

TEMA 3

FUNDAMENTOS DE FÍSICA CUÁNTICA

1. Radiación y materia: dualidad onda-corpúsculo
 - 1.1. Radiación del cuerpo negro.
 - 1.2. Efecto fotoeléctrico.
 - 1.3. Efecto Compton. Dualidad onda-partícula.
 - 1.4. Principio de De Broglie: Ondas de materia.
2. Principio de incertidumbre
3. Mecánica ondulatoria
4. Estados de energía atómicos
 - 4.1. Números cuánticos
 - 4.2. Principio de exclusión de Pauli
 - 4.3. Configuración electrónica

CONCEPTOS

Cuantización de la radiación. Dualidad onda-corpúsculo. Principio de complementación. Principio de incertidumbre. Ecuación de Schrödinger. Principio de exclusión de Pauli. Niveles de energía atómicos. Orbitales atómicos.

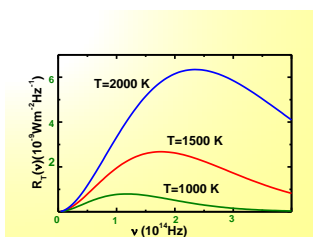
FUNDAMENTOS DE FÍSICA CUÁNTICA

1. RADIACIÓN Y MATERIA: DUALIDAD ONDA-CORPÚSCULO

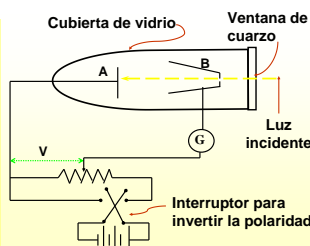
Satisfacción en el mundo científico hasta finales del siglo XIX: los fenómenos físicos se podían explicar a partir de las leyes de Newton o a partir de las ecuaciones de Maxwell.

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

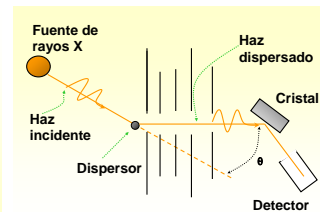
Radiación del cuerpo negro



Efecto fotoeléctrico



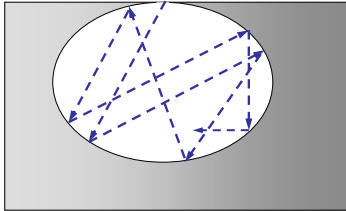
Efecto Compton



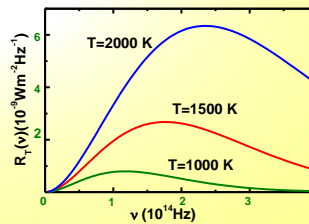
Dualidad onda-corpúsculo

1.1. Radiación del cuerpo negro

Cavidad con un pequeño orificio



Radiancia espectral de un cuerpo negro a distintas temperaturas



✓ **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:**

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

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

Si relacionamos ν_{\max} con el valor correspondiente λ_{\max} podemos escribir la ley de Wien:

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

constante de Wien

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

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

Radiación de cuerpo negro: Teoría Clásica de Rayleigh-Jeans

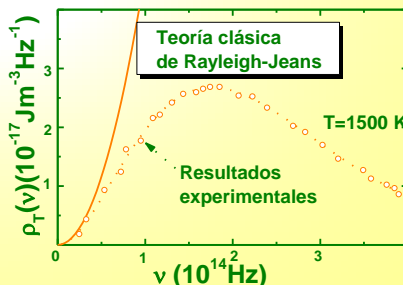
1º La energía es una **variable continua**

2º El cálculo de la energía promedio se realiza a partir de la distribución de Boltzmann:

$$P(E) = \frac{e^{E/k_B T}}{k_B T}$$

3º Valor de la energía total promedio:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E P(E) dE}{\int_0^\infty P(E) dE} = k_B T$$



$$\rho_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi \nu^2 k_B T}{c^3} d\nu$$

* **Catástrofe ultravioleta**

Comparación de los valores experimentales y los obtenidos a partir de la Teoría Clásica

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:

$$\Delta E = h\nu$$

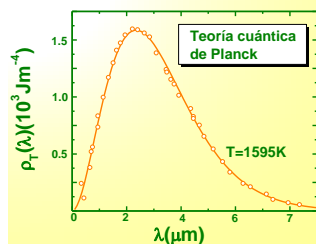
$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad \text{constante de Planck}$$

* El valor de la energía total promedio:
$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

* **Expresión obtenida:**

$$\rho_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu$$

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

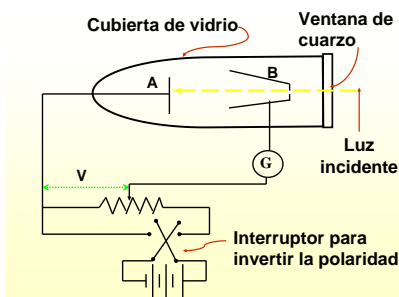


Otras confirmaciones de la teoría de Planck:

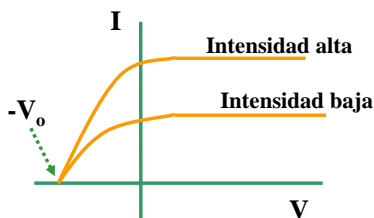
✓ A partir de la expresión obtenida por Planck se pueden obtener las leyes experimentales de Stefan y Wien.

✓ 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

1.2. Efecto fotoeléctrico



Esquema del dispositivo experimental



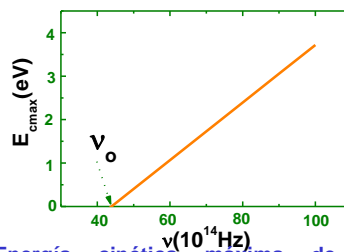
Corriente fotoeléctrica en función de la diferencia de potencial aplicada

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



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: $E_{c\max} = h\nu - W_0$

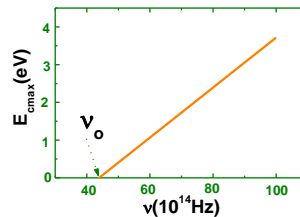
W_0 , es la **función trabajo** del metal o trabajo de extracción

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

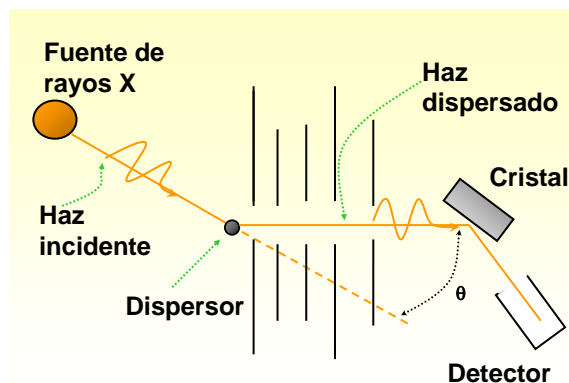
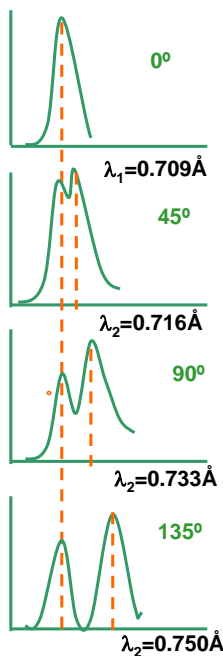
► A partir de la pendiente experimental de la representación de $E_{c\max}$ frente a ν , se puede determinar el valor de h

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

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



1.3. Efecto Compton

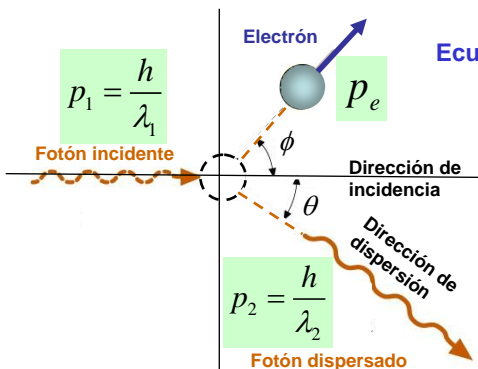


Esquema del dispositivo experimental

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

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

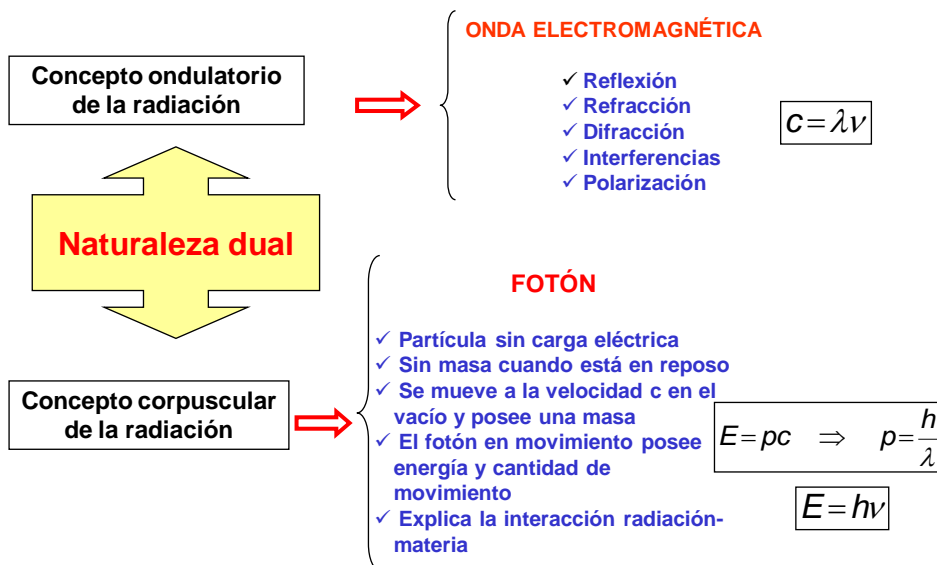


$$\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos \theta)$$

Longitud de onda Compton

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

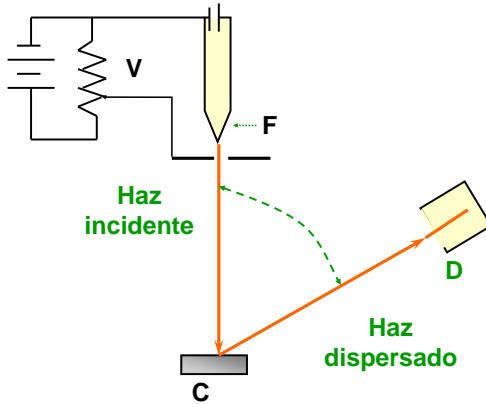
Naturaleza corpuscular de la radiación



1.4. 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: $\lambda = h / p$*

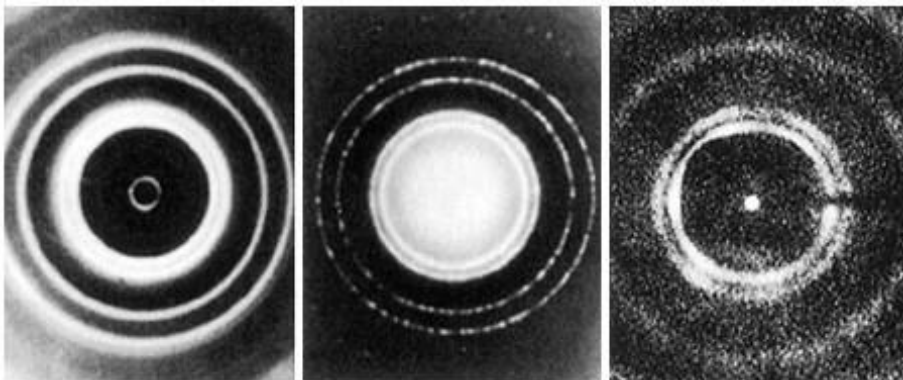
No sólo la luz, sino en general toda la materia, tiene carácter dual.



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



(Imágenes tomadas de Tipler, P.A., Mosca, G.: "Física para la Ciencia y la Tecnología". Tomo 2)

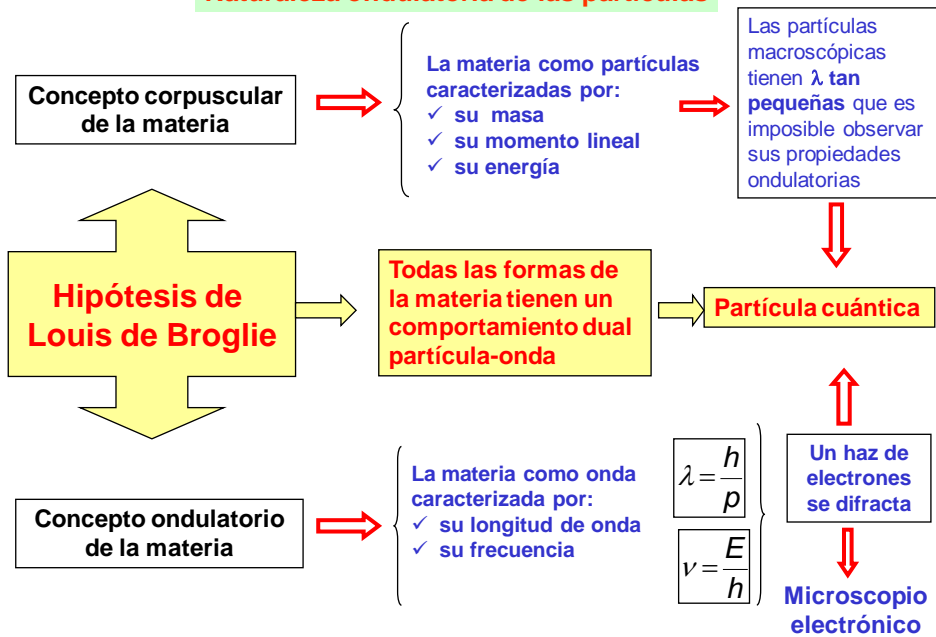
a) Espectro de difracción producido por **rayos X** de $\lambda = 0.071$ nm sobre blanco formado por una hoja de aluminio.

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

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

Conclusión: La materia tiene una naturaleza dual.

Naturaleza ondulatoria de las partículas



2. 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

La Física Cuántica concuerda con la Física Clásica cuando los números cuánticos son muy grandes

3. MECÁNICA ONDULATORIA

MODELOS ATÓMICOS PRECUÁNTICOS

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.

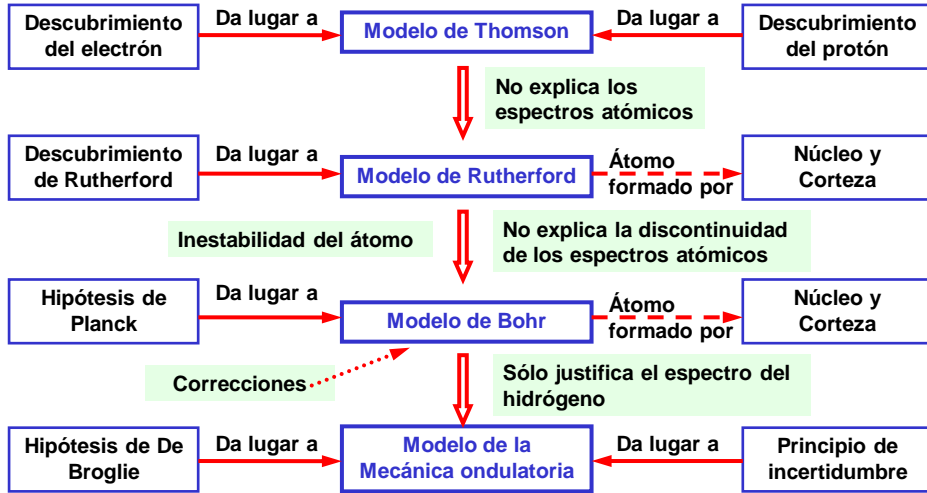
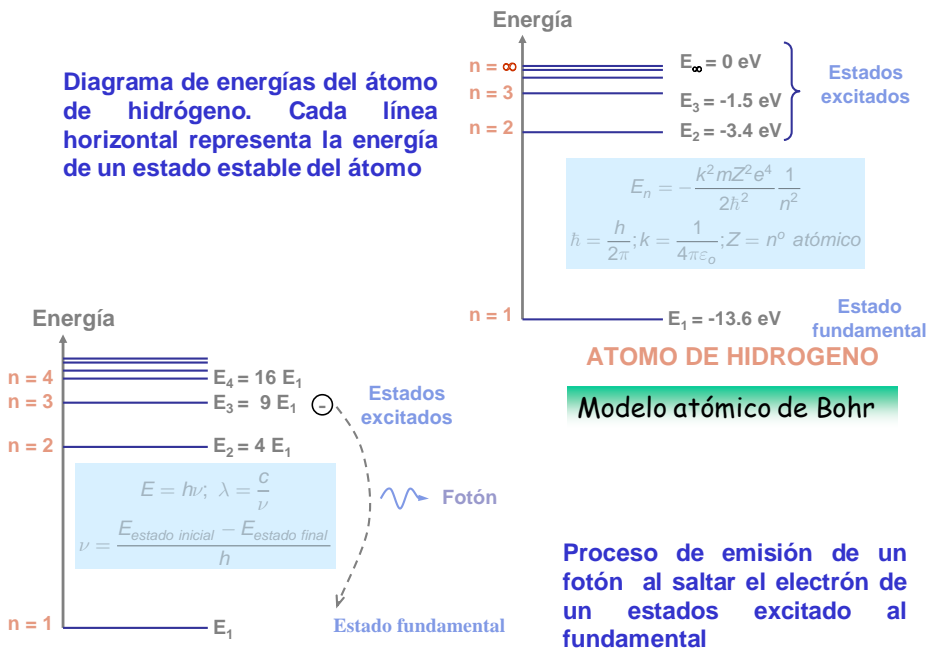


Diagrama de energías del átomo de hidrógeno. Cada línea horizontal representa la energía de un estado estable del átomo



Estructura del átomo

Espectros atómicos

Emisión luminosa procedente de átomos aislados o átomos de un gas excitados por una descarga eléctrica

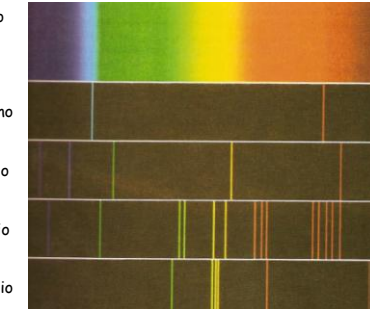
Espectro visible continuo

Hidrógeno

Helio

Bario

Mercurio



Hidrógeno

Limitaciones del modelo atómico de Bohr

- El modelo de Bohr proporciona una descripción cualitativa de la estructura atómica y resultados cuantitativos para átomos simples (con un solo electrón).
- La teoría de Bohr no explica subdivisiones en las rayas espectrales con separaciones muy pequeñas en su frecuencia.
- Tampoco explica la estructura de los átomos con muchos electrones.

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 uso de la probabilidad para describir el estado de las partículas. El estado de una partícula se describe por medio de una **función de onda** $\Psi(x,y,z)$.

► 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.

Estados cuantizados de la energía. Partícula en una caja

Energía de una partícula que se mueve entre dos paredes paralelas separadas una distancia L

La partícula se asocia con una onda

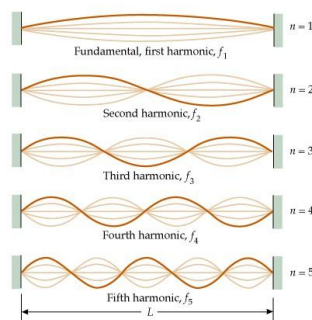
Onda estacionaria

$$L = n \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \lambda = \frac{2L}{n} \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m \lambda^2}$$

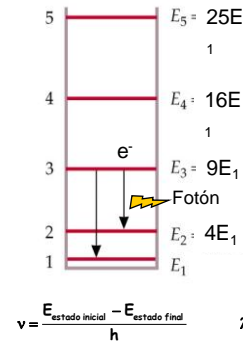
$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

La energía de la partícula está cuantizada



Los electrones están confinados a moverse en el interior de una región

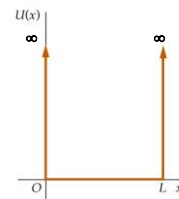
Un electrón podrá intercambiar energía para sufrir transiciones entre estados permitidos



Partícula en un pozo de potencial infinito

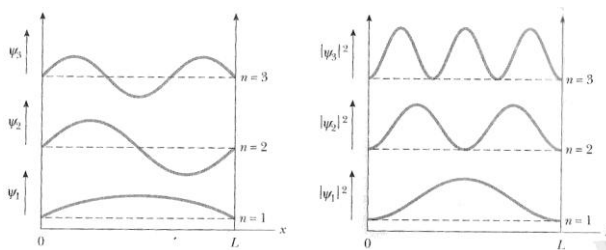
Una limitación al movimiento de las partículas cuánticas (características ondulatorias) en un sistema representa unas condiciones de contorno, que producen una cuantización de la energía del sistema. Los estados cuánticos son aquellos en los que se cumplen las condiciones de contorno.

- Sistema unidimensional. Un pozo es una región en un diagrama de energía potencial.
- La función de onda $\Psi(x)$ debe de ser continua en el espacio y nula fuera del pozo y también en sus paredes.
- El tratamiento de la ecuación de Schrödinger conduce a una energía cuantizada (igual resultado que en las ondas estacionarias).
- La energía más pequeña (energía del punto cero, $n = 1$) no puede ser cero (en contradicción con la teoría clásica).



Función de energía potencial del sistema

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

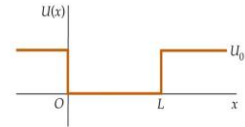


$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

$$P_{a,b} = \int_0^L |\Psi|^2 dx$$

Partícula en un pozo de potencial finito

- 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 de encontrarse fuera del pozo.
- Existe cierta probabilidad de penetración de la partícula en las paredes.

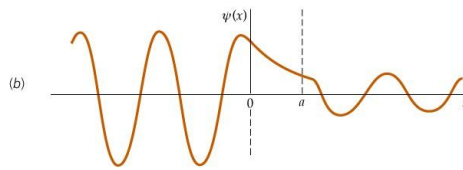


Función de energía potencial del sistema



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



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

Las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger, cuya probabilidad es independiente del tiempo y que poseen energía E bien definida, están regidas por la ecuación:

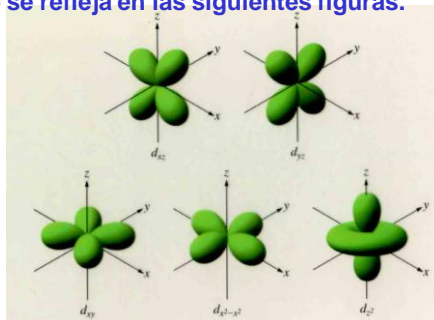
$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m}{h^2}[E - U(x)]\Psi(x)$$

Ecuación de Schrödinger, 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)

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una dimensión

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

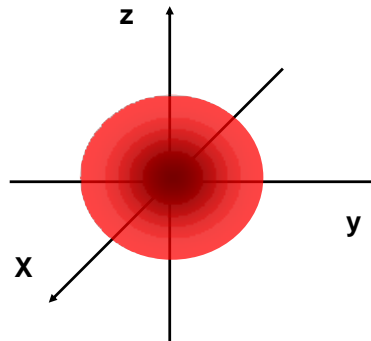
- ✦ Esta ecuación determina la evolución temporal de la función de onda $\Psi(x,y,z)$ de una partícula
- ✦ Mientras que en el modelo de Bohr se hablaba de órbitas definidas en el modelo de Schrödinger sólo podemos hablar de las distribuciones probables para un electrón con cierto nivel de energía.
- ✦ Un electrón puede detectarse en cualquier punto de una nube de probabilidad como se refleja en las siguientes figuras.



4. 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 $-2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$



4.1. 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 la 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 Schrödinger. Se asocia al impulso angular intrínseco y momento magnético dipolar del electrón.

Puede tomar dos valores: $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$

4.2. 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.*

4.3. Configuración electrónica

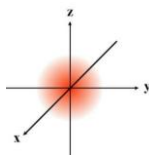
La distribución de los electrones de un átomo entre los distintos orbitales atómicos se denomina **configuración electrónica**.

- 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

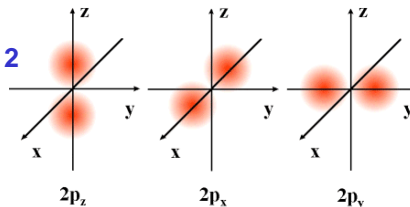
Orbitales s

$n = 1$



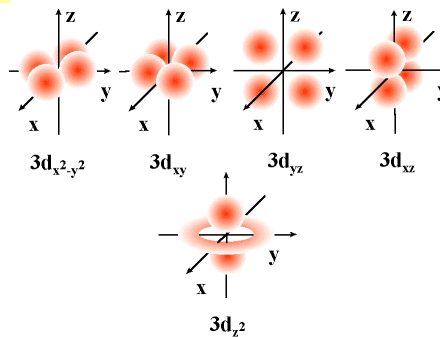
Orbitales p

$n = 2$

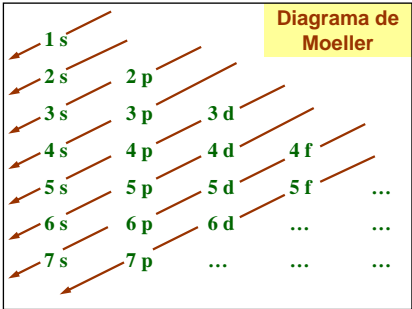


Orbitales d

$n = 3$

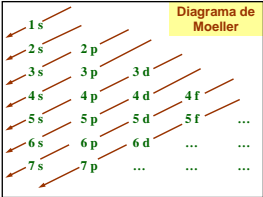


Capa	K	L		M			N			
n	1	2		3			4			
Subcapa	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
ℓ	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Nº electr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Electr	2	8		18			32			



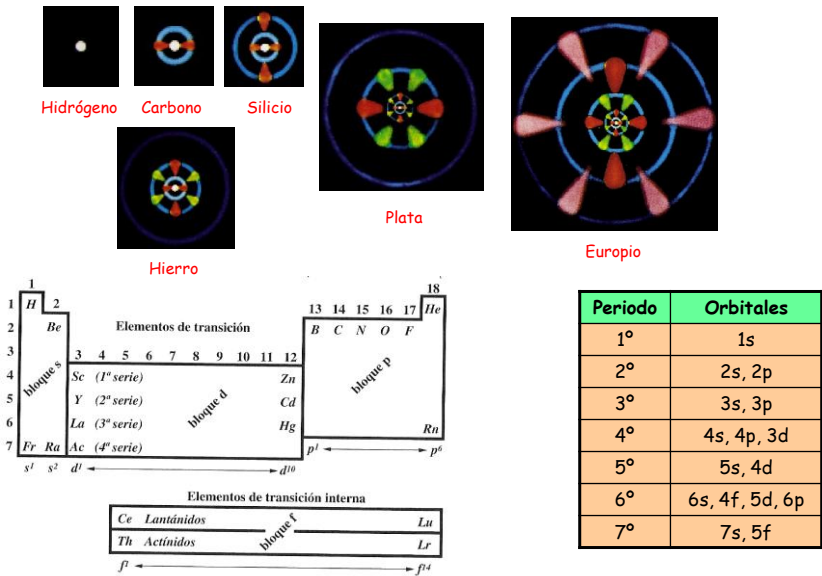
- Los orbitales se llenan en orden creciente de energía.
- No existe un orden prioritario de ocupación de orbitales de igual energía: si un electrón está en el subnivel p, puede estar en cualquiera de los orbitales de ese subnivel (p_x , p_y , p_z).

► 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					
1	H	1s²					
5	B	1s² 2s²p¹					
6	C	1s²	2s²p²				
13	Al	1s²	2s²p⁶	3s²p¹			
14	Si	1s²	2s²p⁶	3s²p²			
15	P	1s²	2s²p⁶	3s²p³			
31	Ga	1s²	2s²p⁶	3s²p⁶d¹⁰		4s²p¹	
32	Ge	1s²	2s²p⁶	3s²p⁶d¹⁰		4s²p²	
50	Sn	1s²	2s²p⁶	3s²p⁶d¹⁰		4s²p⁶d¹⁰ 5s²p²	
82	Pb	1s²	2s²p⁶	3s²p⁶d¹⁰		4s²p⁶d¹⁰f¹⁴ 5s²p⁶d¹⁰ 6s²p²	

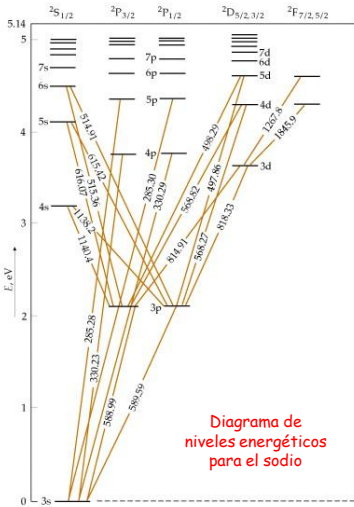
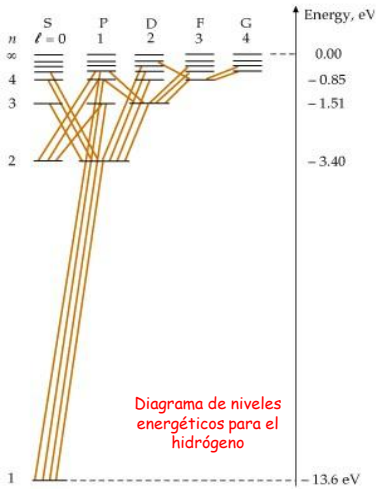
Configuraciones electrónicas



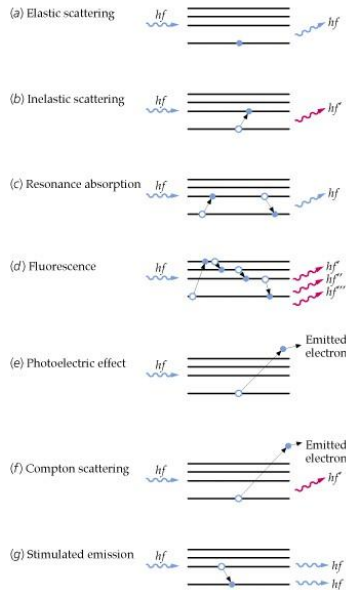
Transiciones entre niveles energéticos

- Las transiciones dan lugar a líneas espectrales que son características de cada átomo.
- No todas las transiciones son radiativas.
- Obedecen las reglas de selección.

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$



Niveles atómicos de energía. Transiciones atómicas



• Emisión espontánea

• Absorción

• Emisión estimulada

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

LÁSER

