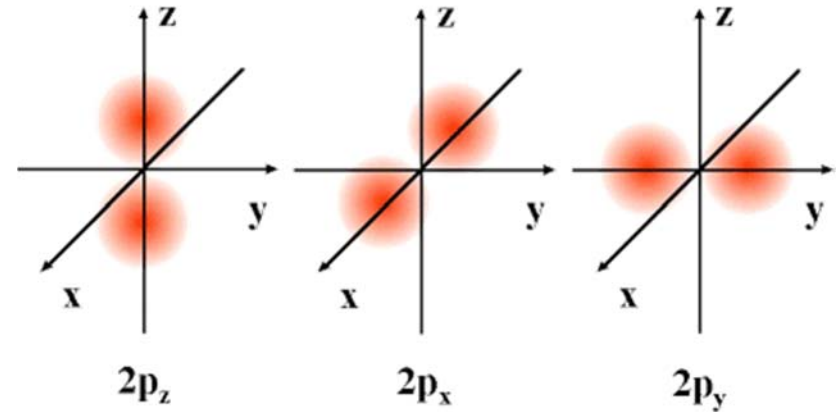
► Los orbitales se llenan en orden creciente de energía, con no más de dos electrones por orbital

n	1	2	3	4	...	
Símbolo de la capa	K	L	M	N	...	
ℓ	0	1	2	3	4	...
Símbolo de la subcapa	s	p	d	f	g	..

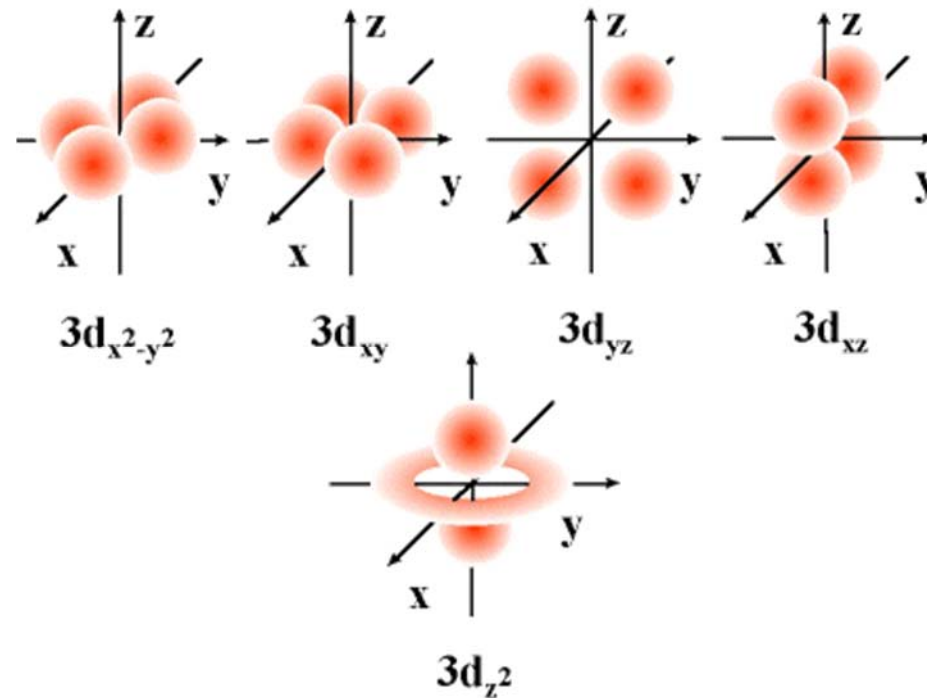
Orbitales s

 $n = 1$ 

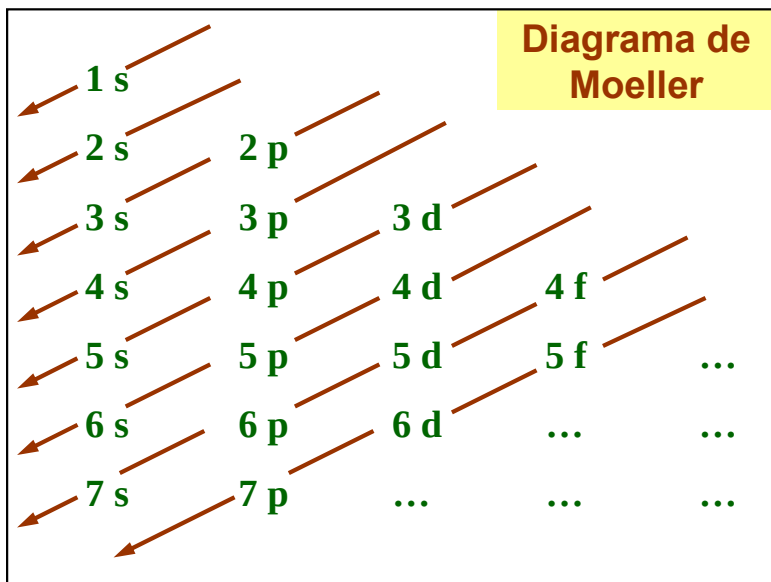
Orbitales p

 $n = 2$ 

Orbitales d

 $n = 3$ 

Capa	K	L		M			N			
n	1	2		3			4			
Subcapa	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
ℓ	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Nº electr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Electr	2	8		18			32			



► Los orbitales se llenan en orden creciente de energía.

► No existe un orden prioritario de ocupación de orbitales de igual energía: si un electrón está en el subnivel p, puede estar en cualquiera de los orbitales de ese subnivel (p_x , p_y , p_z).

► La regla de Hund: un electrón no ocupa un orbital en el que ya hay un electrón si existe otro orbital de idéntica energía desocupado. Si en un subnivel p existen tres electrones, cada uno ocupa un orbital (p_x , p_y , p_z) y no hay dos en el mismo.

Nº atómico	Elemento	Orbitales					Diagrama de Moeller		
1	H	1s ¹					1 s		
5	B	1s ²	2s ² p ¹				2 s	2 p	
6	C	1s ²	2s ² p ²				3 s	3 p	3 d
13	Al	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ¹			4 s	4 p	4 d
14	Si	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ²			5 s	5 p	5 d
15	P	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ³			6 s	6 p	6 d
31	Ga	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ⁶ d ¹⁰	4s ² p ¹		7 s	7 p	...
32	Ge	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ⁶ d ¹⁰	4s ² p ²				...
50	Sn	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ⁶ d ¹⁰	4s ² p ⁶ d ¹⁰	5s ² p ²			...
82	Pb	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ⁶ d ¹⁰	4s ² p ⁶ d ¹⁰ f ¹⁴	5s ² p ⁶ d ¹⁰	6s ² p ²		...