APUNTES ELECTRÓNICOS
DE
FISICA CUANTICA

2016

FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO
CARRETERA TRANSPENINSULAR ENSENADA-TIJUANA
NUMERO 3917, COLONIA PLAYITAS

Ensenada, B.C., C.P. 22860. Teléfono 646-1750744, Fax 646-1744333

E-mail: Jorge.mata@uabc.edu.mx

CONTENIDO

"1.-. Orígenes de la mecánica cuántica
1. Radiación del cuerpo negro. 2. Teoría de Planck. 3. Comportamiento corpuscular de la radiación: Efecto Fotoeléctrico y Efecto Compton. 4. Comportamiento ondulatorio de la materia: ondas de De Broglie; dualidad onda-partícula; principio de incertidumbre; difracción de electrones."

"2.- Bohr y la Mecánica Cuántica primitiva: Modelos clásicos del átomo; modelo de Rutherford; leyes de Balmer y de Rydberg; modelo de Bohr;
postulados de cuantización de Wilson y Sommerfeld; el principio de correspondencia. Fotones-propiedades corpusculares de la radiación."

"Teoria de schrodinger de la mecanica cuantica
soluciones de las ecuaciones de schrodinger independientes del tiempo."

"3.- Propiedades generales de las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Estados ligados y no-ligados.

4..- El oscilador armónico: espectro discreto del oscilador armónico; energía del punto cero."
"Atomos con un electron

5..- Ecuación de continuidad para la densidad de probabilidad: corriente de probabilidad. 4. Coeficientes de reflexión y transmisión. 5. Escalón rectangular. Barrera rectangular: efecto túnel; decaimiento radiactivo.

6.- Pozo rectangular
caso del pozo doble; principio del máser, del láser y de los relojes atómicos.

7. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. 2. Interpretación probabilística: Funciones de onda y la interpretación de Born. 3. Estados y observables en mecánica cuántica.

8. Valores esperados.
9. La cuantización Como un problema de valores propios: cuantización de la energía.
10.- Ortogonalidad de las eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger.
11.- Pozo de potencial rectangular infinito.
12.- Ecuación Schrödinger dependiente del tiempo: solución para la partícula libre; superposición de ondas planas; evolución temporal del paquete Gaussiano." Momentos magneticos dipolares, spin y razones de transición atomos multielectrónicos-estados base y exitaciones de rayos x.

13.- La ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrógeno. 2. Separación de variables.

INTRODUCCION

A principios del siglo XX, se pensaba que el sonido, la luz y otras radiaciones electromagnéticas (como las ondas de radio) eran ondas, mientras que se consideraba que electrones, protones, átomos y otras entidades similares eran partículas. Durante los primeros 30 años del siglo XX, se hicieron avances sorprendentes tanto en la ficha teórica como en la experimental, tales como el hallazgo de que la luz –que se consideraba como una onda- intercambiaba energía en cantidades discretas, o cuantos, con algunas características propias de la interacción entre partículas; y el descubrimiento de que los electro es –que se consideraba partículas- presentaban di fracción e interferencia cuando se propagaban por el espacio, tal como lo hacen las ondas. El hecho de que la luz intercambie energía en cantidades discretas implica que la emergía luminosa no es continua, sino que está cuantizada. De igual modo, la naturaleza ondulatoria del electrón del hecho de que la condición de onda estacionaria requiera una serie discreta de frecuencias, implica que la energía de un electrón confinado en una región del espacio no es continua, sino que está cuantizada en una serie discreta de valores.
En este capítulo, comenzaremos por tratar algunas propiedades básicas de la luz y los electrones, examinando sus características, tanto ondulatorias como corpusculares. A continuación, analizaremos en detalle algunas de las propiedades de las ondas de materia, mostrando en particular cómo las ondas estacionarias implican la cuantización de la energía. Finalmente, veremos algunos de los conceptos fundamentales de la física cuántica que se desarrolló en el decenio 1920-30, cuya contribución a la descripción de la naturaleza ha resultado decisiva. La física cuántica constituye hoy en día la base de nuestra comprensión de los sistemas atómicos y subatómicos y de los sistemas que se hallan a muy baja temperatura.

ONDAS Y PARTÍCULAS

Hemos visto que la propagación de las ondas a través de, espacio es muy diferente de la propagación de las partículas. Las ondas se curvan alrededor de los bordes de un obstáculo (difracción) e interfieren entre sí, produciendo patrones de interferencia. Cuando una longitud de onda incide sobre una pequeña abertura, se propaga a, otro lado como si la abertura fuera un foco puntual. Cuando dos ondas igual intensidad I_0 procedentes de focos coherentes se encuentran en el espacio, el resultado puede ser una onda de intensidad $4I_0$ (interferencia constructiva), de intensidad cero (interferencia destructiva) o de intensidad comprendida entre cero y $4I_0$ según la diferencia de fase que exista entre las dos ondas en su punto de encuentro. La propagación de las partículas es muy diferente. Éstas se mueven en línea recta hasta que chocan contra algo, después de lo cual continúan moviéndose en línea recta. Cuando dos haces de partículas se encuentran en el espacio, nunca producen un diagrama de interferencia.

Las partículas y las ondas también intercambian energía de modo muy distinto. Las partículas intercambian energía en los choques que tienen lugar en puntos específicos del espacio y el tiempo. En cambio, la energía de las ondas se difunde en el espacio y se va depositando de manera continua cuando la onda interacciona con la materia.

Algunas veces, la propagación de una onda no se distingue de la correspondiente a un haz de partículas. Cuando la longitud de onda (λ) es muy pequeña comparada con el tamaño de aberturas u obstáculos, los efectos de difracción son despreciables y la onda parece propagarse a lo largo de líneas rectas. Igualmente, los máximos y mínimos de interferencia están tan próximos

en el espacio que resultan inobservables. El resultado es que la onda interacciona con un detector del mismo modo que un haz de muchas partículas pequeñas intercambiando cada una de ellas una pequeña cantidad de energía; el intercambio no se distingue del correspondiente una onda. Por ejemplo, no podemos detectar el choque de las moléculas individuales del aire sobre nuestra cara al soplar el viento; en cambio, percibimos la interacción de miles de millones de estas partículas en su conjunto como si se tratara de una onda.

LA LUZ: DE NEWTON A MAXWELL

Una de las cuestiones más interesantes de la historia de la ciencia fue dilucidar si la luz estaba constituida por un haz de partículas o por ondas en movimiento (véase el capítulo 31). Isaac Newton utilizó una teoría corpuscular de la luz para explicar las leyes de la reflexión y la refracción; pero para este último fenómeno tuvo que suponer que la luz se propagaba más rápidamente en el agua o en el l vidrio que en el aire, hipótesis que más tarde se demostró que era falsa. Los principales pioneros de la teoría ondulatoria fueron Robert Hooke y Christian Huygens, quienes explicaron la refracción suponiendo que la luz se propaga más lentamente en el vidrio o en el agua que en el aire.* Newton prefería la teoría de que la luz está compuesta por partículas y no por ondas porque, en su tiempo, se consideraba que la luz se propagaba a través de un medio sólo en línea recta (la difracción no se había i servido todavía).

Debido a la gran reputación y autoridad de Newton, su teoría corpuscular de la luz fue aceptada durante más de un siglo. Después, en 1801, Thomas Young demostró la naturaleza ondulatoria de la luz mediante un famoso experimento en el que se producían dos focos de luz coherentes iluminando con un solo foco un par de rendijas estrechas y paralelas (figura 34.1ª). En el capítulo 33, vimos que cuando la luz incide sobre una pequeña abertura, ésta actúa como una fuente puntual de ondas (figura 33.7). En el experimento de Young, cada rendija actúa como una fuente lineal, equivalente a una fuente puntual en dos dimensiones. El diagrama de interferencia se observa sobre una pantalla situada detrás de las rendijas. Los máximos de interferencia tienen lugar bajo ángulos para los cuales la diferencia de caminos es un número entero de longitudes de onda. Análogamente, los mínimos de interferencias ocurren cuando la diferencia de caminos es media longitud de onda o cualquier número impar de semilongitudes de onda. La figura 34.1b muestra la intensidad de luz recogida en cada punto de la pantalla. Recordaremos que cuando dos ondas coherentes de igual intensidad I_0 se encuentran en el espacio, el resultado puede ser una onda de intensidad $4I_0$ (interferencia constructiva), de intensidad cero (interferencia destructiva) o de intensidad comprendida entre cero y $4I_0$, según la diferencia de fase que exista entre las ondas en su punto de encuentro. Este y otros muchos experimentos demuestran que la luz se propaga como una onda.

A principios del siglo XIX, el físico francés Augustin Fresnel (1788-1827) realizó numerosos experimentos sobre interferencia y difracción, y estableció las bases matemáticas rigurosas de la teoría ondulatoria. Fresnel demostró que la observada propagación en línea recta de la luz es una consecuencia de la corta longitud de onda de la luz visible.

La teoría ondulatoria clásica de la luz culminó en 1860 al publicar James Clerk Maxwell su teoría matemática del electromagnetismo. Esta teoría proporcionó una ecuación de onda que predecía la existencia de ondas electromagnéticas que se propagaban con una velocidad prevista por las leyes de la electricidad y el magnetismo. El hecho de que el resultado de este cálculo fuera $C = 3X10^8 \frac{m}{s}$, coincidente con el valor medio experimentalmente de la velocidad de la luz, sugirió a Maxwell que la luz es una onda electromagnética. El ojo es sensible a las ondas

electromagnéticas con longitudes de onda en el intervalo comprendido, aproximadamente, entre 400nm (1nm=10^{-9}m) y 700nm. Este intervalo corresponde a lo que llamamos luz visible o, simplemente, luz. Otras ondas electromagnéticas (por ejemplo, las microondas, las ondas de radio y los rayos X) difieren de las ondas de la luz sólo en longitud de onda y la frecuencia.

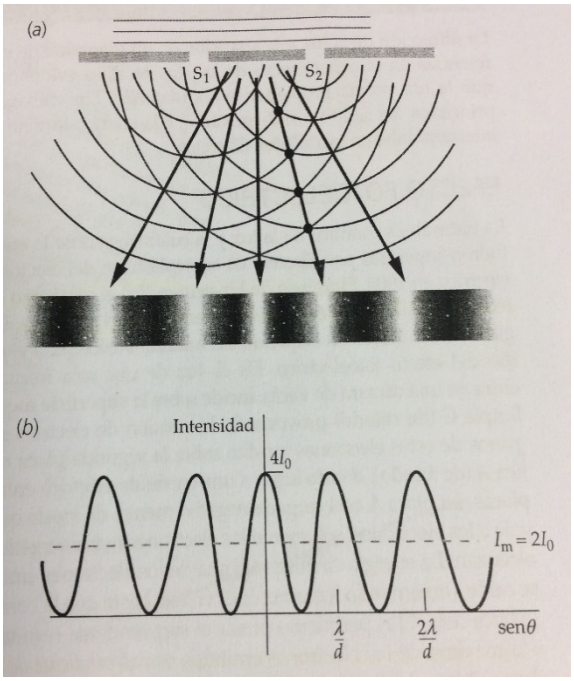


FIGURA 34.1 (a) Dos ranuras actúan como focos coherentes de luz para la observación de interferencias en el experimento de Young. Las ondas procedentes de las ranuras se solapan y producen un diagrama de interferencias sobre una pantalla alejada.
(b) Gráfico del diagrama intensidades producido en (a). La intensidad es máxima en los puntos donde la diferencia de caminos es un número entero de longitudes de onda y cero donde esta diferencia es un número impar de semilongitudes de onda.

34.3 LA NATURALEZA CORPUSCULAR DE LA LUZ: FOTONES

La difracción de la luz y la aparición de un diagrama de interferencias en el experimento de las dos rendijas evidenciaron que la luz posería propiedades ondulatorias. Sin embargo, a principios del siglo XX se demostró que la energía luminosa se intercambiaba en cantidades discretas.

EFECTO FOTOELÉCTRICO

La naturaleza cuántica de la luz y la cuantización de la energía fueron sugeridas por Einstein en su explicación del efecto fotoeléctrico en 1905. El trabajo de Einstein marcó el comienzo de la teoría cuántica y por él recibió el premio Nobel de Física. La figura 34.2 muestra un esquema del aparato básico para el estudio del efecto fotoeléctrico. En él, luz de una sola frecuencia entra en una cámara de vacío, incide sobre la superficie metálica limpia C (del cátodo) provocando la emisión de los electrones. Algunos de estos electrones inciden sobre la segunda placa metálica A (del ánodo), dando lugar a una corriente eléctrica entre las placas. La placa A está cargada negativamente, de modo que repele a los electrones; solamente los electrones más energéticos la

alcanzan. La energía cinética máxima de los electrones emitidos se mide aumentando lentamente el voltaje hasta que la corriente se hace cero. El experimento ofrece el sorprendente resultado de que la energía cinética máxima de los electrones emitidos es independiente de la intensidad de la luz incidente. Según la física clásica, se esperaría que al aumentar el ritmo con que incide energía lumínica en la superficie de metal, aumentase la energía absorbida por los electrones individuales y, por lo tanto, la energía cinética máxima de los electrones emitidos. Sin embargo, esto no es lo que ocurre. La energía cinética máxima de los electrones emitidos es la misma para una determinada longitud de onda de la luz incidente, independientemente de la intensidad de la luz. Einstein sugirió que este resultado experimental sólo tiene explicación si la energía luminosa está cuantizada en pequeños "paquetes" llamados fotones. La energía E de cada fotón viene dada por

$$\mathrm{E} = \mathrm{hf} = \frac{\mathrm{hc}}{\lambda} \ldots (34.1)$$

ECUACIÓN DE EINSTEIN PARA LA ENERGÍA DEL FOTOÓN.

Donde f es la frecuencia y h es una constante llamada ahora constante de Planck.* El valor medido de esta constante es

$$\mathrm{h} = 6{,}626\mathrm{X}10^{-31}\mathrm{J} * \mathrm{s} = 4{,}136\mathrm{X}10^{-15}\mathrm{eV} * \mathrm{s} \ldots (34.2)$$

CONSTANTE DE PLANCK.

La ecuación 34.1 se conoce como ecuación de Einstein.

Un haz de luz consiste en un haz de partículas o corpúsculos (fotones), cada uno de los cuales posee una energía hf. La intensidad de un haz de luz monocromática (potencia por unidad de área) es el número de fotones por unidad de área y unidad de tiempo, multiplicado por la energía de cada fotón. La interacción del haz luminoso con la superficie del metal consiste en choques entre fotones y electrones. En estas colisiones, el fotón desaparece, cediendo toda su energía al electrón. Un electrón emitido por una superficie metálica expuesta a la luz recibe su energía de un solo fotón. Cuando la intensidad de luz aumenta, un número mayor de fotones inciden sobre la superficie por unidad de tiempo y se emiten más electrones. Sin embargo, cada fotón tiene la misma energía hf; por lo tanto, la energía absorbida por cada electrón es la misma.

Si φ es la energía mínima necesaria para que se desprenda un electrón de la superficie metálica, la energía cinética máxima de los electrones emitidos viene dada por

ECUACIÓN DEL EFECTO FOTOELÉCTRICO DE EINSTEIN.

Donde f es la frecuencia de los fotones. La magnitud φ, denominada función de trabajo (y,a veces, trabajo o energía de la extracción), es una característica específica de cada metal. (algunos electrones tendrán energías cinéticas menores que hf' φ debido a la pérdida de energía sufrida al atravesar el metal.)

De acuerdo con la ecuación para el efecto fotoeléctrico de Einstein, un gráfico de K_{max} en función de la frecuencia f debería ser una línea recta de pendiente h. Esta fué una predicción atrevida, pues en aquel momento no existía evidencia alguna de que la constante de Plank tuviera aplicaciones como no fuera en fenómenos relacionados con la radiación del cuerpo negro.

Además, no se conocían datos experimentales de K_{max} en función de la frecuencia f, porque nadie hasta entonces había sospechado que la frecuencia de la luz estuviera relacionada con la K_{max} . Esta predicción era difícil de comprobar experimentalmente, pero las medidas cuidadosas de E. A. Millikan, realizadas aproximadamente diez años más tarde, demostraron finalmente que la ecuación de Einstein era correcta. La figura 34.3 muestra un gráfico de los datos de Millikan.

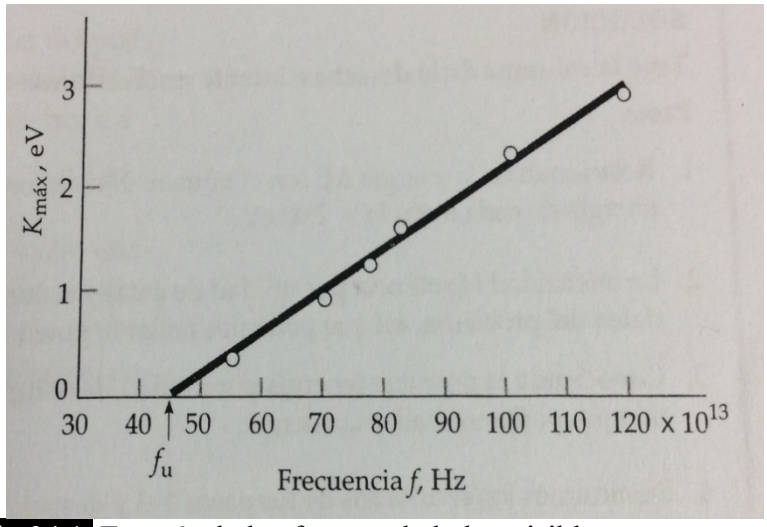
Los fotones con frecuencia menores que una frecuencia umbral f_u y, por lo tanto, con longitudes de onda mayores que una longitud de onda umbral $\lambda_u=c/f_u$, no tienen energía suficiente para expulsar un electrón de un metal determinado. La frecuencia umbral y la correspondiente longitud de onda umbral se relacionan con la función de trabajo φ estableciendo que la energía cinética máxima de los electrones sea igual a cero en la ecuación 34.3. Entonces

$$\Phi = hf_u = \frac{hc}{\lambda_u} \qquad 34.4$$

Los valores típicos de la función de trabajo de los metales son de orden de algunos electronvolts. Como las longitudes de onda se dan normalmente en nanómetros y las energías en electronvolts, es útil disponer del valor de hc en electronvolts-nanómetros:

$hc = (4{,}1357 \times 10^{-15}\ eV * s)(2{,}9979 \times 10^{8}\ m/s) = 1{,}240 \times 10^{-6} eV * m$ o bien,

$hc = 1240\ eV*nm$ 34.5



Ejemplo 34.1. Energía de los fotones de la luz visible

Calcular la energía de los fotones correspondientes a la luz de 400 nm de longitud de onda (violeta) y de 700 nm (rojo). (Estas longitudes de onda son, aproximadamente, los valores extremos correspondientes al espectro visible.)

PLANTEAMIENTO La energía de un fotón está relacionada con su frecuencia y su longitud de onda por $E = hf = hc/\lambda$ (ecuación 34.1).

SOLUCIÓN
1. La energía está relacionada con la longitud de onda por la ecuación 34.1:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

2. Para λ = 400 nm, la energía es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240eV * nm}{400nm} = 3{,}10eV$$

3. Para λ = 700 nm, la energía es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240eV * nm}{700nm} = 1{,}77eV$$

COMPROBACIÓN Cuando más corta es la longitud de onda de la luz, maor es su energía.
Por lo tanto, el resultado 3,10 eV para 400 nm y 1,77 eV para 700 nm, resulta lógico.

OBSERVACIÓN Estos cálculos nos dicen que la luz visible contiene fotones con energías dentro de un margen que va desde 1,8 eV hasta 3,1 eV, aproximadamente. Los rayos X, que poseen longitudes de onda mucho más cortas, contienen fotones con energías del orden de keV. Los rayos gamma emitidos por los núcleos poseen longitudes de onda todavía más cortas y fotones con energías del orden de MeV.

PROBLEMA PRÁCTICO 34.1. Calcular la energía de un fotón corresppndiente a radiación electromagnética de longitud de onda 3 m en la banda de radio de FM.

PROBLEMA PRÁCTICO 34.2 Calcular la longitud de onda de un fotón cuya energía es de (a) 0,1 eV, (b) 1 keV y (c) 1 MeV

Ejemplo 34.2 Número de fotones de la luz solar por segundo. Inténtelo usted mismo

La intensidad de la luz del Sol en la superficie de la Tierra es aproximadamente 1400 W/m². Suponiendo que la energía media de los fotones es de 2,00 eV (lo que corresponde a una longitud de onda del orden de 600 nm), calcular el número de fotones que inciden sobre un área dee 1,00 cm² cada segundo.

PLANTEAMIENTO La intensidad (potencia por unidad de área) es un dato del problema y también lo es el área. A partir de estos datos, se puede calcular la potencia, que es la energía por unidad de tiempo.

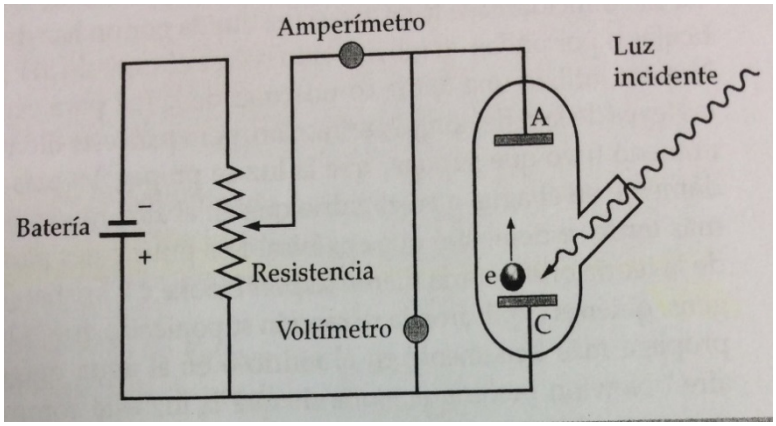
SOLUCIÓN
Tape la columna de la derecha e intente resolverlo usted mismo.

Pasos	Respuesta
1. Relacionamos la energía ΔE con el número N de fotones	ΔE = Nhf

y la energía de cada fotón hf=2,00 eV.	
2. La intensidad I (potencia por unidad de área A son datos del problema, así que podemos hallar la potencia.	$I = \frac{P}{A}$
3. Conociendo la potencia (energía por unidad de tiempo) y el tiempo, podemos hallar la energía.	$\Delta E = P\Delta t$
4. Sustituímos los resultados de los pasos 1-3 y despejamos N. Asegurémonos de que las unidades son las correctas.	$N = 4{,}38 \times 10^{17}$

COMPROBACIÓN Este número es enorme indicándonos que la energía aportada individualmente por cada fotón es muy pequeña y que, por ello, no podemos detectarlos de uno en uno. Este último hecho está de acuerdo con la sensación de que la luz solar nos llega de manera continua y no cuantizada.

PROBLEMA PRÁCTICO 34.3. Calcular la densidad de fotones (en fotones por centímetro cúbico) de la luz solar del ejemplo 34.2. El número de los que inciden sobre un área de 1 cm² en un segundo equivale al número de fotones que hay en una columna cuya base es 1 cm² y cuya altura es la distancia que recorre la luz en un segundo.



DISPERSIÓN COMTPON

La primera aplicación del concepto de fotón consistió en explicar los resultados de los experimentos del efecto fotoeléctrico, proceso en el que toda la energía del fotón se transfiere a un electrón. Sin embargo, en las colisiones Compton sólo parte de la energía energía del fotón se transfiere a un electrón. Arthur H. Compton utilizó el concepto de fotón para explicar los resultados de sus medidas de la dispersión de rayos X por electrones libres en 1923. De acuerdo

con la teoría clásica, si una onda electromagnética de frecuencias f incide sobre un material que contiene cargas libres, éstas oscilarán con dicha frecuencia y volverán a radiar y volverán a radiar comidas electromagnéticas de la misma frecuencia. Compton interpretó estas nuevas ondas radiadas como fotones dispersados, y señaló que si se consideraba el proceso de dispersión como un. Josue entre un fotón y un electrón (figura 34.4), este último debería absorber la energía debida al retroceso. De esta manera, el fotón dispersado tendría menos energía y, por lo tanto menor frecuencia y mayor longitud de onda que el fotón incidente.

Según la teoría electromagnética clásica (sección 30.3), la energía y el momento lineal de una onda electromagnética están relacionados por la expresión

$$E=pc \qquad 34.6$$

Por lo tanto. El momento lineal de un fotón se relaciona con su longitud de onda e mediante $p=E/c = hf/c =hf/\lambda$

$P=h/\lambda$

MOMENTO LINEAL DE UN FOTÓN.

Compón aplicó las leyes de conservación del momento lineal h de la energía a ,a colisión de un fotón y un electrón para calcular la longitud de onda del fotón que sale del choque $\lambda_s = h/p_s$ a partir del momento lineal p_s (figura 34.4). Por conservación del momento lineal en el choque, tenemos

$$\vec{p}_i = \vec{p}_s + \vec{p}_e \qquad 34.8$$

Donde p_i es el momento del fotón inicial y p_s es el momento del electrón después del choque. El momento inicial del electrón es nulo. Re ordenando la ecuación 34.8, obtenemos $p_e=p_i - p_s$. Multiplicando escalarmente cada lado por sí mismo, da

$$p_e^2 = p_i^2 + p_s^2 - 2p_i p_s \cos\theta \qquad 34.9$$

Donde Θ es el ángulo que forma el fotón dispersado con la dirección del fotón incidente. Dado que la energía cinética del electrón después del choque puede ser una fracción importante de la energía en reposo de un electrón, hay que usar la expresión relativista que relaciona la energía E del e,externó cl. Su momento (Véase el capítulo R). Esta expresión (ecuación R.17) es

$$E = \sqrt{p^2c^2 + (m_e c^2)^2}$$

$$p_i c + m_e c^2 = p_s c + \sqrt{p_e^2 c^2 + (m_e c^2)^2}$$

Donde m_e es la masa en reposo del electrón. Aplicando el principio de conservación de la energía al choque, obtenemos

34.10

donde pc (ecuación 34.6) expresa las energías de los fotones. Eliminando p_e^2 de las ecuaciones 34.9 y 34.10, obtenemos

$$\frac{1}{p_s} - \frac{1}{p_i} = \frac{1}{m_e c}(1 - \cos\theta)$$

Y sustituyendo p_i y p_s según la ecuación 34.7 se llega a

$$\lambda_s - \lambda_i = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta) \qquad 34.11$$

ECUACIÓN DE COMPTON

El incremento de las longitudes de onda es independiente de la longitud de onda de λ_i del fotón incidente. La constante $h/m_e c$ tiene dimensiones de longitud y se denomina longitud de onda de COMPTON su valor es:

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = \frac{hc}{m_e c^2} = \frac{1240\ \text{eV}\cdot\text{nm}}{5{,}110 \times 10^5\ \text{eV}} = 2{,}426\text{X}10^{-12}\ \text{m} = 2{,}426\text{pm}. \qquad 34.12$$

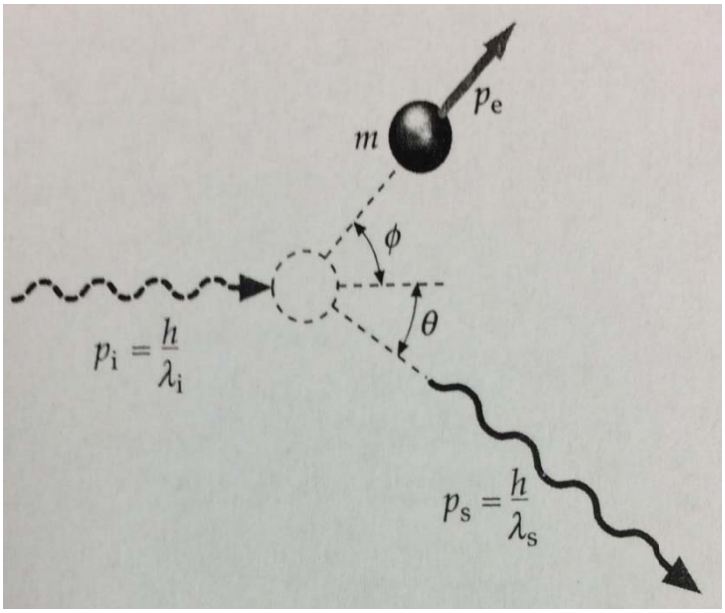


FIGURA 34.4 La dispersión de la luz por un electrón puede considerarse como el choque de un fotón del momento línea, h/λ_i y un electrón en reposo. El fotón dispersado posee menos energía y, por lo tanto. Mayor longitud de onda.

34.4 CUANTIZACION DE LA ENERGÍA EN LOS ÁTOMOS

La luz blanca posee un espectro continuo, es decir, contiene todas las longitudes de onda del espectro visible. Sin embargo, cuando los átomos de un gas a baja presión se excitan mediante una descarga eléctrica, emiten luz de longitudes de onda específicas que son características de cada elemento (o compuesto) gaseoso. Como la energía de un fotón está relacionada con su longitud de onda por la ecuación $E=hf=hc/\lambda$, una serie discreta de longitudes de onda implica una serie discreta de energía. La conservación de la energía exige que cuando un átomo absorbe un fotón, su energía interna aumente en una cantidad discreta e igual a la energía del fotón. (También exige que cuando un átomo emite un fotón, su energía interna disminuya en una cantidad discreta igual a la energía del fotón). Este argumento condujo a Niels Bohr, en 1913, a postular que la energía interna de un átomo sólo puede tener una serie discreta de valores. Es decir, la energía interna de un átomo está cuantizada. Cuando un átomo irradia luz de frecuencia

f, el átomo de hidrogeno dotado de una serie de niveles energéticos concordante con el espectro observado de luz emitida.*Sin embargo, el motivo de la cuantización de los niveles energéticos en átomos y otros sistemas permaneció siendo un misterio hasta que la naturaleza ondulatoria de los elementos de los electrones se descubrió una década más tarde.

34.5 ELECTRONES Y ONDAS MATERIALES

En 1897, J.J Thompson demostró que los rayos emitidos por el cátodo en un tubo de rayos catódicos (figura 34.6) pueden desviarse mediante campos eléctricos y magnéticos y, por lo tanto, deben estar formados por partículas eléctricamente cargadas. Midiendo las desviaciones de estas partículas, Thomson demostró que la relación carga-masa q/m era la misma para todas las partículas. También demostró que se pueden obtener partículas con esta misma relación carga-masa utilizando cualquier material como cátodo, lo cual significa que estas partículas, ahora llamadas electrones, son un constituyente fundamental de toda la materia.

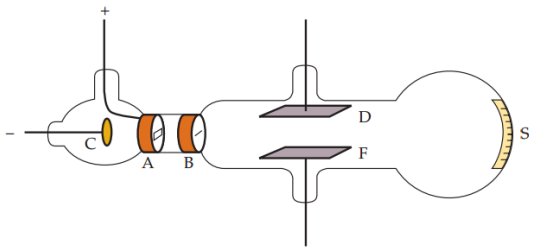


FIGURE 34-6 Schematic diagram of the cathode-ray tube Thomson used to measure q/m for the particles that comprise cathode rays (electrons). Electrons from the cathode C pass through the slits at A and B and strike a phosphorescent screen S. The beam can be deflected by an electric field between plates D and F or by a magnetic field (not shown).

LA HIPÓTESIS DE LOUIS DE BROGLIE

Como la luz posee propiedades ondulatorias y corpusculares, parece lógico preguntarse si la materia (por ejemplo, electrones y protones) poseen también características ondulatorias y corpusculares. En 1924, un estudiante de física francés, Louis de Broglie, sugirió ésta idea en su tesis doctoral. El trabajo de De Broglie fue altamente especulativo, pues en aquella época no existía ninguna evidencia de aspectos ondulatorios en la materia. Para la longitud de onda de las ondas electrónicas, De Broglie escogió la expresión:

$$\lambda = h / p \qquad 34.13$$

donde p es el momento lineal del electrón. Obsérvese que ésta es la misma ecuación 34.7 correspondiente a un fotón. Para la frecuencia de las ondas electrónicas, De Broglie escogió la ecuación de Einstein que relaciona la frecuencia y la energía de un fotón.

$$f = E/h \qquad 34.14$$

Hoy se admite que estas ecuaciones pueden aplicarse a todo tipo de materia. Sin embargo, para un objeto macroscópico, las longitudes de onda calculadas mediante la ecuación 34.13 son tan pequeñas que es imposible observar las propiedades habituales de las ondas, tales como la interferencia o la difracción. Incluso una mota de polvo, con una masa tan pequeña como 1μg, tiene una masa demasiado grande para que pueda observarse cualquier característica ondulatoria, como puede verse en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 34.4 Longitud de onda de De Broglie
Determinar la longitud de onda De Broglie correspondiente a una partículas de 10^{-6} g que se mueve a una velocidad de 10^{-6} m/s.
Planteamiento
La longitud de onda λ y el momento de una partícula están relacionados por λ = *h/p.*
Pasos
Utilizar la definición de la longitud de onda de De Broglie y reemplazar por los datos conocidos

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}}{(1.00 \cdot 10^{-9} kg)(1.00 \cdot 10^{-6}\text{m/s})} = 6.63 \cdot 10^{-19}\text{m}$$

Comprobación
Como cabía esperar, esta longitud de onda, que es cuatro o cinco órdenes de magnitud inferior al diámetro de un núcleo atómico, resulta demasiado pequeña para poder ser observada.

Como la longitud de onda determinada en el ejemplo 34.4 es mucho menor que cualquier posible abertura u obstáculo, es prácticamente imposible observar la difracción o interferencia de tales ondas. De hecho, la propagación de ondas de longitudes de onda muy pequeñas no puede distinguirse de la propagación de partículas. El momento lineal de la partícula ejemplo 34.4 es sólo de 10^{-15} kg m/s, una partícula macroscópica con un momento lineal mayor tendría una longitud de onda aún más pequeña. Por consiguiente no se observan las propiedades ondulatorias de objetos macroscópicas del tipo de bolas de billar o pelotas de tenis.

Problema práctico 34.5. Hallar la longitud de onda de De Broglie de una pelota de béisbol de masa 0.17 kg que se mueve a 100 km/h.

La situación es distinta en el caso de electrones u otras partículas microscópicas de baja energía. Consideremos una partícula de energía cinética K, su momento lineal se deduce de:

$$K = \frac{p^2}{2m}$$

O bien

$$p = \sqrt{2mK}$$

Su longitud de onda es, por lo tanto,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}}$$

si multiplicamos numerador y denominador por *c,* se obtiene:

$$\lambda = \frac{h\,c}{\sqrt{2mc^2K}} = \frac{1240\ eV{\cdot}nm}{\sqrt{2mc^2K}} \qquad 35.15$$

Donde hemos utilizado hc=1240 eV nm. Para los electrones, mc^2=0.511 MeV. Por lo tanto

$$\lambda = \frac{1240\ eV \cdot nm}{\sqrt{2mc^2K}} = \frac{1240\ eV \cdot nm}{\sqrt{2(0.511 \times 10^{-6} eV)K}}$$

o bien

Longitud de onda del electrón: $\lambda = \frac{1.226nm}{\sqrt{K}}$ $(K\ en\ electronvolts)$ 34.16

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{n}{2d\,\text{sen}\,\theta} = \frac{p}{h} = \frac{\sqrt{2mE}}{h} = \frac{\sqrt{2meV}}{h}$$

Longitud de onda del electrón — *Ley de Bragg* — *Fórmula de deBroglie* — *Aceleración a través del voltaje V*

De manera inversa:

Las ecuaciones 34.15 y 34.16 no son válidos para partículas relativistas cuyas energías cinéticas sean comparables a sus energías en reposo mc^2. (Las energías en reposo se estudiaron en el capítulo 7 y en el capítulo R.)

Problema práctico 34.6

Hallar la longitud de onda de un electrón cuya energía cinética es de 10eV.

INTERFERENCIA Y DIFRACCION DE ELECTRONES

La observación de los fenómenos de difracción e interferencia constituye la prueba esencial que pone en evidencia la existencia de las propiedades ondulatorias de los electrones. Esta observación la realizaron por primera vez, de forma accidental, en 1997, C.J. Davisson y L.H. Germer cuando estaban estudiando la dispersión (scattering) de los electrones en un blanco de níquel en los laboratorios de la Bell Telephone. Después de calentar el blanco para eliminar un recubrimiento de óxido que se había acumulado durante una interrupción accidental del sistema de vacío, vieron que la intensidad de los electrones dispersados expresada en función del ángulo de dispersión mostraba máximos y mínimos. Su blanco había cristalizado y, por accidente, había observado la difracción de los electrones. Entonces Davisson y Germer prepararon un blanco compuesto por un solo cristal de níquel e investigaron exhaustivamente ente fenómeno. En la figura 34.7a, se ilustra su experimento. Los electrones procedentes de un cañón de electrones se dirigen hacia un cristal y luego se detectan bajo cierto ángulo φ que puede variarse a voluntad. En la figura 34.7b, se muestra uno de los diagramas típicos observados, y en él se observa un intenso máximo de dispersión a un ángulo de 50º. El ángulo correspondiente a la intensidad máxima de la dispersión de las ondas por un cristal depende de la longitud de onda y del espaciado de los átomos en el cristal. Utilizando el espaciado conocido de los átomos de su cristal, Davisson y Germer calcularon la longitud de onda que podía producir dicho máximo y encontraron que concordaba con la obtenida a partir de la ecuación de De Broglie (ecuación 34.16) correspondiente a la energía de los electrones que se estaban utilizando. Variando la energía de los electrones y producir máximos y mínimos diferentes posiciones en los diagramas de difracción. En todos los

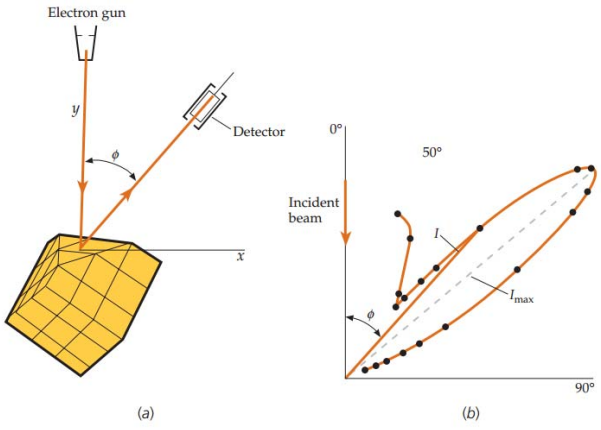


FIGURE 34-7 The Davisson–Germer experiment. (*a*) Electrons are scattered from a nickel crystal into a detector. (*b*) A polar plot of the intensity I of scattered electrons versus scattering angle. The maximum intensity I_{max} is at the angle predicted by the diffraction of waves of wavelength λ given by the de Broglie formula.

casos, las longitudes de onda medidas estaban de acuerdo con la hipótesis propuesta por De Broglie.

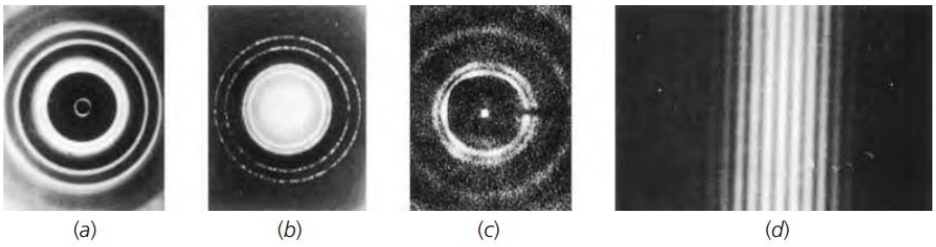


FIGURE 34-8 (*a*) The diffraction pattern produced by X rays of wavelength 0.071 nm on an aluminum foil target. (*b*) The diffraction pattern produced by 600-eV electrons ($\lambda = 0.050$ nm) on an aluminum foil target. (*c*) The diffraction of 0.0568 eV neutrons ($\lambda = 0.12$ nm) incident on a copper foil. (*d*) A two-slit electron diffraction–interference pattern. (*(a) and (b) PSSC Physics, 2nd ed., 1965. D.C. Heath & Co., and Education Development Center, Inc., Newton, MA, (c) C.G. Shull, (d) Claus Jönsson.)*

Otra prueba de la naturaleza ondulatoria de los electrones la proporcionó G. P Thomson (hijo de J. J. Thomson) en el mismo año, quien observó la difracción de electrones en su transmisión a través de hojas delgadas de metal. Una hoja de metal está compuesta por cristales diminutos orientados al azar. El diagrama de difracción resultante de una hoja de este tipo es un conjunto de circunferencias concéntricas. Las figuras 34.8a y 34.8b muestran el espectro de difracción observado utilizando rayos X y electrones sobre un blanco formado por una hoja de aluminio. La figura 34.8c corresponde a la difracción de neutrones sobre una hoja de cobre. Obsérvese la semejanza de los diagramas. La difracción de átomos de hidrógeno y helio fue observada en 1930. En todos los casos, las longitudes de onda medidas concuerdan con las predicciones de De Broglie. En la figura 34.8d, se ve un espectro de difracción producido por electrones que inciden sobre dos rendijas estrechas. Este experimento es análogo al famoso experimento de Young de difracción-interferencia por una doble rendija con luz. El diagrama es idéntico al que se observa con fotones de la misma longitud de onda (compárese con la figura 34.1).

Poco después de que se descubrieran las propiedades ondulatorias del electrón, se sugirió que podían utilizarse éstos en lugar de la luz para ver objetos pequeños. Como decíamos en el capítulo 33, las ondas reflejadas transmitidas pueden mostrar con resolución detalles de objetos sólo cuando estos detalles son mayores que la longitud de onda de la onda reflejada (o transmitida). Los haces de electrones, que pueden enfocarse mediante campos magnéticos y eléctricos, pueden tener longitudes de onda muy pequeñas mucho más cortas que las de la luz visible. Hoy en día, el microscopio electrónico (figura 34.9) es una importante herramienta de investigación utilizada para visualizar mues- tras mucho más pequeñas que las que se observan con un microscopio óptico.

ONDAS ESTACIONARIAS Y CUANTIZACIÓN DE LA ENERGIA

Dado que los electrones poseen propiedades ondulatorias, parece lógico considerar la posibilidad de producir ondas electrónicas estacionarias. Si la energía está asociada a la

frecuencia de una onda estacionaria, como en E=*hf* (Ecuación 34.14) la energía de estas ondas no podrá variar de manera continua sino que estará cuantizada tomando sólo valores discretos.

La idea de que los estados energéticos discretos en los átomos podían explicarse con el concepto de las ondas estacionarias condujo a Erwin Schrödinger en 1926 a formular detalladamente una teoría matemática, conocida como mecánica ondulatoria, que, con aportaciones independientes de otros científicos, dio lugar a la actual teoría cuántica o mecánica cuántica. En mecánica ondulatoria, el electrón se describe mediante una función de onda que obedece a una ecuación de onda conocida como **ecuación de Schrödinger**. La forma de esta ecuación para una determinada partícula depende de las fuerzas que actúan sobre la partícula, descritas por las funciones de energía potencial asociadas a estas fuerzas. En el capítulo 35, se trata esta ecuación, que es, en cierto modo, algo semejante a las ecuaciones de onda clásicas del sonido o la luz. Schrödinger resolvió el problema de la onda estacionaria para el átomo de hidrógeno, el oscilador armónico simple y otros sistemas de interés. Así demostró que las frecuencias permitidas, combinadas con la expresión E =*hf,* daban como resultado la serie de niveles energéticos observados experimentalmente para el átomo de hidrógeno, demostrando de este modo que la teoría cuántica proporciona un método general para los niveles energéticos cuantizados de un sistema determinado. La teoría cuántica es la base de la moderna comprensión del mundo, desde los procesos internos del núcleo atómico a los espectros de radiación de las galaxias distantes.

34.6 INTERPRETACION DE ONDA

La función de onda correspondiente a las ondas de una cuerda describe el desplazamiento de la cuerda ***y***. La función de onda para las ondas sonoras puede ser o bien el desplazamiento ***s*** de las moléculas del aire, o bien presión P. La función de onda para las ondas electromagnéticas es el campo eléctrico **E** y el campo magnético **B** (ambos vectores). ¿Qué es la función de onda correspondiente a las ondas electrónicas? El símbolo que utilizamos para esta función de onda es **ψ** (letra griega psi). Cuando Schrödinger publicó su ecuación de onda, ni él ni nadie sabía cómo interpretar la función de onda ψ. Una forma de hacerlo es considerar la cuantización de las ondas luminosas. Para las ondas clásicas, como las sonoras o las luminosas, la energía por unidad de volumen de la onda es proporcional al cuadrado de la función de onda. Como la energía de una onda luminosa está cuantizada, la energía por unidad de volumen es proporcional al número de fotones por de volumen. Es, por lo tanto, lógico suponer que cuadrado de la función de onda del fotón sea proporcional al número de fotones por unidad de volumen de una onda luminosa. Sin embargo, supongamos que tenemos una fuente luminosa de muy baja energía, tal que en un cierto tiempo emite sólo un fotón. En cualquier unidad de volumen existirá un fotón o ninguno. El cuadrado de la función de onda describe entonces la *probabilidad* de encontrar un fotón en cada unidad de volumen.

La ecuación de Schrödinger describe una sola partícula. Por lo tanto, el cuadrado de la función de onda de una partícula debe describir la *densidad de probabilidad*, es decir, la probabilidad por unidad de volumen, de encontrar la partícula en un punto. La probabilidad de encontrar la

partícula en un elemento de volumen debe ser también proporcional al tamaño del elemento de volumen *dV*. Entonces, en una dimensión, la probabilidad de encontrar una partícula en una región *dx* en la posición *x* es $\psi^2(x)\,dx$. Si llamamos *P(x)dx* a esta probabilidad, en donde *P(x)* es la *densidad de probabilidad*, tendremos

$$P(x) = \psi^2(x) \qquad 34.17$$

Densidad de Probabilidad

Generalmente la función de onda depende del tiempo, así como de la posición, y se escribe Ψ(x,t). Sin embargo, para las ondas estacionarias, la densidad de probabilidad es independiente del tiempo. Como en este capítulo trataremos fundamentalmente ondas estacionarias, prescindiremos de la dependencia temporal de la función de onda y escribiremos Ψ(x), o simplemente Ψ.

La probabilidad de encontrar la partícula en la región que hay entre x_1 y $x_1 + dx$ o en la que hay entre x_2 y $x_2 + dx$ es de la suma de las probabilidades por separado $P(x_1)dx + P(x_2)dx$. Si tenemos solamente una partícula, la probabilidad de encontrarla en algún lugar debe ser 1. Por lo tanto, la suma de las probabilidades extendida a todos los valores posibles de x debe ser igual a 1.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2\, dx = 1 \qquad 34.18$$

Condición de normalización.

La ecuación 34.18 se llama **condición de normalización.** Si Ψ ha de satisfacer la condición de normalización, debe tender a cero cuando |x| tiende a infinito. Esto supone una restricción en las soluciones posibles de la ecuación de Schrödinger. Hay soluciones de la ecuación de Schrödinger que no tienden a cero cuando |x| tiende a infinito y que no son aceptables como funciones de onda.

Ejemplo 34.5. Cálculo de la probabilidad de una partícula clásica.

Una partícula puntual clásica se mueve rebotando con velocidad constante entre dos paredes situadas en x = 0 y x = 8,0 cm (figura 34.10). Se carece de cualquier información adicional acerca de su situación. (*a*) ¿Cuál es la densidad de probabilidad P(x)? (*b*) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar la partícula en x = 2cm? (*c*) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar la partícula entre x = 3,0 cm y x = 3,4 cm?

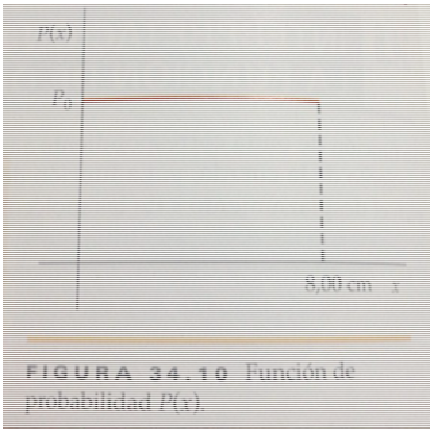


FIGURA 34.10 Función de probabilidad *P*(*x*).

PLANTEAMIENTO No conocemos la posición inicial de la partícula. Como ésta se mueve a velocidad constante, es igualmente probable encontrarla en cualquier sitio de la región 0<c<8,0cm por normalización, es decir, considerando que la probabilidad de localizar la partícula en algún lugar, sea el que sea, entre x = 0 y x = 8,0 tiene que ser 1.

SOLUCIÓN

(a) 1. La densidad de probabilidad P(x) es constante entre las paredes y cero en el resto del espacio: $P(x)\begin{cases} 0 \; x < 0 \\ P_0 \; 0 < x < 8{,}0cm \\ 0 \; x > 8{,}0 \; cm \end{cases}$

2. Aplicar la condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = \int_{-\infty}^{0} P(x)dx + \int_{0}^{8{,}0cm} P(x) + \int_{8{,}0cm}^{\infty} P(x)dx$$

$$= 0 + \int_{0}^{8{,}0cm} P_0(x)dx + 0 = P_0(8{,}0cm) = 1$$

3. Despejamos P_0:

$$P_0 = \frac{1}{8{,}0cm} \; La\ probabilidad\ de\ encontrar\ la\ particula\ exactamente\ en\ el\ punto\ x = 2\ es\ 0$$

(b) La probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo Δx es proporcional a $P_0\Delta x = \Delta x/(8cm)$. La probabilidad de encontrar la partícula en el punto x = 2cm es cero si exigimos que la partícula de esté exactamente en un punto determinado. Dicho de otro forma, ya que hay infinitos puntos x = 0 y x = 8cm, y la partícula se encuentra con la misma probabilidad en cada punto, la probabilidad de hallarla en un punto determinado debe ser cero.

(c) Como la densidad de probabilidad es constante, la probabilidad es constante, la probabilidad de que una partícula se encuentre en un intervalo Δx en la región 0 < x < 8,0cm es $P_0\Delta x$. La probabilidad de que la partícula se encuentre en la región 3,0cm < x < 3,4 cm es, por lo tanto:

$$P_0\Delta x = \left(\frac{1}{8{,}0cm}\right) 0{,}4cm = 0{,}05cm$$

COMPROBACIÓN La longitud del intervalo 3,0cm < x < 3,4 cm es de 0,4cm, precisamente el 5% de L = 8cm. Ya que la partícula se mueve a velocidad v con módulo constante, se espera que esté en el intervalo 3,0cm < x < 3,4 cm durante un 5% del tiempo total que empleamos en observarla, siempre y cuando dicho tiempo total sea mucho más largo que L/v (el tiempo que la partícula requiere para cubrir los 8,0cm). El resultado del aparto (*c*) coinciden con lo esperado.

34.7 DUALIDAD ONDA-PARTÍCULA

Hemos visto la luz, considerada habitualmente como una onda, presente propiedades corpusculares cuando interacciona con materia, por ejemplo, en el efecto fotoeléctrico o en la

dispersión Compton. Los electrones, que normalmente consideramos como corpusculares o partículas, presentan propiedades ondulatorias como la interferencia y la difracción cuando pasan cerca de bordes y obstáculos. Todos los portadores de momento lineal y energía, tales como los electrones, los átomos o la luz, tienen ambas características de onda y partícula. Resulta tentador decir que un electrón, por ejemplo, es a la vez una onda y partícula, pero ¿qué significa esto? En física clásica, los conceptos de ondas y partículas son mutuamente excluyentes. Una **partícula clásica** se comporta como un perdigón; puede localizarse y ser desviado, intercambia energía y del momento lineal en los choques. No presenta fenómenos de interferencia y difracción. Una **onda clásica,** por el contrario, se comporta como una ola, una onda en la superficie del agua; presenta fenómenos de interferencia y difracción, y su energía se dispersa continuamente en el espacio y en el tiempo. Las nociones de onda clásica y corpúsculo clásico se excluyen mutuamente. Nada puede ser a la vez una partícula clásica y una onda clásica.

Cuando en 1801 Thomas Young observó el diagrama de interferencia de la luz al pasar por dos rendijas, la luz fue considerada como una onda clásica. Por otra parte, los electrones descubiertos por J.J. Thomson se consideraron partículas clásicas. Hoy sabemos que estos conceptos clásicos de ondas y partículas no describen adecuadamente todos los aspectos de ningún fenómeno.

Todo objeto físico propaga como una onda e intercambia energía como una partícula.

Frecuentemente, los conceptos de partícula clásica y de onda clásica ofrecen los mismos resultados. Cuando la longitud de onda es muy pequeña, los efectos de difracción son despreciables, de modo que las ondas se propagan en línea recta como las partículas. Igualmente, la interferencia no es apreciable para las ondas de longitud de onda muy pequeña porque los máximos y mínimos están demasiado próximos para ser observados. En estas condiciones no importa el concepto que utilicemos. Cuando la difracción es despreciable, podemos considerar que la luz es una onda que se propaga como un conjunto de rayos del modo que explica la óptica geométrica, o como un haz de partículas, fotones. Del mismo modo, podemos considerar el electrón como una onda que propaga como los rayos de la óptica geométrica o, lo que es más corriente, como una partícula que sigue su trayectoria.

También podemos utilizar el concepto de onda o el de partícula para describir el de intercambio de energía si tenemos un número grande de partículas y sólo estamos interesados en los valores medio de los intercambio de energía y momento lineal.

REVISIÓN DEL EXPERIMENTO DE LAS DOS RENDIJAS

La dualidad onda-partícula puede ilustrarse analizando el experimento de un electrón que incide sobre una barrera con dos rendijas o ranuras. El análisis es el mismo si usamos un electrón o un fotón (luz). Para describir la propagación del electrón debemos utilizar la teoría ondulatoria. Supongamos que la fuente es puntual, como la punta de un aguja, de modo que tengamos ondas esféricas propagándose desde ella. Después de atravesar las dos ranuras, los respectivos frentes de onda, cada uno emitido por una ranura, se van ensanchando. La función de onda Ψ en un punto sobre una pantalla o película, lejos de las ranuras, depende de la diferencia de caminos recorridos a partir de cada una de las dos rendijas. En aquellos puntos para los cuales la diferencia de caminos es cero o un número entero de longitudes de onda, el valor absoluto de la función de onda es un máximo. Como la probabilidad de detectar el electrón es proporcional a Ψ^2, es muy probable que el electrón llegue a estos puntos, En los puntos para los cuales la diferencia de caminos es un número impar de semilongitudes de onda, la función de onda Ψ es

cero, lo cual indica que es muy probable que el electrón se detecte cerca de estos puntos. La fotografía de apertura de este capítulo muestra los diagramas de interferencia producidos por 100, 300, 20 000 y 70 000 electrones. Obsérvese que, aunque el electrón se propaga a través de las ranuras como una onda, interacciona con la pantalla en un único punto, como una partícula.

PRINCIPIO DE INDETERMINACIÓN

Una consecuencia importante de la dualidad onda-partícula en la naturaleza es el principio de incertidumbre o, mejor, **principio de indeterminación,** el cual establece que, un principio, es imposible medir simultáneamente la posición y el momento lineal de una partícula con una precisión ilimitada. Una forma habitual de medir la precisión de un objeto es observar dicho objeto iluminándolo con luz. Al hacer esto, la luz se dispersa en el objeto y determinamos su posición por la dirección de la luz dispersada. Si utilizamos luz de longitud de onda λ, podemos medir la posición x sólo con una precisión de λ debido a los efectos de difracción:

$$\Delta x = \lambda$$

Por lo tanto, para reducir la incertidumbre en la posición, podemos utilizar luz de longitud de onda muy corta, incluso quizá rayos X. En principio, no hay límite en la exactitud de la medida de la posición, ya que no hay límite en cuanto a la corta que puede ser la longitud de onda λ.

Conocemos la masa de un objeto, podemos determinar su momento lineal P_x midiendo su posición en dos instantes próximos, calculando así su velocidad y multiplicándola finalmente por la masa. Si utilizamos luz de longitud de onda λ, los fotones tienen un momento lineal h/λ. Cuando estos fotones se dispersan por el objeto en estudio, el momento lineal de éste se modifica incontrolable. Cada fotón aporta un momento lineal h/λ, asi que la incertidumbre en la medida del momento lineal ΔP, el objeto, introducida al intentar observarlo, el del orden de h/λ:

$$\Delta P_x = \frac{h}{\lambda}$$

Cuando la longitud de onda de la radiación es pequeña, el momento lineal del fotón es grande y la medida de P_x tendrá una gran incertidumbre. Esta incertidumbre no puede eliminarse reduciendo la intensidad de la luz; tal reducción simplemente disminuye el número de fotones del haz. Para ver el objeto, debemos dispersar al menos un fotón. Por lo tanto, la incertidumbre en la medida del momento lineal de la partícula será grande si λ es pequeña y la incertidumbre en la medida de la posición del objeto será grande si λ es grande también.

Lógicamente, podríamos también observar partículas dispersando electrones en lugar de los fotones, pero subsiste el problema. Si utilizamos electrones de momento lineal pequeño para reducir la incertidumbre en la medida de la posición debido a la difracción de los electrones. La relación entre la longitud de onda y el momento lineal, λ = h/ P_x la misma para electrones y fotones.

El producto de las incertidumbres intrínsecas en posición y momento lineal es

$$\Delta_x \Delta_{Px} \approx \lambda \, X \, \frac{h}{\lambda} = h$$

Esta relación entre las incertidumbres en posición y momento lineal se llama principio de incertidumbre. Si definimos con precisión lo que se entienden por incertidumbres en las medidas, se puede dar un enunciado más exacto del principio de incertidumbre, si Δ_x y Δ_p se define como

las desviaciones estándares en las medidas de posición y momento lineal, se puede demostrar que su producto debe ser mayor o igual a h/2

$$\Delta_x \Delta_{Px} \geq \frac{1}{2}h \qquad 34.19$$

donde h = h/2π.*

La expresión 34.19 del principio de incertidumbre, que conviene reintentar y rebautizar como principio de indeterminación, fue enunciada por primera vez por Werner Heisenberg en 1927. En la práctica, los errores en las medidas experimentales son habitualmente mucho mayores que este límite inferior consecuencia inevitable de la dualidad onda-corpúsculo.

34.8 UNA PARTÍCULA CONFINADA EN UNA CAJA

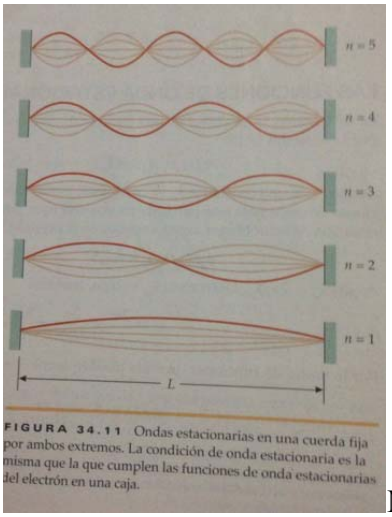


FIGURA 34.11 Ondas estacionarias en una cuerda fija por ambos extremos. La condición de onda estacionaria es la misma que la que cumplen las funciones de onda estacionarias del electrón en una caja.

Muchas de las características importantes de la física cuántica pueden ilustrarse sin resolver la ecuación de Schrödinger, considerado el problema simple de una partícula de masa *m* confinada en una caja unidimensional de longitud L, tal como la partícula del ejemplo 34.5. Esta situación es más o menos análoga a la de un electrón confinado dentro de un átomo, o un protón encerrado dentro de un núcleo. Cuando una partícula clásica rebota adelante y atrás entre las paredes de la caja, su engería y momento lineal pueden tomar alores cualesquiera. Sin embargo, de acuerdo con la teoría cuántica, la partícula viene descrita por una función de onda Ψ, cuyo cuadrado describe la probabilidad de encontrar la partícula en cierta región. Como hemos supuesto que la partícula está realmente dentro de la caja, la función de onda debe ser cero en cualquier ligar fuera de la caja. Si la caja está comprendida entre x = 0 y x= L, tenemos

$$\Psi = 0 \; para \; x \leq 0 \; y \; x \geq L$$

En particular, como la función de onda es continua, se anulará en los puntos extremos de la caja, x = 0 y x = L. Esta es la misma condición que cumplen las ondas estacionarias e una cuerda con extremos fijos en x = 0 y x = L, y los resultados son los mismos. Las longitudes de onda permitidas para una partícula dentro de la caja son aquellas para la que la longitud L es igual a un número entero de semilongitudes de onda (figura 34.11).

$$L = n\,\frac{\lambda_n}{2}\quad n = 1,2,3,\ldots \qquad 34.20$$

CONDICIÓN DE ONDA ESTACIONACRIA, PARTÍCULA EN UNA CAJA DE LONGITUD L

La energía total de una partícula dentro de una caja es su energía cinética:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Sustituyendo la relación De Broglie, $p_n = h/\lambda_n$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{(h/\lambda_n)}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda_n^2}$$

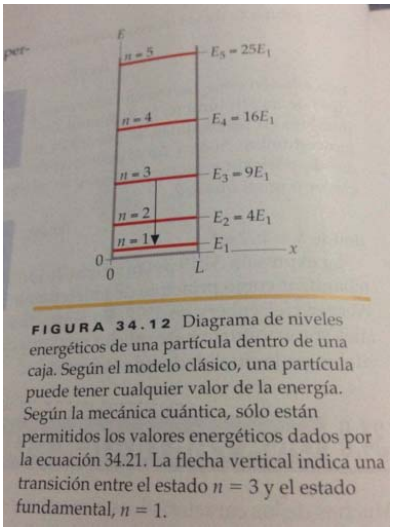


FIGURA 34.12 Diagrama de niveles energéticos de una partícula dentro de una caja. Según el modelo clásico, una partícula puede tener cualquier valor de la energía. Según la mecánica cuántica, sólo están permitidos los valores energéticos dados por la ecuación 34.21. La flecha vertical indica una transición entre el estado $n = 3$ y el estado fundamental, $n = 1$.

Por lo tanto, la condición de onda estacionaria $\lambda_n = 2L/n$ establece las energías permitidas:

$$E_n = n^2\,\frac{h^2}{8mL^2} = n^2E_1 \qquad 34.21$$

ENERGÍAS PERMITIDAS PARA UNA PARTÍCULA EN UNA CAJA

donde

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \qquad 34.22$$

ENERGÍA DEL ESTADO FUNDAMENTAL DE UNA PARTÍCULA EN UNA CAJA

es la energía del estado más bajo o estado fundamental.

La condición $\Psi = 0$ en $x = 0$ y $x = L$ se llama **condición de contorno.** Estas condiciones en la teoría cuántica conducen a la cuantización de la energía. La figura 34.12 muestra el diagrama de niveles energéticos de una partícula dentro de una caja. Obsérvese que la energía

más baja no es cero. Este resultado es una característica general de la teoría cuántica. Cuando una partícula está confinada en alguna región del espacio, posee una energía cinética mínima que se denomina **energía del punto cero** y que es siempre positiva. Cuanto más pequeña es la región del espacio, mayor es la energía del punto cero, como indica el hecho de que E_1 varía con $1/L^2$ en la ecuación 34.22.

Si un electrón se encuentra confinado (por ejemplo, ligado a un átomo) es un estado energético E_i, puede realizar una transición a otro estado energético E_f, emitiendo un fotón si E_f es menor que E_i (Si E_f es mayor que E_i, el sistema absorbe un fotón). En la figura 34.12, se indica con una flecha la transición del estado 3 al estado fundamental. La frecuencia del fotón emitido, según la conservación de la energía, es*

$$hf = E_i - E_f \qquad 34.23$$

La longitud de onda del fotón es, por lo tanto

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hf}{E_i - E_f} \qquad 34.24$$

LAS FUNCIONES DE ONDA ESTACIONARIAS

En un instante, la amplitud de una cuerda vibrante fija en x = 0 y x = L viene dada por la ecuación 16.15

$$A_n(x) = A_n sen k_x \quad n = 1,2,3, \ldots$$

donde A_n es una constante, $k_n = 2\pi/\lambda_n$ es el número de onda y $\lambda_n = 2L/n$. Las funciones de onda para una partícula en una caja (que puede obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger, como veremos en el capítulo 35) son las mismas:

$$\Psi_n(x) = A_n sen k_x \quad n = 1,2,3, \ldots$$

donde $k_n = 2\pi/\lambda_n$. Utilizando $\lambda_n = 2L/n$, tenemos

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{2\pi}{2L/n} = \frac{n\pi}{L}$$

Por lo tanto, las funciones de onda pueden escribirse en la forma

$$\Psi_n(x) = A_n sen(n\pi \frac{x}{L})$$

La constante A_n se determina mediante la condición de normalización (ecuación 34.18):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 = \int_0^L A_n^2 sen^2 \left(n\pi \frac{x}{L}\right) dx = 1$$

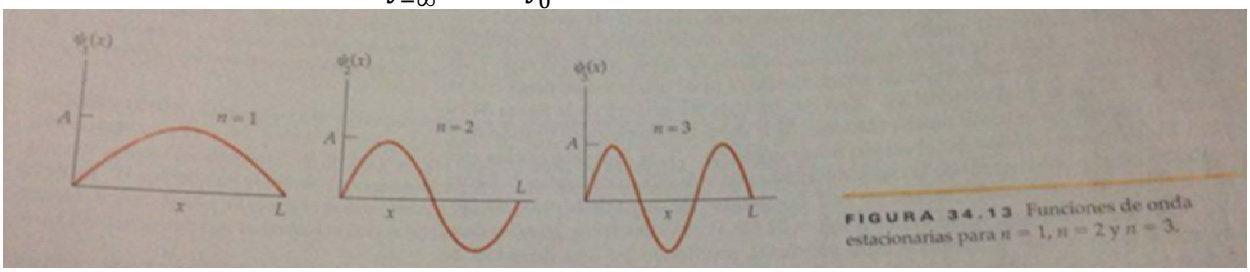


FIGURA 34.13 Funciones de onda estacionarias para $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$.

Obsérvese que sólo integramos entre x =0 y x = L, porque Ψ(x) es cero en cualquier otro lugar. El resultado de resolver la integral y despejar A_n es

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

independientemente de n. Las funciones de onda normalizadas para una partícula dentro de una caja son, por dentro:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\, sen\left(n\pi\frac{x}{L}\right) \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad 34.25$$

FUNCIONES DE ONDA PARA UNA PARTÍCULA DENTRO DE UNA CAJA

En la figura 34.15 se indican estas funciones de n = 1, n =2 y n = 3.

El número n se denomina número cuántico. Caracteriza la función de onda para un estado particular y la energía de ducho estado. En nuestro problema unidimensional, surge de la condición de contorno que establece que la función de onda debe ser cero para x = 0 y x = L. En problemas tridimensionales, apareces tres números cuánticos, asociados cada una a la condición de contorno correspondiente a cada dimensión.

La figura 34.14 muestra los gráficos de Ψ^2 para el estado fundamental n = 1, el primer estado excitado n = 2, el segundo estado excitado n = 3, y el estado n = 10. En el estado fundamental, lo más probable es encontrar la partícula próxima al centro de la caja, como indica el calor máximo de Ψ^2 en x =L/2. En el primer estado excitado,

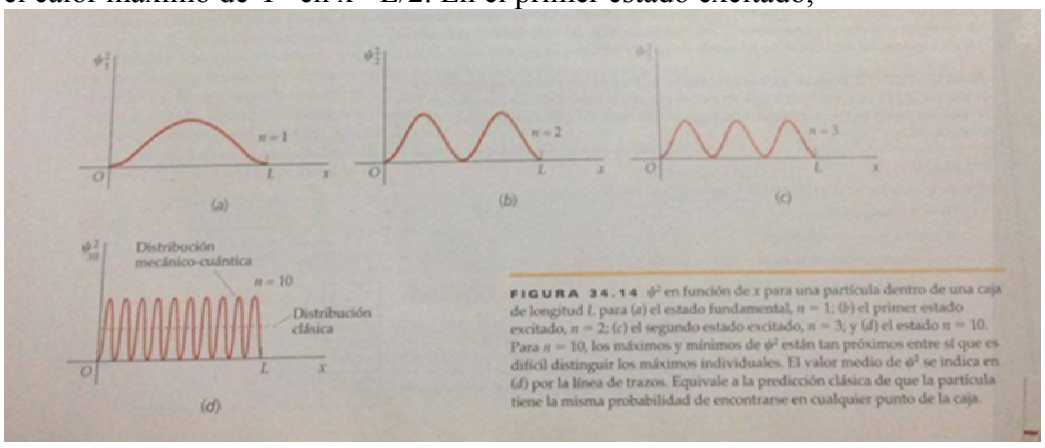


FIGURA 34.14 ψ^2 en función de x para una partícula dentro de una caja de longitud L para (a) el estado fundamental, $n = 1$; (b) el primer estado excitado, $n = 2$; (c) el segundo estado excitado, $n = 3$; y (d) el estado $n = 10$. Para $n = 10$, los máximos y mínimos de ψ^2 están tan próximos entre sí que es difícil distinguir los máximos individuales. El valor medio de ψ^2 se indica en (d) por la línea de trazos. Equivale a la predicción clásica de que la partícula tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquier punto de la caja.

no es probable encontrar la partícula cerca del centro de la caja, pues ψ^2 es pequeño cerca de x=L/2. Para valores muy grandes de n, las máximos y mínimos de ψ^2 están muy próximos entre sí, como puede verse cuando n=10. El valor medio de ψ^2 se indica en esta figura por la línea de trazos. Para valores muy grandes de n, los máximos están próximos que ψ^2 no se distingue de su valor medio. El hecho de que esta valor medio $(\psi^2)_m$ sea constante en toda la caja significa que la partícula tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquier lugar de la caja, es decir, el mismo resultado clásico. Este es un ejemplo del **principio de correspondencia de Bohr.**

En el límite de los numeros cuánticos muy grandes,
los cálculos clásico y cuántico conducen a los mismos resultados
Principio de correspondencia de Bohr

Cuando los números cuánticos son muy grandes, la energía también es muy grande y, en estas condiciones, la variación relativa de energía entre estados cuánticos adyacentes es muy pequeña, de tal modo que la cubanización energética no es importante. (Ver problema 71).

Estamos tan habituados a pensar que el electrón es una partícula en el sentido clásico, que en el interior de una caja lo imaginamos como una partícula rebotando adelante y atrás contra las paredes. Sin embargo, las distribuciones de la probabilidad mostradas en fig. 34.14 son estacionarias; es decir, no depende del tiempo. Una imagen mejor de un electrón en un estado ligado es la de una nube de carga con la densidad de carga proporcional a ψ^2. Con esta imagen, las gráficos de la fig. 34.14 podrían considerarse como representaciones de la densidad de carga en función de x para los diversos estados. En el estado fundamental n=1, la nube electrónica está centrada en el punto medio de la caja y difundida por toda ella, como indica la fig.34.14a. En el primer estado excitado, n=2, la densidad de carga de la nube electrónica posee máximos y mínimos uniforme en toda la caja. Esta imagen de la nube de probabilidad es muy útil para la comprensión de la estructura de átomos y moléculas. Sin embargo, es necesario destacar que cuando se analiza la interacción de un electrón con la materia o la radiación, siempre se le considera como una carga unitaria global.

Ejemplo 34.6 Emisión de un fotón por una partícula en una caja

Un electrón se encuentra en una caja unidimensional de longitud 0,1nm. (a) Determinar la energía del estado fundamental. (b) Calcular la energía en electronvolts de los cuatro primeros estados excitados con energías mayores que la del fundamental, y construir un diagrama de niveles energéticos. (c) determinar la longitud de onda del fotón emitido en cada una de las transiciones del estado n=3 a un estado de menor energía.

Planteamiento Respecto a los apartados (a) y (b), las energías vienen dadas por En=n2E1 (ecuación 34.21), con $n = 2,3,4,5$, donde la energía del estado fundamental es $E_1=h^2\text{-}8mL^2$ (ecuación 34.22). Respecto a (c), las longitudes de onda vienen dadas por $\lambda = hc/(E_i\text{-}E_f)$ (ecuación 34.24).

Solución

1. Vamos a utilizar *hc=1240eV nm y mc2=5,11x105 eV* para

$$E1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(hc)^2}{8(mc^2)L^2}$$
$$= \frac{(1240\ eV\ nm)^2}{8(5{,}110x10^5 eV)(0{,}100nm)} = 37{,}6eV$$

2. 1. Calcular $E_n=n^2E_1$ para n=2,3,4,5

$$E_2 = (2)^2(37{,}6eV) = 150\ eV$$
$$E_3 = (3)^2(37{,}6eV) = 338\ eV$$
$$E_4 = (4)^2(37{,}6eV) = 602\ eV$$
$$E_5 = (5)^2(37{,}6eV) = 940\ eV$$

2. Hacer un esquema del diagrama de niveles energéticos usando los valores de la energía de los 5 estados (fig. 34.15)

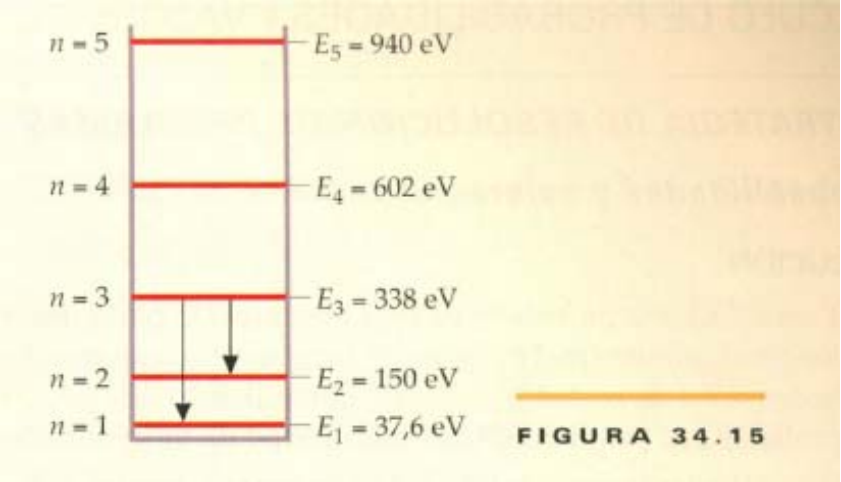


FIGURA 34.15

3. 1. Utilizar las energías determinadas en (b) para calcular la longitud de onda en una transición del estado 3 al estado 2.

$$\lambda = \frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{1240 eV\,nm}{338eV - 150\,eV} = 6{,}60nm$$

2. Utilizar las energías de (a) y (b) para calcular la longitud de onda en una transición del estado 3 al 1

$$\lambda = \frac{hc}{E_3 - E_1} = \frac{1240 eV\,nm}{338eV - 37{,}6\,eV} = 4{,}13\,nm$$

Comprobación la longitud del fotón emitido en la transición de n=3 y n=1 es menor que la longitud de onda del fotón emitido en la transición de n=3 y n=2. Esto era de esperar, ya que la mayor energía del fotón, menor longitud de onda.

Observación el diagrama de niveles energéticos se muestra en la fig. 34.15. la transición de n=3 a n=2 y de n=3 a n=1 viene indicadas por flechas verticales. La energía del estado fundamental de 37,6 eV es del mismo orden de magnitud que la energía cinética del electrón en el estado fundamental del átomo de Hidrogeno, que es 13,6 eV. En el átomo de hidrogeno, el electrón posee también una energía potencial de -27,2 eV en el estado fundamental; por lo tanto, la energía total de este estado es -13,6 eV

Problema práctico 34.7 calcular la longitud de onda del fotón emitido si el electrón realiza una transición de n=4 a n=3.

34.9 VALORES ESPERADOS

Al resolver un problema de mecánica clásica se especifica generalmente la posición de una partícula en función del tiempo. En cambio, la naturaleza ondulatoria de la materia nos impide hacer esto en sistemas microscópicos. Lo más que podemos conocer es la probabilidad de que, al medir la posición de la partícula, obtengamos cada uno de los posibles valores de x. si medimos la posición en un gran número de sistemas idénticos, tendremos una serie de valores que corresponden a la distribución de probabilidades. El valor medio de x obtenido de tales medidas de denomina **valor esperado** y se escribe (x). El valor esperado de x es el mismo que el valor medio de x correspondiente a una medida de las posiciones de un gran número de partículas con la misma función de onda $\psi(x)$.

Como $\psi^2(x)\,dx$ es la probabilidad de localizar una partícula en una región dx centrada en x, el valor esperado de x es

$$(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x\,\psi 2(\mathrm{x})\mathrm{dx}$$

34.26

DEFINICION: VALOR ESPERADO DE x

El valor esperado de cualquier función F(x) viene dado por

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x)\psi 2(\mathrm{x})\mathrm{dx}$$

34.27

DEFINICION: VALOR ESPERADO DE F(x)

CALCULO DE PROBABILIDADES Y VALORES ESPERADOS

ESTRATEGIA DE RESOLUCION DE PRBLEMAS

Probabilidades y valores esperados

SOLUCION

1. Para calcular la probabilidad P de encontrar la partícula en una región de longitud infinitesimal entre x y x+ dx, multiplicaremos la longitud dx por la densidad de probabilidad en x, entendiendo que esta densidad de probabilidad (la probabilidad por unidad de longitud) viene dada por ψ^2.
2. Para calcular la probabilidad P de encontrar la partícula en la región x1<x<x2,dividimos, en principio, dicha región en infinita regiones infinitesimales de longitud dx, calculamos la probabilidad P de encontrar la partícula en cada longitud infinitesimal y sumamos estas probabilidades.

   Esto es, calculamos la integral $\int_{x_1}^{x_2} \psi 2\ \mathrm{dx}$
3. Para calcular el valor esperado de la función F(x), hay que calcular la integral $\int_{-\infty}^{+\infty} F(x)\psi 2(\mathrm{x})\mathrm{dx}$.

El resultado de este cálculo se llama valor esperado de F(x).

El problema de una partícula en una caja nos permite ilustrar el cálculo de la probabilidad de encontrar la partícula en distintas regiones de la caja y los valores esperados para diversos estados energéticos. A continuación, se dan dos ejemplos, utilizando las funciones de onda expresadas por la ecuación 34.25

Ejemplo 34.7

Probabilidad de encontrar la partícula en una región determinada de la caja

Una partícula se encuentra en el estado fundamental en una caja unidimensional de longitud L. determinar la probabilidad de localizar esta partícula (a) en la región de longitud Δx=0,01L centrada en x=1/2L, y (b) en la región 0<x<1/4 L.

Planteamiento la probabilidad P de localizar la partícula en un cierto intervalo infinitesimal dx es ψ^2dx. Para una partícula en el n-esimo estado estacionario, la función de onda es $\psi_n=\left(\sqrt{\boldsymbol{2/L}}\right)\boldsymbol{sen}\left(\frac{\boldsymbol{n\pi x}}{\boldsymbol{l}}\right)$(ecuación 34.25). Para una partícula en el estado fundamental, n=1, $\psi^2$1 se muestra en la fig. 24.14. la probabilidad de encontrar la partícula en una región es precisamente el área bajo esta curva en esta región. En el apartado (a), la región es de Δx=0,01L, centrada en x=L/2, y el área bajo la curva ψ^2 se indica en la fig 34.16 a. esta área vale ∼ψ2Δx. En el apartado (b), la región es 0<x<L/4 y el área situada bajo la curva se muestra en la fi 34.16 b. para calcular dicha área, deberemos integra ψ^2 desde x=0 hasta x=L/4.

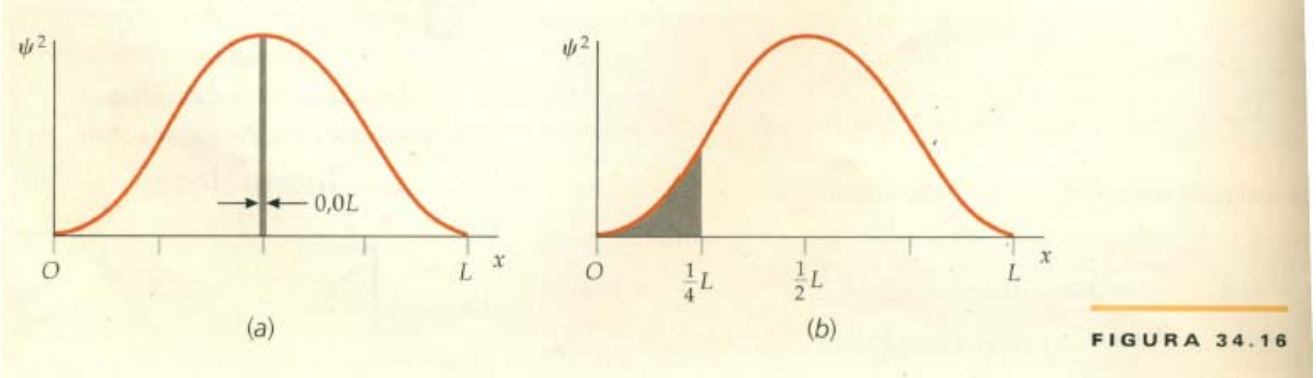


FIGURA 34.16

Solución

(a)

1. La probabilidad de encontrar la partícula es el área bajo la curva mostrada e la fig 34.16b. Para calcular esta área, necesitamos averiguar la altura de la curva en x=L/2

$$\psi(x) = \psi_1(x) = \sqrt{2/L}\,\text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

de modo que

$$\psi^2\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{2}{L}\sin^2\frac{\pi}{2} = \frac{2}{L}$$

2. El área es el producto de la altura por la anchura y esta es Δx=0,01L

$$P = \psi^2\left(\frac{L}{2}\right)\Delta x = \frac{2}{L}x0{,}01L = 0{,}02$$

(b)

1. La probabilidad de encontrar la partícula es el área bajo la curva mostrada en la fig 34.16b. para calcular, debemos integrar desde x=0 hasta x=L/4.

2. La integral puede resolverse de varias maneras. Si se usa una tabla de integrales, hay que cambiar la variable de integración. El cambio a la variable $\theta=\frac{\pi x}{L}$ nos da:

$$P = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/4} \sin^2\theta\, d\theta$$

3. La integral se encuentra en las tablas:

$$\int_0^{\pi/4} \sin^2\theta\, d\theta = \left(\frac{\theta}{2} - (\sin(2\theta)/4\right) \quad de\ 0\ a\ \frac{\pi}{4} = \frac{\pi}{8} - \frac{1}{4}$$

4. Utilizar el resultado del apartado (b), paso 2, para calcular la probabilidad:

$$P = \frac{2}{\pi}\left(\frac{\pi}{8} - \frac{1}{4}\right) = 0{,}091$$

Comprobación Si $\psi^2{}_1$ estuviera distribuida uniformemente en el intervalo 0<x<L, el resultado del paso 4 hubiera sido 0,25. Pero, en lugar de estar distribuida uniformen te, $\psi^2{}_1$ es relativamente menor en la región 0<x<1/4. Por ello, esperábamos que el resultado del paso 4 fuera menor a 0,25.

Observación no ha sido necesario integrar en el apartado (a) porque podíamos aproximar el área que nos interesa mediante un rectángulo de altura ψ^2 y anchura Δx. la probabilidad de localizar la partícula en la región Δ x=0,01L en x=L/2 es, aproximadamente, del 2%. Para la región 0<x<L/4, la probabilidad es, aproximadamente, del 9,1%.

Ejemplo 34.8

Calculo de valores esperados

Determinar (a) (x) y (b) (x2) para una partícula en su estado fundamental en una caja de longitud L.

Planteamiento Utilizaremos F(x)=$\int F(x)\psi 2$ (x)dx siendo ψ(x)= $\sqrt{2/\mathrm{L}}\mathrm{sen}(\frac{\pi x}{\mathrm{L}})$

Solución

(a)

1. Escribir (x) utilizando la función de onda del estado fundamental dad por la ecuación 34.25 con n=1

$$(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi 2\ (\mathrm{x}) = \frac{2}{\mathrm{L}}\int_0^{\mathrm{L}} \mathrm{x}\sin^2\frac{\pi \mathrm{x}}{\mathrm{L}}\ \mathrm{dx}$$

2. Para resolver esta integral usando una tabla de integrales, hay que empezar cambiando a la variable de integración $\theta = \frac{\pi x}{L}$

$$(x) = \frac{2}{L}\left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \int_0^{\pi} \theta \sin^2\theta\, d\theta$$

$$= 2L/\pi^2 \int_0^{\pi} \theta \sin^2\theta\, d\theta$$

3. Resolver la integral utilizando las tablas:

$$\int_0^{\pi} \theta \sin^2\theta\, d\theta = \left(\frac{\theta^2}{4} - \frac{\theta \sin 2\theta}{4} - \frac{\cos 2\theta}{8}\right) de\ 0\ a\ \pi = \frac{\pi^2}{4}$$

4.Sustituir esta valor en la expresión deducida en el paso 2:

$$(x) = \frac{2}{L}\left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \int_0^{\pi} \theta \sin^2\theta\, d\theta = \frac{2L}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2}{4}\right) = \frac{L}{2}$$

(b) 1. Repetir los pasos 1 y 2 del apartado (a) para (x2):

$$(x^2) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\psi 2\ (\mathrm{x}) = \frac{2}{\mathrm{L}}\int_0^{\mathrm{L}} \mathrm{x}^2\sin^2\frac{\pi \mathrm{x}}{\mathrm{L}}\ \mathrm{dx}$$

$$= \frac{2}{L}\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^{\pi} \theta^2 \sin^2\theta\, d\theta = 2L^2/\pi^3 \int_0^{\pi} \theta^2 \sin^2\theta\, d\theta$$

2. Resolver la integral con la ayuda de una tabla, se obtiene:

$$\int_0^{\pi} \theta^2 \sin^2\theta\, d\theta = (\frac{\theta^3}{6} - (\frac{\theta^2}{4} - \frac{1}{8})\sin 2\theta - \frac{\theta\cos 2\theta}{4})\ de\ 0\ a\ \pi$$

3. Sustituir este valor en la expresión obtenida en el paso 1 de (b):

$$(x^2) = \frac{2}{L}\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \left(\frac{\pi^3}{6} - \frac{\pi}{4}\right) = \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2}\right)L^2 = 0{,}283L^2$$

Comprobación El valor esperado de x es L/2, como es lógico, ya que la distribución de probabilidad respecto al punto medio de la caja.

Observación obsérvese que (x^2) no es igual a (x)^2

34.10 CUANTIZACION DE LA ENERGIA EN OTROS SISTEMAS

Las energías cuan tizadas de un sistema se determinan generalmente resolviendo la ecuación de Schrodinger para dicho sistema. La expresión de la ecuación de Schrodinger depende de la energía potencial del sistema. En la fig 34.17, se muestra la energía potencial de una partícula en una caja unidimensional de x=0 a x=L. esta función de energía potencial se denomina pozo de potencial rectangular infinito y se describe matemáticamente por

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < L \\ \infty & x > L \end{cases} \qquad 34.28$$

Dentro de la caja, la partícula se mueve libremente de modo que la energía potencia es uniforme. Por conveniencia, se elige que su valor sea cero. Fuera de la caja, la energía potencial es infinita y, por lo tanto, la partícula no puede encontrarse en esa región, cualquiera que sea su energía. Para este potencial no necesitamos resolver la ecuación de Schrodinger, ya que las funciones de onda y as frecuencias cuan tizadas son las mismas que las de una cuerda fija por ambos extremos, que fueron estudiadas en el capítulo 16. Aunque este problema parece artificial, realmente resulta útil para analizar algunos problemas físicos, tales como un neutrón dentro de un núcleo en el que hay un gran número de protones y neutrones.

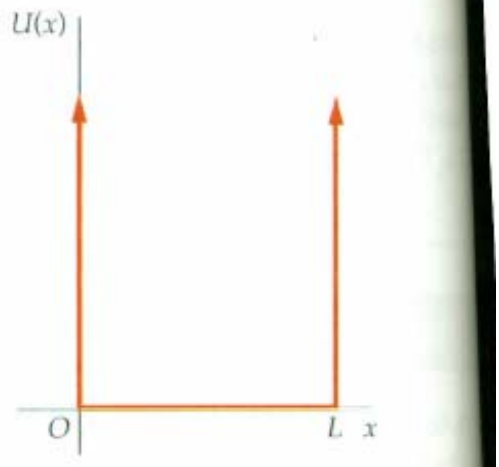


FIGURA 34.17 Energía potencial del pozo rectangular infinito. Para $x < 0$ y $x > L$, la energía potencial $U(x)$ es infinita. La partícula está confinada en el interior del pozo, $0 < x < L$.

Oscilador Armónico

Más realista que la partícula dentro de una caja es el caso del oscilador armónico, que se aplica a un objeto de masa m sujetado a un muelle de constante elástica k o de cualquier sistema que experimente pequeñas oscilaciones alrededor de un punto de equilibrio estable. La fig 34.18 muestra la función energía potencial

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega_0 x^2$$

Donde $\omega_0 = \sqrt{k/m}$es la frecuencia natural del oscilador. Según el modelo clásico el objeto oscila entre x=+A y x=-A. su energía total es E=$\frac{1}{2}m\omega_0 A^2$, que puede tomar cualquier valor no negativo, incluido e 0.

En la teoría cuántica, la partícula se representa por medio de la función de onda ψ(x), la cual esta determinada por las soluciones de la ecuación de Schrodinger para este potencial. Las funciones de onda normalizadas ψ2(x) se representan solo para valores discretos de la energía E_n, dados por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hf_0$$
$$n = 0,1,2,3, \ldots\ldots$$

Donde $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ es la frecuencia clásica del oscilador. Obsérvese que los niveles energéticos de un oscilador armónico están uniformemente espaciados con una separación *hf*, como se indica en la fig 34.12. Cuando un oscilador armónico realiza una transición del nivel energético n al siguiente de energía más baja, n-1, la frecuencia *f* del fotón emitido viene dado por $hf = E_i - E_f$ ecuación 34.23. Aplicando esta ecuación, se obtiene

$$hf = E_n - E_{n-1} = \left(n + \frac{1}{2}\right) hf_0 - \left(n - 1 + \frac{1}{2}\right) hf_0 = hf_0$$

La frecuencia *f* del fotón emitido es, por lo tanto, igual a la frecuencia f_0 clásica del oscilador.

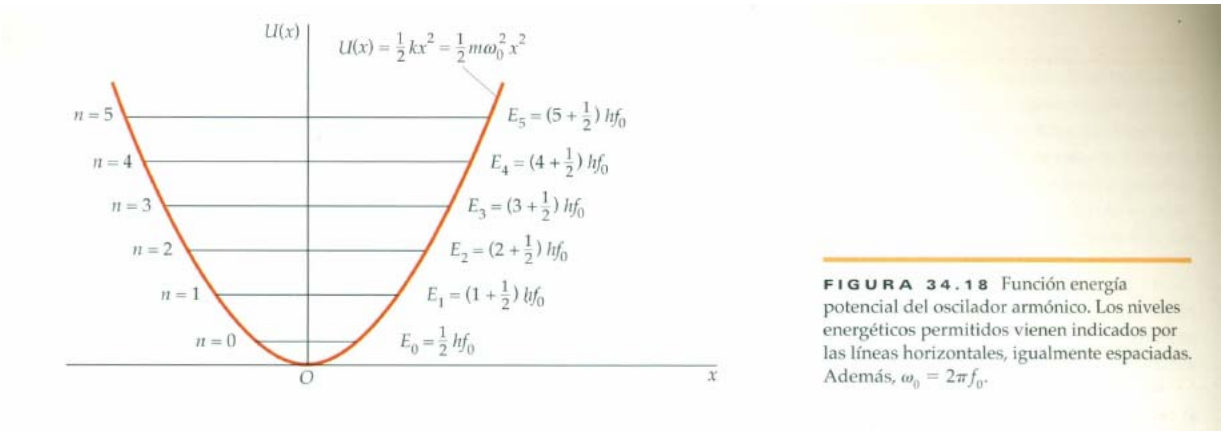


FIGURA 34.18 Función energía potencial del oscilador armónico. Los niveles energéticos permitidos vienen indicados por las líneas horizontales, igualmente espaciadas. Además, $\omega_0 = 2\pi f_0$.

El átomo de Hidrogeno

En el átomo de hidrogeno, un electrón esta ligado a un protón por la fuerza de atracción electrostáticas que estudiamos en el capítulo 21. Esta fuerza varia en razón inversa con el cuadrado de la distancia de separación (exactamente como la atracción gravitatoria entre la Tierra y el Sol). Por lo tanto, la energía potencial del sistema electrón -protón se le asigna un valor cero cuando el electrón se encuentra a una distancia infinita del protón. Así, la energía potencial es negativa para toda distancia finita. Como en el caso de un objeto en órbita alrededor de la Tierra, el sistema electrón -fotón es un sistema ligado cuando la energía total es negativa. Las energías permitidas obtenidas al resolver la ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrogeno vienen descritas por un numero cuántico *n*, igual que las energía de una partícula en una caja y de un oscilador armónico. Como veremos en el capítulo 36, las energías permitidas del átomo de hidrogeno viene dadas por

$$E_n = -13{,}6\frac{eV}{n^2}$$

$$n = 1,2,3, \ldots\ldots$$

34.30

La energía más baja corresponde a n=1. La energía del estado fundamental es, por lo tanto, -13,6 eV. La energía del primer estado excitado es $-\frac{13{,}6\text{eV}}{2^2} = -3{,}40$ eV. La figura 34.19 muestra e diagrama de niveles energéticos para el átomo de hidrógeno. Las flechas verticales indican las transiciones de un estado superior a un estado inferior con emisión de un fotón. Solo aquellas transiciones que terminan en el primer estado excitado *(n=2)* presentan diferencias de energía en el intervalo de luz visible de 1,77 eV a 3,10 eV, como se caculo en el ejemplo 34.1.

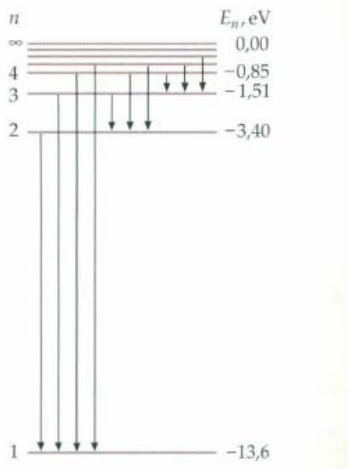


FIGURA 34.19 Diagrama de niveles energéticos del átomo de hidrógeno. La energía del estado fundamental es −13,6 eV. Cuando *n* tiende a infinito, la energía se aproxima a 0, el estado de máxima energía de un electrón ligado a un átomo.

Los otros átomos son más complejos que el átomo de hidrogeno, pero sus niveles energéticos son semejantes a los de este en muchos sentidos. Las energías del estado fundamental son del orden de =1 a =10 eV y muchas transiciones se verifican con las energías correspondientes a los fotones del espectro visible.

1. Los fenómenos físicos se propagan como ondas e interactúan como partículas.
2. El cuanto de luz denomina fotón. Su energía es E=hf y su momento lineal es p=h/λ, siendo h la constante de Planck.
3. La longitud de onda de los electrones y otras partículas viene dada por la relación de De Broglie, λ=h/p.
4. La cuantización de la energía de los sistemas ligados surge de las condiciones de ondas estacionarias, que son equivalentes a las condiciones de contorno de la función de onda.
5. El principio de incertidumbre o de indeterminación es una ley fundamental de la naturaleza que impone restricciones teóricas en la precisión de la medida simultánea de la posición y el momento lineal de una partícula. Este principio surge de las propiedades generales de las ondas.

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
1. Constantes y valores		
Constante de Planck	h=6.62606957(29) ×10 $^{-34}$J.s = 4.13566733(10) × 10 $^{-15}$ eV.s	34.2
hc	hc = 1240eV.nm	34.5
2. Naturaleza corpuscular de la luz: fotones La energía está cuantizada		
Energía de un fotón y momento lineal	E = hf y E = pc	34.1 y 34.6
3. Relaciones de frecuencia-longitud de onda (energía-momento)		
Fotones y relación de De Broglie para partículas materiales	E = hf y p = h/λ	34.14 y 34.13
Partículas no relativista	k = (pˆ2)/2m y así λ = hc/√(2mkcˆ2)	34.15
Efecto fotoeléctrico	kmax = (m(vˆ2)/2)max = hf-Φ donde Φ es la función de trabajo o energía de extracción del cátodo.	34.3
Dispersión Compton	$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ $\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c}(1-\cos\theta)$, = 2,426 pm(1-cosθ)	34.11
4. Mecánica cuántica	El estado de una partícula, tal como un electrón, viene descrito por su función de onda Ψ, que es una solución de la ecuación de ondas de Schrödinger.	
Densidad de probabilidad	La probabilidad de encontrar la partícula en cierta región del espacio dx, centrada en x, viene dada por P(x) = Ψˆ2(x)dx	
Condición de normalización	$\int d\mathbf{r}\lvert\Psi(\mathbf{r},t)\rvert^2 = 1$	34.18
Número cuántico	La función de onda correspondiente a un estado energético particular viene caracterizado por un número cuántico n. En tres dimensiones hay tres números cuánticos, cada uno asociado con una condición de contorno en cada dimensión.	
Valor esperado	El valor esperado de x es el valor medio de las medidas de las posiciones de un gran número de partículas descritas por la misma función de onda Ψ(x).	
<x>= $\int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{x\Psi^2(x)\,dx}$	34.26	<F(x)>= $\int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{F(x)\Psi^2(x)\,dx}$ 34.27

5. Dualidad onda-partícula	Fotones, electrones, neutrones y todos los portadores de energía y momento lineal presentan propiedades corpusculares y ondulatorias. Se propagan como una onda clásica exhibiendo los fenómenos de difracción e interferencia; sin embargo, suelen interaccionar intercambiando paquetes discretos de energía -cuantos- que se comportan como partículas clásicas. Como la longitud de onda de De Broglie de los objetos macroscópicos es extraordinariamente pequeña, no se observan los fenómenos de difracción e interferencia. De igual forma, cuando se intercambia una cantidad macroscópica de energía, el número de cuantos que intervienen es tan grande que la naturaleza corpuscular de dichos cuantos no es observable.	
6. Principio de indeterminación	La dualidad onda-partícula de la naturaleza conduce al principio de indeterminación, según el cual, el producto de la incertidumbre en una medida de la posición por la incertidumbre en una medida del momento lineal debe ser mayor que ħ/2 donde ħ es la constante de Planck reducida. $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$	34.19

Respuestas a las comprobaciones conceptuales
34.1 2/3
34.2 (N)=8/3 (N^2)=38/3
Respuestas a los problemas prácticos
34.1 4,13x10ˆ-7 eV
34.2 (a) 12,4 um (b) 1,24 nm (c) 1,24 pm

En algunos problemas se dan más datos de los realmente necesarios; en otros pocos, deben de aportarse algunos datos a partir de conocimientos generales, fuentes externas o estimaciones lógicas.

En los datos numéricos sin coma decimal se deben considerar significativos todos los dígitos, incluidos los ceros a la derecha del último diferente de cero.

PROBLEMAS CONCEPTUALES

1 • El carácter cuantizado de la radiación electromagnética se revela por (a) la experiencia de la doble rendija de Young, (b) la difracción de la luz por una pequeña abertura, (c) el efecto fotoeléctrico, (d) el experimento de los rayos catódicos de J.J. Thomson. *

2 •• Dos fuentes de luz monocromática, A y B, emiten el mismo número de fotones por segundo. La longitud de onda de A es λ_a = 400 nm y la de B es λb = 600 nm. La potencia radiada por la fuente B (a) es igual a la de la fuente A, (b) es menor que la de la fuente A, (c) es mayor que la de la fuente A, (d) con los datos disponibles no puede compararse con la potencia de A.

3 • La función de trabajo o energía de extracción de una superficie es Φ. La longitud de onda umbral para la emisión de los fotoelectrones de la superficie es (a) hc/Φ, (b) Φ/hf, (c) hf/Φ, (d) ninguna de las anteriores. *

34.3 1,46x10ˆ7 cmˆ-3
34.4 0,6c
34.5 1,4x10ˆ-34 m
34.6 0,388 nm. A partir de este resultado, vemos que un electrón de 10 eV tiene una longitud de onda de De Broglie de unos 0,4 nm. Este valor es del mismo orden de magnitud que el tamaño de un átomo y que el espaciado entre atómos en un cristal.
34.7 4,70 nm PROBLEMAS

• Concepto simple, un solo paso, relativamente fácil.
•• Nivel intermedio, puede exigir síntesis de conceptos.
••• Desafiante para alumnos avanzados.

*La solución se encuentra en el manual de soluciones
Los problemas consecutivos que están sombreados son problemas relacionados.

4 •• Cuando un haz de longitud de onda λ_1 incide sobre cierto cátodo fotoeléctrico, éste no emite electrones, cualquiera que sea la intensidad de luz incidente. Sin embargo, cuando un haz de luz de longitud de onda $\lambda_2 < \lambda_1$ incide sobre el mismo cátodo, se emiten electrones, aunque la luz incidente sea de baja intensidad.
Explicar este fenómeno.

5 • Verdadero o falso: (a) La longitud de onda de De Broglie de un electrón es inversamente proporcional a su momento lineal. (b) Los electrones pueden sufrir difracción. (c) Los neutrones pueden sufrir difracción.

6 • Si la longitud de onda de un electrón y un protón son iguales, (a) la velocidad del protón es mayor que la del electrón, (b) las velocidades del electrón y el protón son iguales, (c) la velocidad del protón es menor que la del electrón, (d) la energía del protón es mayor que la del electrón, (e) las afirmaciones (a) y (d) son ambas correctas.

7 • Un protón y un electrón tienen energías cinéticas iguales. En consecuencia, la longitud de onda del protón es (a) mayor que la longitud de onda del electrón, (b) igual que la longitud de onda del electrón, (c) menor que la longitud de onda del electrón.

8 • La variable x representa la posición de una partícula. ¿Puede el valor esperado de x tomar en alguna ocasión un valor para el cual la función de probabilidad P(x) sea cero? Dar un ejemplo concreto.

9 •• Durante cierto tiempo se creyó que si se realizan dos experimentos idénticos utilizando sistemas idénticos en las mismas condiciones, los resultados debían ser idénticos. Explique cómo debe modificarse esta afirmación de modo que sea compatible con la mecánica cuántica.

10 •• Un dado de seis caras tiene el número 1 pintado en tres caras y el número 2 en las otras tres. (a) ¿Cuál es la probabilidad de que salga un 1 cuando se lanza el dado? (b) ¿Cuál es el valor esperado de la puntuación que salga cuando se lanza el dado? (c) ¿Cuál es el valor esperado del cubo de la puntuación que salga cuando se lanza el dado?

ESTIMACIONES Y APROXIMACIONES

11 •• Alumnos de un laboratorio avanzado de física usan rayos X para medir la longitud de onda de Comptom, λc. Dichos alumnos obtienen los siguientes desplazamientos de la longitud de onda $\lambda 5 - \lambda i$ en función del ángulo de dispersión θ

Θ	45°	75°	90°	135°	180°
λ5 – λi	0,647 pm	1,67 pm	2,45 pm	3,98 pm	4,95

Con estos datos hacer una estimación de la longitud de onda de Compton. Comparar esta estimación con el valor aceptado. *

12 •• Hoja de cálculo. Un grupo de estudiantes que están en un laboratorio de física intentan determinar la constante de Planck, h utilizando un aparato de efecto fotoeléctrico similar al que se muestra en la figura 34.2. Como fuente de luz los estudiantes se sirven de un láser de Hélio-Neón con longitud de onda graduable. Los datos que obtienen para la energía cinética máxima de los electrones son:

λ	544 nm	594 nm	604 nm	612 nm	633 nm
Kmax	0,360 eV	0,199 eV	0,156 eV	0,117 eV	o,o62 eV

(a)Utilizando una hoja de cálculo o una calculadora de graficos, representar gráficamente el valor máximo de la energía cinpetica, Kmax, en función de la frecuencia. (b)Usar esta gráfica para hacer una estimación del valor de la constante de Planck según los datos de estos alumnos. (Sugerencia: puede resultar ser útil calcular la recta de regresión lineal usando la hoja de cálculo o la calculadora de gráficos.) (c)¿Qué metal se utilizó probablemente como cátodo?

NATURALEZA CORPUSCULAR
DE LA LUZ: FOTONES

14 • Hallar la energía en electronvolts de los fotones correspondientes a luz de longitud de onda (a) 450 nm, (b) 550 nm, (c) 650 nm

15 • Calcular la energía en electronvolts de los fotones correspondientes a una onda electromagnética de frecuencia (a) 100 MHz en la banda de radio de FM y (b) de 900 KHz en la banda de radio de AM.

16 • ¿Cuál es la frecuencia de los fotones que tienen las energías siguientes: (a) 1,00 eV, (b) 1,00 KeV y (c) 1,00 MeV?

17 • Hallar la energía de los fotones en electronvolts si su longitud de onda es: (a) 0,100 nm (aproximadamente un diámetro atómico) y (b) 1,00 fm (aproximadamente un diámetro nuclear).

18 •• La longitud de onda de la luz roja emitida por un láser He-Ne de 3,00 mW es 633 nm. Si el diámetro del haz láser es 1,00 mm, ¿Cuál es la densidad de fotones del haz? Supóngase que la intensidad se distribuye uniformemente a través del haz.

19 • **Aplicación a la ingeniería** Los láseres típicamente usados en redes de telecomunicación tienen longitudes de onda de unos 1,55 um. ¿Cuántos fotones por segundo se transmiten si dicho láser tiene una potencia de salida de 2,50 mW? *

EFECTO FOTOELÉCTRICO

20 • La función de trabajo del tungsteno es 4,58 eV. (a) Hallar la frecuencia umbral y la longitud de onda umbral para que se produzca efecto fotoeléctrico cuando una radiación electromagnética monocromática incida sobre una superficie de tungsteno. (b) Determinar la energía cinética máxima de los electrones si la longitud de onda de la luz incidente es 200 nm y (c) 250 nm.

21 • Cuando incide luz ultravioleta monocromática de 300 nm de longitud de onda sobre una muestra de potasio, los electrones emitidos tienen una energía cinética máxima de 2,03 eV. (a) ¿Cuál es la energía del fotón incidente? (b) ¿Cuál es la función de trabajo del potasio?, (c) ¿Cuál sería la energía cinética máxima de los electrones si la radiación electromagnética incidente tuviese una longitud de onda de 430 nm?, (d) ¿Cuál es la longitud de onda máxima de la radiación electromagnética para producir efecto fotoeléctrico en el potasio?

22 • La longitud de onda máxima de la radiación electromagnética capaz de producir la emisión fotoeléctrica de electrones al inducir sobre una muestra de plata de 262 nm. (a) Hallar la función de trabajo de la plata. (b) Hallar la energía cinética máxima de los electrones si la radiación incidente tiene una longitud de onda de 175 nm.

23 • La función de trabajo del cesio es 1,90 eV. (a) Hallar la mínima frecuencia y la máxima longitud de onda para producir emisión fotoeléctrica de electrones en una muestra de cesio. Hallar la energía cinética máxima de los electrones si al ongitud de onda de la radiación incidente es (b) 250 nm y (c) 350 nm.

24 •• Al iluminar una superficie con radiación electromagnética de 780 nm de longitud de onda, se emiten electrones cuya energía cinética máxima es de 0,37 eV. ¿Cuál sería la energía cinética máxima si se iluminara con radiación de 410 nm de longitud de onda?

EFECTO COMPTON

25 • Hallar el desplazamiento de la longitud de onda de los fotones dispersados a $\theta = 60°$ por electrones en reposo. (Suponer que los electrones inicialmente se mueven con velocidad despreciable y que están virtualmente libres, es decir, no atrapados por átomos o moléculas).

26 • Para algunos fotones dispersados por los electrones del carbono, el desplazamiento de la longitud de onda es 0,33 pm. Hallar el ángulo de dispersión. (Suponer que los electrones inicialmente se mueven con velocidad despreciable y que están virtualmente libres, es decir, no atrapados por átomos o moléculas).

27 • Los fotones de un haz monocromático son dispersados por electrones. La longitud de onda de los fotones desviados un ángulo de 135° respecto a la dirección del haz incidente es 2,3 por ciento menor que la longitud de onda de los fotones incidentes. ¿Cuál es la longitud de onda de los fotones incidentes?

28 • Compton utilizó fotones de 0,0711 nm de longitud de onda. (a) ¿Cuál es la energía de uno de estos fotones? (b) ¿Cuál es la longitud de onda de los fotones dispersados en la dirección opuesta a la dirección de los fotones incidentes? (c) ¿Cuál es la energía de un fotón dispersado en esta dirección?

29 • En el caso de los fotones utilizados por Compton (ver problema 28), hallar el momento lineal del fotón incidente y el momento del fotón dispersado en la dirección opuesta a la dirección de los fotones incidentes. Utilizar la conservación del momento lineal para hallar el momento lineal del electrón de retroceso en este caso.

30 •• Un haz de fotones que tienen una longitud de onda de 6,00 pm es dispersado por electrones inicialmente en reposo. Un fotón del haz es dispersado en la dirección perpendicular a la dirección del haz incidente. (a) ¿Cuánto cambia la longitud de onda del fotón? (b) ¿Cuál es la energía cinética del electrón?

ELECTRONES Y ONDAS DE MATERIA

31 • Un electrón se mueve a 2,5x10ˆ5 m/s. Calcular la longitud de onda del electrón.

32 • Un electrón tiene una longitud de onda de 200 nm. Hallar (a) el módulo de su momento lineal y (b) Su energía cinética.

33 • • Un electrón, un protón y una partícula α tienen, cada uno de ellos, una energía cinética de 150 KeV. Hallar (a) los módulos de sus momentos y (b) sus longitudes de onda de De Broglie.

34 • Un neutrón en un reactor tiene una energía cinética próxima a 0,020 eV. Calcular la longitud de onda del neutrón.

35 • Hallar la longitud de onda de un protón que tiene una energía cinética de 2,00 MeV.

36 • ¿Cuál es la energía cinética de un protón cuya longitud de onda es (a) 1,00 nm y (b) 1,00 fm?

37 • La energía cinética de cada electrón del haz de electrones del experimento de Davisson y Germer era 54 eV. Calcular la longitud de onda de los electrones del haz.

38 • La distancia entre los iones de Li+ y Cl- en una cristal de LiCl es 0,257 nm. Hallar la energía de los electrones que tienen la longitud de onda igual a esta distancia.

39 • Un microscopio electrónico utiliza electrones de 70 KeV de energía cinética. Hallar la longitud de onda de estos electrones.

40 • ¿Cuál es la longitud de onda de un neutrón cuya velocidad es de 1,00x10ˆ6 m/s?

PARTÍCULA EN UNA CAJA

41 •• (a) Determinar la energía del estado fundamental (n=1) y de los dos primeros estados excitados de un neutrón en una caja unidimensional de longitud L = 1,00x10ˆ-15 m = 1,00 fm (del orden de magnitud del diámetro de un núcleo atómico). Hacer el diagrama de niveles energéticos del sistema. Calcular la longitud de onda de la radiación electromagnética emitida cuando el neutrón realiza una transición desde (b) n = 2 a n = 1, (c) n = 3 a n = 2 y (d) n = 3 a n = 1.

42 •• (a) Determinar la energía del estado fundamental (n = 1) de los dos primeros estados excitados de un protón en una caja unidimensional de longitud 0,200 nm (del orden de las dimensiones de la molécula de H2). Calcular la longitud de onda de la radiación electromagnética emitida cuando el protón realiza una transición desde el estado (b) n = 2 a n = 1, (c) n=3 a n = 2 y (d) n = 3 a n = 1.

CÁLCULO DE PROBABILIDADES Y VALORES ESPERADOS

43 •• Una partícula se encuentra en el estado fundamental de una caja unidimensional de longitud L. (La caja tiene un extremo en el origen y el otro en un punto del semieje positivo de las x). Determinar la probabilidad de encontrar la partícula en el intervalo de longitud $\Delta x = 0{,}002$ L centrado en (a) x = L/4, (b) x = L/2, (c) x = 3L/4. (Como Δx es muy pequeño no es necesario realizar ninguna integración.)

44 •• Una partícula se encuentra en el segundo estado excitado (n = 3) en una caja unidimensional de longitud L. (La caja tiene un extremo en el origen y otro en un punto del semieje positivo de las x.) Determinar la probabilidad de encontrar la partícula en el intervalo de longitud $\Delta x = 0{,}002$ L centrado en (a) x = L/3, (b) x = L/2 y (c) x = 2L/3. (Como Δx es muy pequeño no es necesario realizar ninguna integración.)

45 •• Una partícula se encuentra en el primer estado excitado (n = 2) de una caja unidimensional de longitud L. (La caja tiene un extremo en el origen y otro en un punto del semieje positivo de las x.) Determinar (a) <x> y (b) <xˆ2>.

46 •• Una partícula dentro de una caja unidimensional se encuentra en el primer estado excitado (n = 2). (La caja tiene un extremo en el origen y otro en un punto del semieje positivo de las x.) (a) Representar gráficamente Ψˆ2 (x) en función de x para este estado. (b) ¿Cuál es el valor esperado

<x> para este estado?, (c) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar la partícula en una pequeña región dx centrada en X = L/2? (d) ¿Son contradictorias las respuestas de (b) y (c)? Si no lo son explíquelo.

47 •• Una partícula de masa m tiene una función de onda dada por $\Psi(x) = Ae^{-|x|/a}$, donde A y a son constantes positivas. (a) Hallar la constante de normalización A. (b) encontrar la probabilidad de encontrar la partícula en la región -a$\leq x \leq a$.

48 •• Una caja unidimensional delimita la región $0 \leq x \leq L$ sobre el eje de las x. Una partícula ocupa el estado fundamental dentro de esta caja. Calcular la probabilidad de que la partícula sea encontrada en la región (a) 0 < x < L/2, (b) 0 < x < L/3 y (c) 0 < x < 3L/4.

49 •• Una caja unidimensional delimita la región $0 \leq x \leq L$ sobre el eje de las x. Una partícula ocupa el primer estado excitado dentro de esta caja. Calcular la probabilidad de que la partícula sea encontrada en la región (a) 0 < x < L/2, (b) 0 < x < L/3 y (c) 0 < x < 3L/4.

50 •• La función de distribución de probabilidades para una partícula clásica que delimita la región 0 < x < L sobre el eje de las x es P(x) = 1/L. Usar esta expresión para mostrar que <x> = L/2 y <xˆ2> = (Lˆ2)/3 para una partícula clásica.

51 •• Una caja unidimensional delimita la región $0 \leq x \leq L$ sobre le eje de las x. (a) Las funciones de onda de una partícula en esta caja vienen dadas por

$$\Psi n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} sen \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Mostrar que una partícula en el enésimo estado <x> = L/2 y <xˆ2> = (Lˆ2)/3 – (Lˆ2)/(2 nˆ2 πˆ2). (b) Comparar estas expresiones de <x> y <xˆ2>, para n $\gg$ 1, con las expresiones de la distribución clásica dadas en el problema 50.

52 •• Hoja de cálculo. (a) Usar una hoja de cálculo o una calculadora de gráficos para representar gráficamente <xˆ2> en función del número cuántico n de una partícula dentro de una caja descrita por el problema 48, para valores de n desde 1 hasta 100. Suponer L = 1,00 m en esta gráfica. Hacer referencia al problema 51. (b) Comentar el significado físico de cualquier límite asintótico que la gráfica pueda mostrar.

53 •• Las funciones de onda de una partícula de masa m en una caja unidimensional de longitud L centrada en el origen (de modo que los extremos correspondan a x = $\mp L/2$) vienen dadas por

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} cos \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 3, 5, 7, \ldots$$

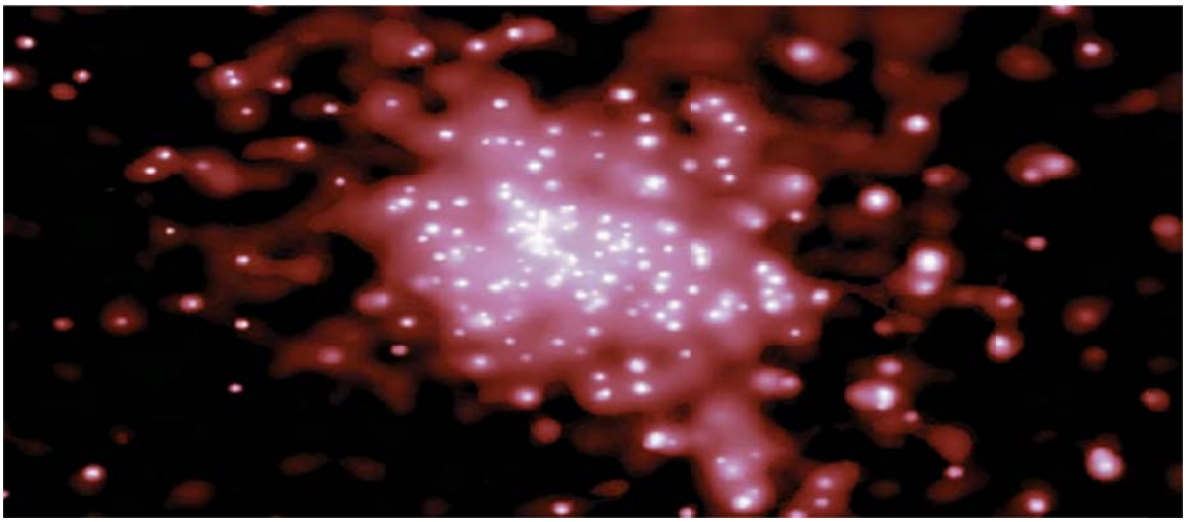
y

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} sen \frac{n\pi x}{L} \quad n = 2, 4, 6, 8, \ldots$$

Calcular <x> y <xˆ2> para el estado fundamental (n = 1).

54 •• Calcular <x> y <xˆ2> para el primer estado excitado de la caja descrita en el problema 53.

Átomos



36.1 El átomo
36.2 Modelo de Bohr del átomo de hidrógeno
36.3 Teoría cuántica de los átomos
36.4 Teoría cuántica del átomo de Hidrogeno
36.5 Efecto espín-órbita y estructura fina
36.6 La tabla periódica
36.7 Espectros ópticos y espectro de rayos X

Se han descubierto ciento once elementos químicos distintos y, últimamente, se habla de algunos más aunque pendientes de confirmación. Cada uno de estos elementos se caracteriza por un átomo que contiene un número de protones Z y número igual de electrones. El número de protones Z se llama **numero atómico.** El átomo

más ligero se llama hidrógeno (H), tiene Z=1: el siguiente, helio (He), tiene dos protones, Z= 2; el siguiente, litio (Li), tiene tres, Z=3; y así sucesivamente. Casi toda la masa del átomo está concentrada en un diminuto núcleo, que contiene los protones y los neutrones. El radio nuclear mide generalmente entre 1 y 10 fm (1fm=1^-15m). La distancia entre el núcleo y los electrones es, aproximadamente, de 0,1 nm = 100 000 fm.
Las propiedades químicas y físicas de un elemento vienen determinadas por el número y distribución de los electrones en el átomo. Como cada protón tiene una carga positiva *+e*
el núcleo tiene una carga positiva total *+Ze*. Los electrones están cagados negativamente *(-e)* , de modo que son atraídos por el núcleo y se repelen entre sí. Como los electrones y protones poseen cargas iguales, pero de signo opuesto, y en un átomo existe un número igual de electrones y protones, los átomos son eléctricamente neutros. Los átomos que pierden o ganan uno o más electrones están eléctricamente cargados y se llaman *iones.*

Comenzaremos el estudio de los átomos exponiendo el modelo de Bohr, un modelo electromagnéticos emitidos por átomos de hidrógeno. Aunque este modelo de mecánica precuántica tiene muchos defectos, proporciona un marco adecuado para tratar los fenómenos atómicos. Después de explicar el modelo de Bohr, aplicaremos nuestros conocimientos de mecánica cuántica expuestos en el capítulo 35 para ofrecer una descripción más acertada del átomo de hidrógeno, Veremos luego la estructura de los átomos y la tabla periódica de los elementos. Finalmente, estudiaremos los espectros ópticos y de rayos X.

36.1 EL ÁTOMO

ESPECTROS ATÓMICOS

A comienzos del siglo XX se había recopilado un gran número de datos sobre la emisión luminosa de los átomos de un gas excitados por una descarga eléctrica. Utilizando un espectroscopio con una ranura estrecha, esta luz emitida por cada elemento aparece con una series discreta de líneas de distintos colores o longitudes de onda; el espacio y las intensidades de las líneas son características del elemento. Las longitudes de onda de estas líneas espectrales podían determinarse con gran precisión y se realizó un gran esfuerzo en la búsqueda de regularidades en los espectros. En la figura 36.1, se muestran los espectros de rayas del hidrógeno y del mercurio.

En 1885, Johann Balmer, vio que longitudes de onda de las rayas del espectro visible del hidrógeno pueden representarse por la fórmula

$$\lambda = (364{,}6\ nm)\frac{m^2}{m^2 - 4} \quad m = 3{,}4{,}5, \ldots \qquad 36.1$$

Balmer sugirió que esto podía se un caso especial de una expresión más general aplicable a los espectro de otros elementos. Tal expresión, deducida por Johannes R. Rydberg y Walter Ritz, conocida como **fórmula de Rydberg-Ritz**, especifica el valor del inverso de la longitud de onda:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) \qquad 36.2$$

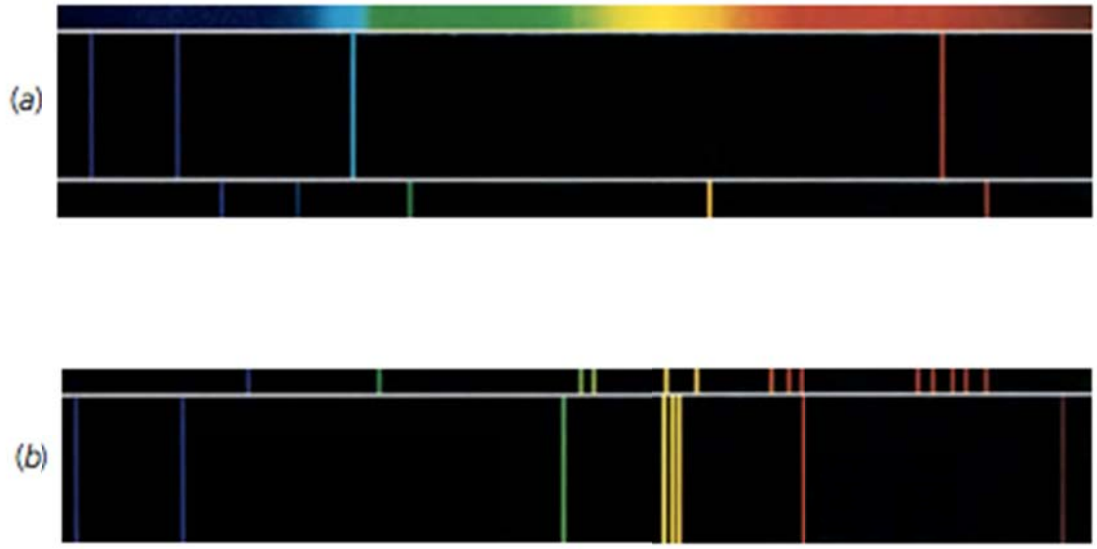


FIGURE 36·1 (*a*) Line spectrum of hydrogen and (*b*) line spectrum of mercury. *((a) and (b) adapted from Eastern Kodak and Wabash Instrument Corporation.)*

donde n_1 y n_2 son números naturales, siendo $n_1 > n_2$ y R la constante de Rydberg. La constante de Rydberg varía sólo ligeramente y de forma regular de elemento en elemento. Para el hidrógeno, R tiene el valor

$$R_H = 1{,}097776\, x\, 10^7\, m^{-1}$$

CONSTANTE DE RYDBERG PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

La fórmula de Rydberg-Ritz expresa las longitudes de onda de todas las líneas del espectro del hidrógeno, así como las de los elementos alcalinos, tales como el litio y el sodio. La serie de Balmer del hidrógeno que se da en la ecuación 36.1 también viene dada por la ecuación 36.2 con $R = R_H$, $n_2 = 2$ y $n_1 = m$.

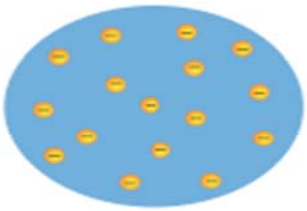


FIGURE 36-2 J. J. Thomson's plum pudding model of the atom. In this model the electrons, which have a negative charge, are embedded in a fluid of positive charge. For a given configuration in such a system, the resonance frequencies of oscillations of the electrons can be calculated. According to classical theory, the atom should radiate light of frequency equal to the frequency of oscillation of the electrons. Thomson could not find any configuration that would give frequencies in agreement with the measured frequencies of the spectrum of any atom.

Se realizaron muchos intentos para realizar un intento de átomo que fuera compatible con estas fórmulas para su espectro de radiación. El modelo más popular debido a J.J Thompson, consideraba diversas distribuciones de electrones embebidos en algún tipo de fluido que contenía la mayor parte de la masa del átomo y la carga suficiente para que el átomo fuera eléctricamente neutro. El modelo de Thompson llamado "pudding de ciruelas" se ilustra en la figura 36.2. Como la teoría electromagnética clásica predecía que una carga oscilante de frecuencia *f* irradiaba energía electromagnética de esta frecuencia, Thompson intentó determinar configuraciones estables con modos normales de vibración y frecuencias iguales a las del espectro del átomo. Una dificultad de este modelo de todos los que se intentaron fue que, de acuerdo con la física clásica, las fuerzas eléctricas solas no pueden producir equilibrio estable. Thompson fue incapaz de formular un modelo que predijera las frecuencias observadas de cualquier átomo.

El modelo de Thompson fue esencialmente descalificado por una serie de experimentos realizados por H. W. Geiger y E. Marsden, bajo la supervisión, desde 1911, de E. Rutherford, en los cuales un haz de partículas alfa, emitidas por radio radioactivo, era dispersado por los átomos de una lámina de oro. Rutherford demostró que el número de

partículas alfa dispersadas bajo ángulos grandes no podía explicarse mediante un átomo en el cual la carga positiva estuviera distribuida en toda su dimensión atómica (era conocido que su átomo medía 0,1 nm). En cambio los resultados sugerían que la carga positiva y la mayor parte de la masa del átomo están concentradas en una región muy pequeña, ahora llamada núcleo, con un diámetro del orden de $10^{-6}\ nm = 1\ fm$.

36.2 MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Niel Bohr, en 1912, cuando trabajaba en el laboratorio de Rutherford, propuso un modelo del átomo del átomo de hidrógeno que desarrolló el trabajo de Planck, Einstein y Rutherford y predijo con éxito los espectros observados. De acuerdo con el modelo de Bohr, el electrón del átomo del hidrógeno se mueve en órbitas circulares o elípticas alrededor del núcleo positivo, obedeciendo la ley de Coulomb y las leyes de la mecánica clásica, de forma análoga al movimiento del los planetas alrededor del Sol. Para simplificar, eligió una órbita circular, como indicaba en la figura 36.3.

LA ENERGÍA EN UNA ÓRBITA CIRCULAR

Consideramos un electrón de carga *–e* que se mueve en una órbita circular de radio *r* alrededor de una carga positiva *Ze,* tal como el núcleo de un átomo de hidrógeno (Z=1) o el de un átomo de helio ionizado (Z=2). La energía total del electrón puede relacionarse con el radio de la órbita, La energía potencial del electrón de carga *–e* a una distancia *r* de una car positiva *Ze* es

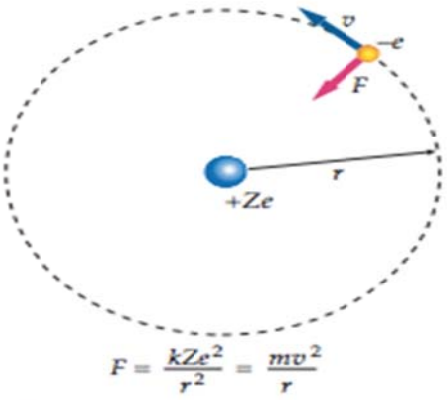


FIGURE 36-3 Electron of charge $-e$ traveling in a circular orbit of radius r around the nuclear charge $+Ze$. The attractive electrical force kZe^2/r^2 keeps the electron in its orbit.

$$U = \frac{kq1q2}{r} = \frac{k(Ze)(-e)}{r} = -\frac{kZe^2}{r} \qquad 36.3$$

donde k es la constante de Coulomb. La energía cinética K puede obtenerse en función de r utilizando la segunda ley de Newton,$F_{neta} = ma$. Igualando la fuerza atractiva de Coulomb con el producto de la masa por la aceleración centrípeta, resulta

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r} \qquad 36.4a$$

Multiplicando ambos miembros por *r/2,* nos da

$$K = \frac{1}{2}\ mv^2 = \frac{1}{2}\frac{kZe^2}{r} \qquad 36.4b$$

Por lo tanto, la energía cinética es inversamente proporcional a r, lo mismo que la energía potencial. Obsérvese que el valor de la energía potencial es de doble que el correspondiente a la energía cinética cambiando de signo,

$$U = -2K \qquad 36.5$$

Este resultado es general para partículas que orbiten en campos de fuerza inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia a un centro.[También se cumple para órbitas circulares en un campo gravitatorio (véase el ejemplo 11.6 de la sección 11.3).] La energía total es la suma de las energías cinética y potencial:

$$E = K + U = \frac{1}{2}\frac{kZe^2}{r} - \frac{kZe^2}{r}$$

o sea,

$$E = -\frac{1}{2}\frac{kZe^2}{r} \qquad 36.6$$

ENERGÍA EN UNA ÓRBITA CIRCULAR PARA UNA FUERZA DEL TIPO $\frac{1}{r^2}$

Aunque se consigue la estabilidad mecánica, dado que la fuerza atractiva de Coulomb proporciona la fuerza centrípeta necesaria para que el electrón permanezca en órbita la teoría electromagnética clásica considera que una átomo en estas condiciones debería ser eléctricamente inestable. El átomo sería inestable porque el electrón acelera cuando se mueve circularmente y, por lo tanto, irradia energía electromagnética de frecuencia igual a la de movimiento. Así, de acuerdo con la teoría clásica, este átomo colapsaría rápidamente y el electrón se movería en espiral hasta chocar contra el núcleo, irradiado al exterior su energía.

POSTULADOS DE BOHR

Bohr superó la dificultad del colapso del átomo postulando que sólo son permitidas ciertas órbitas, las de los llamados estados estacionarios, y que en estas órbitas el electrón no irradia energía. La radiación se emite solo cuando el electrón realiza una transición de una órbita (estado estacionario) a otra.

El electrón del átomo de hidrógeno sólo se mueve en ciertas órbitas circulares, no radiantes, correspondientes a estados estacionarios.

PRIMER POSTULADO DE BOHR: ÓRBITAS NO RADIANTES

El segundo postulado relaciona la frecuencia de radiación con las energías de los estados estacionarios. Si $E_I \, y \, E_f$ son las energías inicial y final del átomo, la frecuencia de la radiación emitida durante una transición viene dada por

Donde *h* es la constante de Planck. Este postulados equivalente a la hipótesis de conservación de la energía con la emisión de un fotón de energía *hf.* Combinando las ecuaciones 36.6 y 36.7, se obtiene para la frecuencia

$$f = \frac{E_i - E_F}{h} \qquad 36.7$$

SEGUNDO POSTULADO DE BOHR: FRECUENCIA DEL FOTÓN SEGÚN LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

$$f = \frac{E_i - E_F}{h} = \frac{1}{2}\frac{kZe^2}{h}\left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i}\right) \qquad 36.8$$

donde r_i y r_f son los radios de las órbitas inicial y final.

Para obtener las frecuencias requeridas por la fórmula de Rydberg-Ritz, $f = {}^{c}/_{\lambda} = cR({}^{1}/_{n_2^2} - {}^{1}/_{n_1^2})$, es evidente que los radios de las órbitas estables deben ser proporcionales a los cuadrados de números enteros . Bohr buscó una condición cuántica para los radios de las órbitas estables que justificarán este resultado. Después de mucho ensayos, encontró la solución postulando que el momento angular del electrón en una órbita estable es igual a un múltiplo entero de $\hbar$, es decir la constante de Planck, dividida por 2π.

Como el momento angular de una órbita circular es justamente *mvr,* este postulado es

$$mv_n r_n = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad 36.9$$

TERCER POSTULADO DE BOHR: MOMENTO ANGULAR CUANTIZADO

Donde $\hbar$ = h/2π = 1,055 x 10^-34 J*S = 6,582 x 10^-16 eV*S.

La ecuación 36.9 relaciona la velocidad v_n con el radio r_n de la órbita que tiene momento angular $n\hbar$. Por otra parte, la ecuación 36.4ª también relaciona la velocidad con el radio:

$$\frac{kZe^2}{r_n^2} = m\frac{v_n^2}{r_n}$$

o sea,

$$v_n^2 = \frac{kZe^2}{mr_n} \qquad 36.10$$

Entonces despejando, podemos determinar r_n despejando v_n de la ecuación 36.9. Elevando al cuadrado resulta

$$v_n^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2}$$

Igualando este resultado con la expresión dada por la ecuación 36.10, obtenemos

$$n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2 n} = \frac{kZe^2}{mr_n}$$

Despejando r^2

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{mkZe^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \qquad 36.11$$

RADIO DE LAS ÓRBITAS DE BOHR

Donde a0, es el primer radio de Bohr. De acuerdo con el modelo de Bohr, a0 es el radio de la órbita del electrón en un átomo de hidrógeno que tiene n = 1

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = \frac{\epsilon o h^2}{\pi m e^2} = 0{,}0529\ nm \qquad 36.12$$

PRIMER RADIO DE BOHR

Sustituyendo las expresiones de rn de la ecuación 36.11 en la ecuación 36.8 correspondiente a la frecuencia resulta

$$f = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right) = Z^2 \frac{mk^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \qquad 36.13$$

Si comparamos esta expresión para $f = c/\lambda$ y Z=1 con la fórmula empírica de Rydberg-Ritz(ecuación 36.2), se obtiene la constante de Rydberg:

$$R = \frac{e^4 mk^2}{4\pi c\hbar \hat{}3} = \frac{me^4}{8\epsilon 0^2 ch^3} \qquad 36.14$$

Utilizando los valores de *m, e ,c, k y h* conocidos en 1913, Bohr calculó R y vio que su resultado coincidía(dentro de los límites de las imprecisiones de las constantes) con el valor obtenido por espectroscopia.

Example 36-1 **Standing-Wave Condition Implies Quantization of Angular Momentum**

For waves in a circle, the standing-wave condition is that there is an integral number of wavelengths in the circumference. That is, $n\lambda_n = 2\pi r_n$, where $n = 1, 2, 3$, and so on. Show that this condition for electron waves implies quantization of angular momentum.

PICTURE The wavelength and the momentum are related by the de Broglie relation $p = h/\lambda$ (Equation 34-13). Using this relation and the standing wave condition $n\lambda_n = 2\pi r_n$ to relate the momentum to the radius.

SOLVE

1. Write the standing-wave condition: $n\lambda_n = 2\pi r_n$
2. Use the de Broglie relation (Equation 34-13) to relate the momentum p to λ_n: $p = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{nh}{2\pi r_n} = n\frac{\hbar}{r_n}$
3. Solve for pr_n. The angular momentum of an electron in a circular orbit is $mvr_n = pr_n$, where $p = mv$: $pr_n = \boxed{mvr_n = n\hbar}$

CHECK The step-3 result is the check. It is what the problem statement asks us to show.

NIVELES ENERGÉTICOS

La energía mecánica total del electrón en el átomo de hidrógeno está relacionada con el radio de la órbita circular por la ecuación 36.6. Si sustituimos los valores cuantizados de r dados por la ecuación 35.11 resulta

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{kZe^2}{rn} = -\frac{1}{2}\frac{kZ^2e^2}{n^2a0} = -\frac{1}{2}\frac{mk^2Z^2e^4}{n^2h\text{^}2}$$

o sea,

$$E_n = -Z^2\frac{\epsilon o}{n^2} \qquad n = 1,2,3,.. \qquad 36.15$$

NIVELES ENERGÉTICOS EN EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

donde

$$E_0 = \frac{me^4k^2}{2h\text{^}2} = \frac{1}{2}\frac{ke\text{^}2}{a0} = 13{,}6\ eV \qquad 36.16$$

Las energías En que corresponden a Z=1 coinciden con las energías permitidas cuantizadas del átomo de hidrógeno.
Las transiciones entre estas energías permitidas dan lugar a la emisión o absorción de un fotón cuya frecuencia viene dada por f = $(E_i - E_f)/h$, y cuya longitud de onda es

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{E_i - E_f} \qquad 36.17$$

Como vimos en el capítulo 34, es conveniente usar el valor de *hc* en electronvolts por nanómetros:

$$hc = 1240 \text{ eV} * \text{nm}$$

Cuando las energías están cuantizadas, las frecuencias y las longitudes de onda de la radiación emitida por el átomo de hidrógeno están también cuantizadas, lo que concuerda con el espectro de rayas observado.

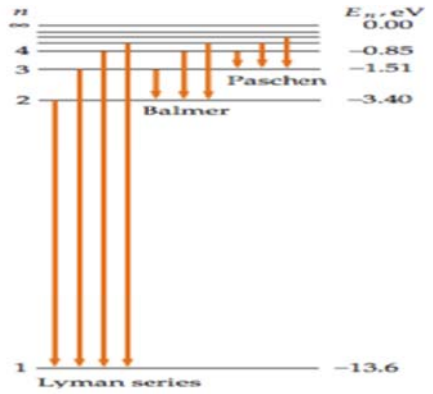
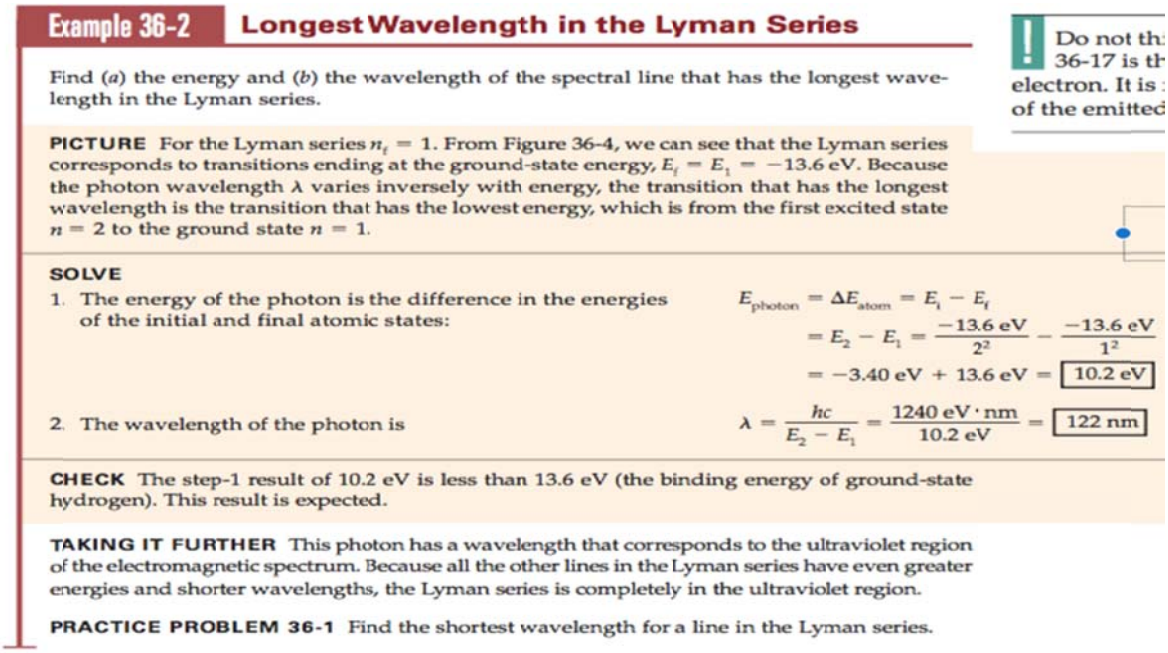


FIGURE 36-4 Energy-level diagram for hydrogen showing the first few transitions in each of the Lyman, Balmer, and Paschen series. The energies of the levels are given by Equation 36-15.

! Do not think the λ in Equation 36-17 is the wavelength of the electron. It is not. It is the wavelength of the emitted or absorbed photon.

La figura 36.4 muestra el diagrama de niveles energéticos del hidrógeno. La energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental es Ei = - 13,6 eV. Cuando n tiende a infinito, la energía se aproxima a cero . El proceso de extracción de un electrón de un átomo se denomina ionización y la energía mínima necesaria para extraer el electrón se llama energía de ionización. Para el átomo de hidrógeno la energía de ionización , que es también la energía de enlace del átomo, vale 13,6 e.

En la energía 36.4 se muestran unas pocas transiciones desde un estado de un nivel más alto a otro más bajo. Cuando Bohr publicó su modelo del átomo de hidrógeno ya se conocía la serie de Balmer correspondiente a ni= 2 y ni = 3,4,5,…. Y la series de Paschen, correspondiente a nf=3 y nf= 4,5,6,…. En 1916, T. Lyman descubrió la series correspondiente a nf = 1 . En 1922 y a924 Brackertt y H.A Pfund, respectivamente, determinan las series correspondientes a *nf* = 4 y *nf* = 5. Sólo la serie de Balmer corresponde a la ventana visible del espectro electromagnético.



Example 36-2 **Longest Wavelength in the Lyman Series**

Find (*a*) the energy and (*b*) the wavelength of the spectral line that has the longest wavelength in the Lyman series.

PICTURE For the Lyman series $n_f = 1$. From Figure 36-4, we can see that the Lyman series corresponds to transitions ending at the ground-state energy, $E_f = E_1 = -13.6\ \text{eV}$. Because the photon wavelength λ varies inversely with energy, the transition that has the longest wavelength is the transition that has the lowest energy, which is from the first excited state $n = 2$ to the ground state $n = 1$.

SOLVE

1. The energy of the photon is the difference in the energies of the initial and final atomic states:

$$E_{\text{photon}} = \Delta E_{\text{atom}} = E_i - E_f$$
$$= E_2 - E_1 = \frac{-13.6\ \text{eV}}{2^2} - \frac{-13.6\ \text{eV}}{1^2}$$
$$= -3.40\ \text{eV} + 13.6\ \text{eV} = \boxed{10.2\ \text{eV}}$$

2. The wavelength of the photon is

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{1240\ \text{eV}\cdot\text{nm}}{10.2\ \text{eV}} = \boxed{122\ \text{nm}}$$

CHECK The step-1 result of 10.2 eV is less than 13.6 eV (the binding energy of ground-state hydrogen). This result is expected.

TAKING IT FURTHER This photon has a wavelength that corresponds to the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum. Because all the other lines in the Lyman series have even greater energies and shorter wavelengths, the Lyman series is completely in the ultraviolet region.

PRACTICE PROBLEM 36-1 Find the shortest wavelength for a line in the Lyman series.

A pesar de sus éxitos espectaculares, el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno tenía muchos defectos. No habría ningún dato más a favor de los postulados de los estados estacionarios ni de la cuantización del momento angular que la coincidencia de los niveles energéticos con los datos espectroscópicos. Además, el intento de aplicar el modelo a átomos más complicados tuvo poco éxito. La teoría mecano cuántica resuelve éstas dificultades. Los estados estacionarios del modelo de Bohr corresponden a las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger, análoga a las ondas electrónicas estacionarias de una partícula en una caja (estudiada en los capítulos 34 y 35). La cuantización energética es una consecuencia directa de las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger. Para el hidrógeno, éstas energías cuantizadas concuerdan con las obtenidas mediante el modelo de Bohr y con los resultados experimentales. La cuantización del momento angular, tuvo que ser postulada en el modelo de Bohr, Resulta ser una predicción de la teoría cuántica.

36.3 TEORÍA CUANTICA DE LOS ÁTOMOS

La ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas

En la teoría cuántica, el electrón se describe por su función de onda ψ. La probabilidad de encontrar un electrón en cierto volumen distancia velocidad dV del espacio es igual al cuadrado del valor absoluto de la función de onda del electrón $|\psi^2|$ por dV. Las condiciones de contorno de la función de onda conducen a la cuantización de las longitudes de onda y frecuencias y, por lo tanto, a la cuantización de la energía del electrón. Consideramos un único electrón de masa m que se mueve en tres dimensiones en una región en la cual la energía potencial es U. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para ésta partícula es (ecuación 35.30):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U(x,y,z)\psi=\mathrm{E}\psi \qquad 36.19$$

Para un único átomo aislado, la energía potencial U depende de la distancia radial, r=$\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ entre el electrón y el centro del núcleo. Por ello, resulta más conveniente tratar éste problema utilizando las coordenadas esféricas r, θ y Φ, que están relacionadas con las coordenadas rectangulares *x, y* y *z* mediante

z=rcosθ
x=rsenθcosΦ
y=rsenθsenΦ 36.20

Estas relaciones se muestran en la figura 36.5. La transformación de la ecuación 36.19 de coordenadas rectangulares a esféricas es directa, pero lleva consigo un cálculo tedioso que omitiremos. El resultado de esa transformación se trata en el problema 42. Vamos a analizar cualitativamente algunos de los aspectos interesantes de las funciones de onda que satisfacen esa ecuación.

La versión de la ecuación 36.19 en coordenadas esféricas puede resolverse aplicando la técnica de superación de variables esto se consigue expresando la función de ondas $\psi(r,\theta,\Phi)$ como un producto de tres funciones, cada una correspondiente a una de las variables:

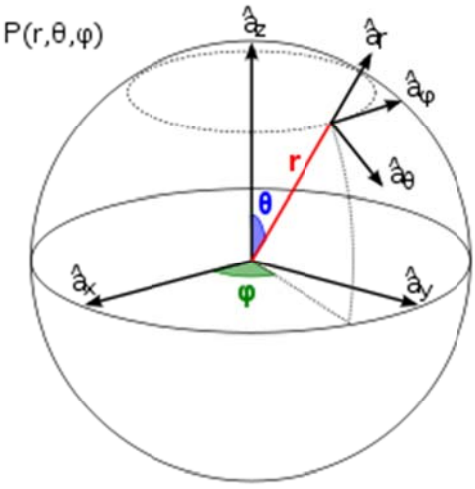


FIGURA 36.5 Relaciones geométricas entre coordenadas esféricas y rectangulares.

$$\psi(r,\theta,\Phi)=R(R)f(\theta)G(\Phi) \qquad 36.21$$

Donde R depende solo de la coordenada radial r, ƒ depende solo de y G depende solo de Φ. Al sustituir esta forma de $\psi(r,\theta,\Phi)$ en la ecuación de Schrödinger, esta ecuación puede transformarse en tres ecuaciones diferenciales ordinarias, una para R (r), otra para ƒ (θ) y una tercera para G (Φ). La energía potencial U(r) aparece solo en la ecuación para R(r), que se denomina ecuación radial. En consecuencia, la forma partículas de U(r) dada en la ecuación 36.19 no tiene efecto sobre las soluciones de las ecuaciones para ƒ (θ) y G (Φ) y, por lo tanto, tampoco sobre la dependencia angular de la función de onda $\psi(r,\theta,\Phi)$. Estas soluciones son aplicables a cualquier problema en el cual la energía potencial depende solo de r.

NÚMEROS CUÁNTICOS EN COORDENADAS ESFÉRICAS

En tres dimensiones, el requisito de que la función de onda sea continua y normalízale introduce tres números cuánticos, uno asociado a cada dimensión. En coordenadas esféricas, el número cuántico asociado a r se designa por la letra n, en el asociado con θ se desgina por ϑ y el asociado con Φ se designa $m_ϑ$. *Los numero cuánticos ny n2 y n3 que vimos en el capítulo 35 para una partícula en un pozo rectangular tridimensional en coordenadas rectangulares x, y, z eran dependientes uno del otro, pero los numero subcuánticos asociados con la funciones de onda en coordenadas esféricas son independientes. Los valores posibles de estos numero cuánticos son:

n = 1, 2, 3,…..
ϑ = 0, 1, 2, 3,…., n – 1
m ϑ = - ϑ, - ϑ + 1, - ϑ + 2,…..,0 ,…., ϑ - 1, ϑ – 2, ϑ 36.22

Número cuánticos en coordenadas esféricas

Es decir, n puede ser cualquier entero positivo; ϑ puede ser 0 ó cualquier entero positivo hasta n-1; y $m_ϑ$ puede tener dos ϑ+1 que van de –ϑ a +ϑ por saltos de una unidad. El número n se denomina número cuántico principal. Está asociado a la dependencia de la función de onda con la distancia r y, por lo tanto, con la probabilidad de localizar el electrón a diferentes distancias del núcleo. Los numero cuánticos ϑ y mϑ están asociadas al momento angular del electrón y a la dependencia angular de la función de onda del electrón. El número cuántico ϑ se denomina número cuántico orbital el modulo L del momento angular orbital **L** está relacionado con ϑ mediante

$$L = \sqrt{\vartheta(\vartheta + 1)}\hbar \qquad 36.23$$

El número cuántico mϑ se denominado número cuántico magnético. Está relacionado con la componente del momento angular en alguna dirección. En el caso de un átomo aislado, todas las direcciones son equivalentes, pero cuando se sitúa en el átomo en un campo magnético, la dirección del campo magnético se distingue de las otras. Por convenio se elige que la dirección del campo magnético sea la dirección z en este caso, la componente z del momento en lugar del electrón viene dada por la condición cuántica:

$$L_z = m\vartheta\ \hbar \qquad 36.24$$

Ésta condición cuántica surge de la condición de contorno respecto a la coordenada azimutal Φ, según la cual la probabilidad de localizar un electrón bajo un ángulo de Φ_1 debe ser la misma que la correspondiente al Angulo $\Phi_2 = \Phi_1 + 2\pi$, pues estos dos valores de Φ representan el mismo punto del espacio. Si medimos el momento angular del electrón en unidades de ħ, resulta que el modulo del momento angular esta cuantizadas según el valor $\sqrt{\vartheta(\vartheta + 1)}$ unidades, y que su componente a lo largo de cualquier dirección puede valer solo

$2\vartheta+1$ numero enteros que van de $-\vartheta$ a $+\vartheta$. La figura 36.6 muestra el diagrama de un modelo vectorial que ilustra las orientaciones posibles del vector momento angular para $\vartheta=2$. Obsérvese que solo son permitidos valores específicos de θ; es decir, las direcciones en el espacio están cuantizadas.

Ejemplo 36.3 Direcciones del momento angular

Si el momento angular está caracterizado por el número cuántico $\vartheta = 2$, ¿Cuáles son los valores posibles de Lz y cuál es el Angulo posible más pequeño entre **L** y el semieje z positivo?

PLANTEAMIENTO Las orientaciones posibles de **L** y del eje z se indican en la figura 36.6. La dirección positiva del eje z es paralela a la del campo magnético externo en las proximidades del átomo.

SOLUCIÓN

1.- Expresar los valores posibles Lz: $Lz = m\vartheta\,\hbar \quad donde \quad m\vartheta = -2, -1, 0, 1, 2$

2.- Expresar el ángulo θ que forman **L** y el eje z en función de L y Lz $\cos\theta = \frac{Lz}{L} = \frac{m\vartheta\hbar}{\sqrt{\vartheta(\vartheta+1)\hbar}} = \frac{m\vartheta}{\sqrt{\vartheta(\vartheta+1)}}$

3.- El ángulo más pequeño se da cuando m ϑ= ϑ=2: $\cos\theta_{min} = \frac{2}{\sqrt{2(2+1)}} = \frac{2}{\sqrt{6}} = 0.816$

$\theta_{min} = 35.3^{\circ}$

COMPROBACIÓN El ángulo de la figura 36.6b aparenta un valor de entre 30 y 40 grados, con lo que el resultado de 35.5 grados del paso 3 es plausible.

OBSERVACIÓN Resulta curioso que, como se observa en el resultado, el vector momento angular no puede ser paralelo al eje z.

PROBLEMA PRÁCTICO 36.2 Un átomo está situado en una región en la que hay un campo magnético. Un electrón atómico tiene un momento angular caracterizado por el número cuántico $\vartheta=4$ ¿Cuáles son los valores posibles de $m\vartheta$ para éste electrón?

36.4 TEORÍA CUÁNTICA DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Podemos considerar el átomo más simple, el átomo de hidrógeno, como un núcleo en reposo, un protón, que posee una sola partícula, un electrón, moviéndose con energía cinética $p^2/2m$ y energía potencial U(r) debida a la atracción electrostática entre electrón y protón:

$$U(r) = -\frac{kZe^2}{r} \qquad 36.25$$

Para ésta energía potencial, la ecuación de Schrödinger puede resolverse con exactitud. En el estado de energía más bajo o estado fundamental, el número cuántico principal n tiene valor 1, ϑ es 0 y $m\vartheta$ es 0.

NIVELES ENERGÉTICOS

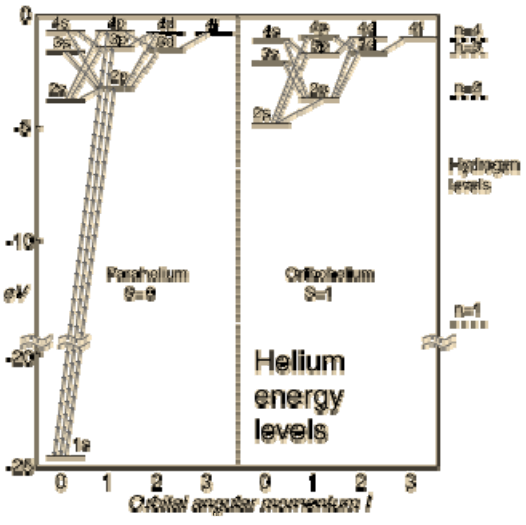
Las energías permitidas del átomo de hidrógeno que resultan de la solución de la ecuación de Schrödinger son

$$E_n = -Z^2 \frac{E0}{n^2} \quad n = 1, 2, 3,..... \qquad 36.26$$

Niveles energéticos del hidrógeno

Donde

$$E_0 = \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \qquad 36.27$$



Estas energías son las mismas que resultan del modelo de Bohr. Obsérvese que la energía En es negativa, indicando que el electrón está ligado al núcleo (de aquí el término estado ligado), y que la energía depende sólo del número cuántico principal n. El hecho de que la energía no dependa del número cuántico orbital ϑ es una peculiaridad de la fuerza inversa al cuadro de la distancia se cumple sólo para un potencial inversamente proporcional a r, tal como indica la ecuación 36.25. Para átomos más complicados contienen varios electrones, las interacciones de éstos dan lugar a que la energía dependa de ϑ. En general. Cuanto más bajo es el valor de ϑ, menor es la energía para estos átomos. Como normalmente no hay dirección espacial preferente, la energía de cualquier átomo no depende habitualmente del número cuántico magnético $m\vartheta$, el cual está relacionado con la

componente z del momento angular. Sin embargo, la energía depende de mϑ si el átomo se encuentra en un campo magnético.

En la figura 36.7, se muestra un diagrama de niveles energéticos para el hidrógeno. Éste diagrama es semejante al de la figura 36.4, exceptuando que los estados Gual valor de n, pero distintos valores de ϑ se muestran por separado. Éstos estados (llamados términos) se especifican con el valor de n junto a una letra código: s para ϑ = 0, p para ϑ = 1, d para ϑ = 2 y f para ϑ = 3. (Las letras minúsculas s, p, d, f, etc., se utilizan para identificarle momento angular multielectrónico completo. En el caso del hidrógeno, mayúsculas y minúsculas son igualmente válidas.) Cuando un átomo experimenta una transición de un estado energético a otro, se emite o absorbe radiación electromagnética en forma de un fotón. Estas transiciones dan lugar a líneas espectrales que son características del átomo. Las transiciones obedecen las **reglas de selección**:

FIGURA 36.7 Diagrama de niveles de energéticos del helio. Las líneas diagonales corresponden a transiciones que implican la emisión o absorción de radiación y obedecen la regla de selección Δ ϑ = -1. Los estados con el mismo valor n, pero con valores distintos de ϑ, poseen la misma energía $-E0/n^2$, siendo E0 = 13.6 eV como el modelo de Bohr.

$$\Delta m_\vartheta = -1,\ 0,\ 6 + 1$$
$$\Delta\vartheta = -1\ 6 + 1 \qquad 36.28$$

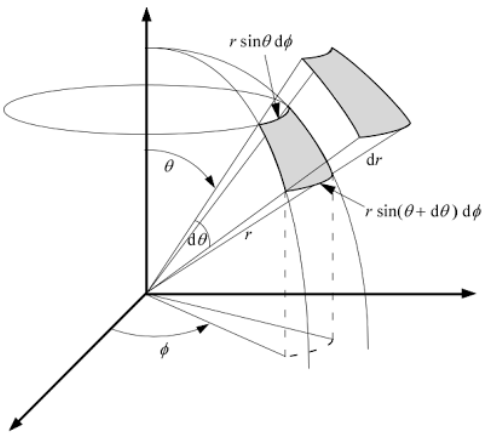
Éstas reglas de selección están relacionadas con la conservación del momento angular y con la existencia de un momento angular intrínseco con el fotón que tiene una componente máxima a lo largo de cualquier eje igual a 1ħ. Las longitudes de onda de las líneas espectrales emitidas por el hidrógeno (y por otros átomos) están relacionados con los niveles energéticos por

$$h\,f = \frac{hc}{\lambda} = Ei - Ef \qquad 36.29$$

donde Ei y Ef son las energías de los estados inicial y final.

FUNCIONES DE ONDA Y DENSIDAD DE PROBABILIDAD

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas están caracterizadas por lo número cuánticos n, ϑ y mϑ, y se expresan en la forma $\psi_{n\vartheta m\vartheta}$. Para cualquier valor de n, existen n valores posibles de ϑ (ϑ=0, 1, …, n - 1) y para cada valor de ϑ hay 2ϑ + 1 valores posibles de mϑ. Para el hidrógeno, la energía depende sólo de n y, por lo tanto, existen generalmente múltiples funciones de onda distintas que corresponden a la misma energía (excepto en el nivel energía mínima, para el cual n = 1, y, por lo tanto, ϑ y mϑ deben ser 0). En consecuencia, estos niveles son degenerados



(véase la sección 35.5). Los orígenes de esta degeneración son la dependencia 1/r de la energía potencial y el hecho de que, en ausencia de cualquier campo externo, no existe dirección preferente en el espacio.

El estado fundamental En el estado de energía mínima o estado fundamental del hidrógeno, el número cuántico principal n posee el valor de 1, ϑ, es 0 y mϑ es 0. La energía es -36.6 eV y el momento angular es cero. Obsérvese que en este difiere del modelo del Bohr, el cual el momento angular correspondiente al estado fundamental era ħ, y no cero. La función para el estado fundamental es

FIGURA 38.8 Elemento de volumen en coordenadas esféricas.

$$\psi_{100} = C_{100} e^{-Zr-a0}$$

Donde 36.30

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0.0528\ nm$$

es el primer radio de Bohr y C_{100} es una constante que se determina por normalización. En tres dimensiones, la condición de normalización es

$$\int |\psi^2|\ dV = 1$$

donde dV es un elemento de volumen y la integración se extiende a todo el espacio. En coordenadas esféricas, el elemento de volumen es (figura 36.8)

$$dV = (r\ sen\theta\ d\Phi)'(r\ d\theta)dr = r^2 sen\theta\ d\theta\ d\Phi\ dr$$

Para extender la integral a todo el espacio, integraremos Φ desde Φ= 0a Φ= 2π, θ= 0 a θ= π, y r= 0 a r= ∞. La condición de normalización es, por lo tanto,

$$\int |\psi^2|\ dV = \int_0^{\infty} [\int_0^{\pi} \left(\int_0^{2\pi} |\psi^2|\ r^2\ sen\theta\ d\Phi \right) d\theta\ ] dr =$$
$$= \int_0^{\infty} \left[\int_0^{\pi} \left(\int_0^{2\pi} C_{100} e^{-Zr-a0}\ r^2\ sen\theta\ d\Phi \right) d\theta \right] dr = 1$$

Cuando $\psi 100$ no depende de θ ni de Φ, la integral triple puede expresarse como producto de tres integrales, de modo que

$$\int |\psi^2|\ dV = (\int_0^{2\pi} d\theta)\ (\int_0^{\pi} sen\theta\ d\theta\ ) \left(\int_0^{\infty} C_{100} e^{-Zr-a0}\ r^2\ \ dr \right)$$

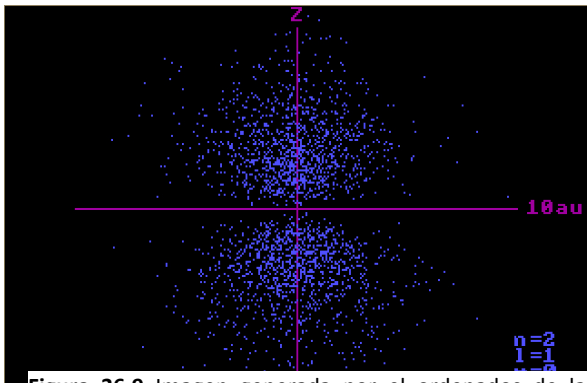


Figura 36.9 Imagen generada por el ordenados de la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ para el estado fundamental del hidrogeno. L expresión $-e|\psi|^2$ puede considerarse como la densidad de carga electrónica en el átomo. La densidad es esféricamente simétrica, máxima en el origen y decrece exponencialmente con r.

$$= 2\pi \,.\, 2 \,.\, C^2 100 \,(\int_0^\infty e^{-\frac{2Zr}{a0}}\, r^2 \; dr)$$

La última integral es del tipo $\int_0^\infty x^n \, e'^{ax} \, dx$, siendo n un entero positivo y a>0. Integrando sucesivamente por partes, se llega a

$$\int_0^\infty x^n \, e'^{ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

De tal manera que

$$\int_0^\infty r^2 \, e^{-2Zr/a0} \, dr = \frac{a^3}{4Z^3}$$

Por lo tanto,

$$4\pi C_{100}^2 (\frac{a_0^3}{4Z^3}) = 1$$

y

$$C_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \, (\frac{Z}{a_0})^{3/2} \, e^{-Zr/a0}$$

La función de onda del estado fundamental normalizada es, por consiguiente.

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \, (\frac{Z}{a_0})^{3/2} \, e^{-Zr/a0}$$

La probabilidad de localizar el electrón en un volumen dV es $|\psi|^2$ viene ilustrada en la figura 36.9. Obsérvese que esta densidad es esféricamente simétrica es decir, depende sólo de r, y no de θ o Φ. La densidad de probabilidad es máxima en el origen.

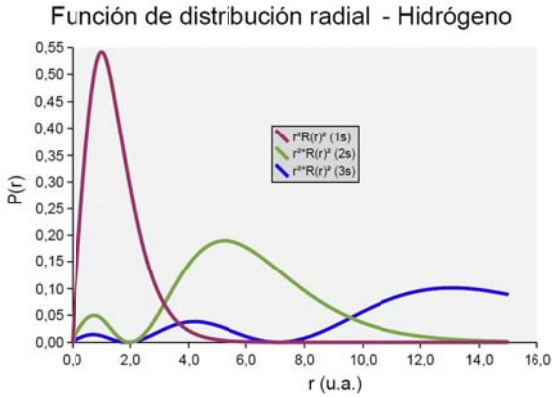


FIGURA 36.10 Densidad de probabi9lidad radial P(r) en función de r/a0 para el estado fundamental del átomo de hidrogeno. P(r) es proporcional a $r^2|\psi|^2$. El valor re r para cual P(r) es máximo es la distancia más probable r = a0 .

Normalmente, estamos más interesados en la probabilidad de localizar un electrón a cierta distancia radial r comprendida entre r y r+ dr. Esta probabilidad radial P(r) dr es el producto de la densidad de probabilidad $|\psi^2|$ por el volumen de la corteza esférica de espesor dr: dV = 4π dr. La probabilidad de localizar el electrón en el intervalo de radio entre r y r + dr es, por lo tanto, P(r) dr = $|\psi|^2$ 4πr² dr, y la **densidad de probabilidad radial** es

$P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$ 36.33

DENSIDAD DE PROBABILIDAD RADIAL

Para el átomo de hidrógeno en el estado fundamental, la densidad de probabilidad radial es

$P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 = 4\pi C_{100} e^{-Zr-a0} = 4 (\frac{Z}{a0})^3 r^2 e^{-Zr/a0}$ 36.34

La figura 36.10 muestra la densidad de probabilidad radial P(r) en función de r. El valor máximo de P(r) se da para r= a0 / Z, que para Z=1 es el primer radio de Bohr. En contraste con el modelo de Bohr, en el cual el electrón se encuentra en una órbita bien definida, r= a0, resulta que es posible que el electrón se encuentre a cualquier distancia del núcleo. Sin embargo, la distancia más probable es a0 (suponiendo Z= 1), y la probabilidad de encontrar el electrón a una distancia muy diferente de ésta es muy pequeña. Con frecuencia resulta útil imaginar el electrón de un átomo como una nube cargada de densidad $\rho = -e|\psi^2|$, pero sin olvidar que cuando interacciona con la materia, el electrón se observa siempre como una carga puntual.

Ejemplo 36.4 Probabilidad de encontrar el electrón en una corteza esférica delgada

Hacer una estimación de la probabilidad de localizar el electrón en una corteza esférica delgada de radio inferior r y radio exterior r + Δr, con Δr= 0.06ª0 en (a) r=a0 y (b) r= 2ª0

PLANTEAMIENTO Como el intervalo Δr es tan pequeño comparado con r, la variación en la densidad de la probabilidad radial P(r) puede despreciarse. La probabilidad de encontrar el electrón en un pequeño intervalo Δr es, por lo tanto, P(r) Δr.

SOLUCION

1. Utilizar las ecuaciones 36.34 con Z=1 y r =a_0

$$P(r)\Delta r = \left[4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 e^{-2r/a_0}\right]\Delta r$$
$$= \left[4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 a_0^2 e^{-2}\right](0{,}06a_0) = 0{,}0325$$

2. Utilizar la ecuación 36.34 con Z=1 y r =2 a_0

$$P(r)\Delta r = \left[4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 e^{-2r/a_0}\right]\Delta r$$
$$= \left[4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 4a_0^2 e^{-4}\right](0{,}06a_0) = 0{,}0176$$

COMPROBACION La probabilidad de encontrar el electrón entre r = a_0 y r = a_0+0,06a_0 es mayor que la probabilidad de encontrar un electrón entre r = 2a_0 y r = 2a_0+0,06a_0 como era de esperar.

OBSERVACION El volumen de una corteza esférica de radio interior 2a_0 y radio exterior 2a_0+0,06a_0 es unas cuantas veces mayor que el volumen de una corteza esférica de radio interior a_0 y radio exterior a_0+0,06a_0. A pesar de ello, hay una probabilidad cercana al 3% de localizar el electrón en este intervalo en r = a_0, mientras que la probabilidad es algo menor del 2% para el mismo intervalo en r = 2a_0.

El primer estado excitado En el primer estado excitado del átomo de hidrógeno, n =2 y ℓ puede ser 0 ó 1. Para ℓ = 0, m_e = 0, y de Nuevo tenemos una función de onda esféricamente simétrica, que ahora viene expresada por

$$\psi_{200} = C_{200}\left(2 - \frac{Z_r}{a_0}\right)e^{-Z_r/2a_0}$$

Para ℓ = 0, m_e puede ser +1, 0, -1. Las funciones de onda correspondientes son

$$\psi_{210} = C_{210}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/(2a_0)}\cos\theta \qquad 36\text{-}36$$

$$\psi_{21\pm1} = C_{211}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/(2a_0)}\sin\theta\, e^{\pm i\phi} \qquad 36\text{-}37$$

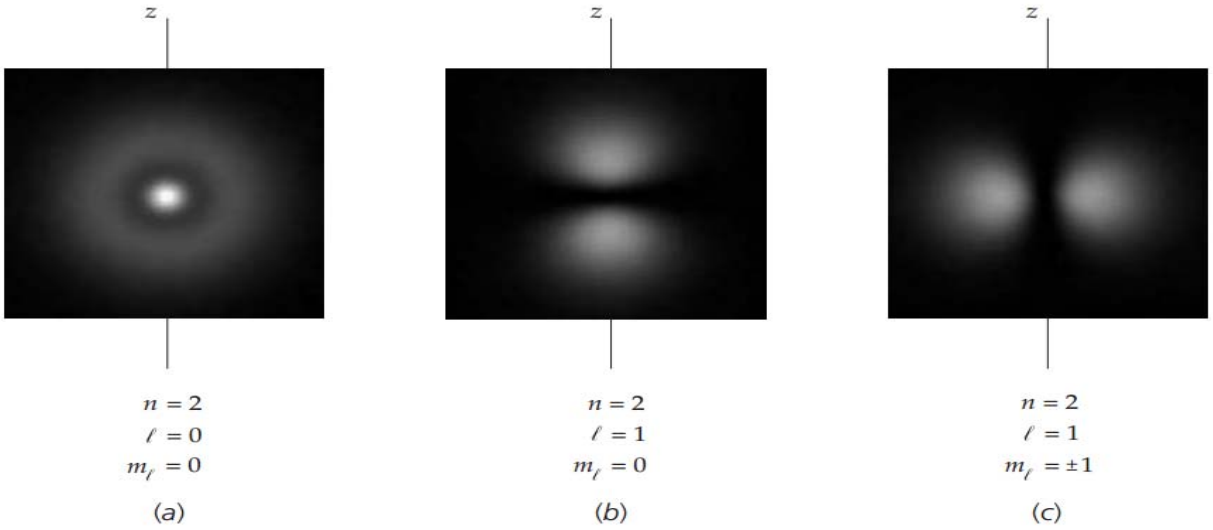
Donde C_{200}, C_{210} y C_{211} son constantes de normalización. Las densidades de probabilidad vienen dadas por

$$\psi_{200}^2 = C_{200}^2\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/a_0} \qquad 36\text{-}38$$

$$\psi_{210}^2 = C_{210}^2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/a_0}\cos^2\theta \qquad 36\text{-}39$$

$$|\psi_{21\pm1}|^2 = C_{211}^2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/a_0}\sin^2\theta \qquad 36\text{-}40$$

Las funciones de onda y las densidades de probabilidad para $\ell \neq 0$, no tiene simetría esférica, sino que dependen del ángulo ϕ. La figura 36.11 muestra la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ para $n=2$, $\ell = 0$, $m_e = 0$ (figura 36.11*a*); para $n=2$, $\ell = 1$, $m_e = 0$(figura 36.11*b*); y para $n=2$, $\ell = 1$, $m_e = \pm 1$ (figura 36.11*c*). Una característica importante de estos gráficos es que la nube electrónica es esféricamente simétrica para $\ell = 0$ y no esféricamente simétrica (solo tiene simetría cilíndrica) para $\ell = 0$. Estas distribuciones angulares de la densidad de carga eléctrica dependen solo de los valores de ℓ y m_e y no de la parte radial de la función de onda. En la química del enlace molecular, desempeñan un papel importante las distribuciones de carga semejantes a estas, correspondientes a los electrones de valencia de átomos más complicados. (Los electrones en la capa más externa reciben el nombre de



electrones de valencia.)

Figura 36.11 imagen generada por ordenador de las densidades de probabilidad $|\psi|^2$ para el electrón en los tres estados $n = 2$ del hidrogeno. Las tres imágenes tienen simetría de revolución alrededor del eje z. (*a*) Para $\ell = 0$, $|\psi|^2$ es esféricamente simétrica. (*b*) Para $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$, $|\psi|^2$ es proporcional a $\cos^2 \theta$. (*c*) Para $\ell=1$ y $m_\ell = +1$ ó -1, $|\psi|^2$ es proporcional a $\text{sen}^2 \theta$.

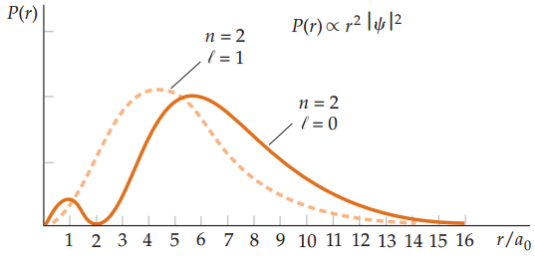


Figura 36.12 Densidad de probabilidad radial $P(r)$ en función de r/a_0 para los estados n=2 del hidrogeno. Para ℓ=1, $P(r)$ es máximo en el valor de Bohr $r = 2^2 a_0$. Para ℓ=0 hay un máximo cerca de este valor y un submáximo cerca del origen.

La figura 36.12 muestra la probabilidad de localizar el electrón a una distancia r para $n = 2$ cuando $\ell = 1$ y cuando $\ell = 0$. Puede verse que la distribución de probabilidad depende de ℓ así como de n.

Para $n = 1$, vimos que la distancia más probable entre el electrón y el núcleo es a_0, el primer radio de Bohr, mientras que para $n = 2$, $\ell = 1$, es $4a_0$. Estos son los radios orbitales para la primera y segunda órbita de Bohr (ecuación 36.11). Para $n = 3$ (y $\ell = 2$), la distancia mas probable entre el electrón y el núcleo es $9a_0$, el radio de la tercera órbita de Bohr.

36.5 Efecto espín-órbita y estructura fina

El momento magnético orbital de un electrón atómico puede deducirse semiclásicamente aunque su origen sea mecánico-cuántico. Considérese una partícula de masa m y carga q moviéndose con velocidad v en una circunferencia de radio r. el modulo del momento angular de la partícula es $L = mvr$ y su momento magnético es el producto de la corriente por el área del circulo $\mu = IA = I\pi r^2$. Si la carga tarda un tiempo T en dar una vuelta, la corriente (carga que pasa por un punto por unidad de tiempo) es q/T. como el periodo T es la distancia $2\pi r$ dividida por la velocidad v, la corriente es $I=q/T=qr/(2\pi r)$. El momento magnético es entonces

$$\mu = IA = \frac{qv}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{1}{2}qvr = \frac{q}{2m}L$$

donde hemos sustituido vr por L/m. si la carga q es positiva, el momento angular y el momento magnético apuntan en la misma dirección. Por lo tanto, podemos escribir

$$\vec{\boldsymbol{\mu}} = \frac{q}{2m}\vec{\boldsymbol{L}} \qquad 36\text{-}41$$

La ecuación 36.42 es la relación clásica general entre el momento magnético y el momento angular. También es válida en la teoría cuántica del átomo para el momento angular orbital, pero no para el momento angular intrínseco espín del electrón. Para el espín electrónico, el momento magnético es el doble de lo que predice la ecuación 36.42. El factor 2 adicional es un resultado de la teoría cuántica que no tiene análogo en la mecánica clásica.
El cuanto o quantum de momento angular es $\hbar$, así que expresamos el momento magnético en términos de $\mathbf{L}/\hbar$:

$$\vec{\boldsymbol{\mu}} = \frac{q\hbar}{2m}\frac{\vec{\boldsymbol{L}}}{\hbar}$$

Para un electrón, $m=m_e$ y $q=-e$, de modo que el momento magnético del electrón debido a su movimiento orbital es

$$\vec{\boldsymbol{\mu}}_\ell = -\frac{e\hbar}{2m_e}\frac{\vec{\boldsymbol{L}}}{\hbar} = -\mu_B\frac{\vec{\boldsymbol{L}}}{\hbar}$$

donde $\mu_B = e\hbar/(2m_e) = 5{,}79 \times 10^{-5}$ eV/T es la unidad cuántica del momento magnético llamada magnetón de Bohr. El momento magnético del electrón debido a su momento angular intrínseco de espín **S** es

$$\vec{\boldsymbol{\mu}}_S = -2\frac{e\hbar}{2m_e}\frac{\vec{\boldsymbol{S}}}{\hbar} = -2\mu_B\frac{\vec{\boldsymbol{S}}}{\hbar}$$

En general, un electrón en un átomo tiene momento angular orbital, caracterizado por el numero cuántico ℓ y momento angular de espín, caracterizado por el numero cuántico s. Ejemplos de sistemas clásicos análogos que poseen dos tipos de momento angular son la Tierra, que gira alrededor de su eje de rotación además de girar alrededor del Sol, y el giróscopo, que tiene un momento angular de precesión además de su espín. El momento angular total **J** es la suma del momento angular orbital **L** y el momento angular del espín **S**:

$$\mathbf{J=L+S}$$

Clásicamente **J** es una magnitud importante porque el momento de la fuerza resultante aplicada sobre un sistema es igual a la variación con el tiempo del momento angular total, y en el caso de fuerzas centrales, el momento angular total se conserva. Para un sistema clásico, no hay restricción alguna para la dirección de **J**, y el modulo del momento angular total **J** puede tener cualquier valor comprendido entre $J_{máx}=L+S$ y $J_{mín} = |L+S|$. Sin embargo, en mecánica cuántica, las direcciones de L y S están restringidas y los módulos L y S están cuantizados. Además, al igual que L y S, la dirección del momento angular total J está restringida y su módulo J cuantizado. Para un electrón con momento angular orbital caracterizado por el numero cuántico ℓ y espín s = ½, el modulo del momento angular total J es igual a $\sqrt{j(j+1)}\,\hbar$, en donde el número cuántico j puede ser

$$j = \pm\frac{1}{2}, \qquad si\ \ell = 0$$

o de otra forma,

$$j = \ell + \tfrac{1}{2} \ \ o \ \ j = \ell - \tfrac{1}{2}\ ,\ si\ \ell > 0 \qquad (36.44)$$

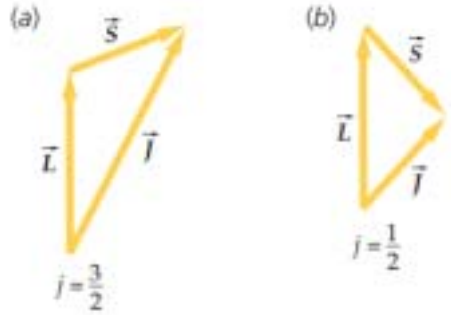


Figura 36.13 Diagramas vectoriales que ilustran la adición de los momentos angulares orbital y de espín para el caso ℓ=1 y s=1/2. Existen dos valores posibles del número cuántico para el momento angular total: $j=\ell$ y s=3/2 y $j=\ell$ y s=1/2

La figura 36.13 es un modelo vectorial que ilustra las dos combinaciones $j=\frac{3}{2}$ y $j=\frac{1}{2}$ para el caso de ℓ = 1. Las longitudes de los vectores son proporcionales a $\sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar$, $\sqrt{s(s+1)}\,\hbar$ y $\sqrt{j(j+1)}\,\hbar$. El espín y el momento angular orbital se dice que son *paralelos* cuando $j = \ell + s$ y *antiparalelos* cuando $j = \ell - s$.

Los estados atómicos con iguales valores de n y ℓ, pero diferentes valores de j poseen energías ligeramente diferentes debido a la interacción del espín del electrón con su movimiento orbital, Este efecto se denomina **efecto espín–órbita.** El desdoblamiento resultante de las líneas espectrales se denomina **desdoblamiento de estructura fina.**

En la notación $n\ell_j$, el estado fundamental del átomo de hidrogeno se expresa en la forma $1s_{½}$, en donde el 1 indica que n = 1, la s indica que ℓ = 0 y el $\frac{1}{2}$ indica que $j = \frac{1}{2}$. Los estados n = 2 pueden tener ℓ = 0 ó ℓ = 1 y estado ℓ = 1 puede tener $j = \frac{3}{2}$ ó $j = \frac{1}{2}$. Estos estados se expresan por $2s_{½}$, $2p_{3/2}$ y $2p_{½}$. Debido al efecto espín-órbita, los estados $2p_{3/2}$ y

$2p_{½}$ tienen energías ligeramente distintas que resultan del desdoblamiento de estructura fina de las transiciones $2p_{3/2} \rightarrow 2s_{½}$ y $2p_{½} \rightarrow 2s_{½}$.

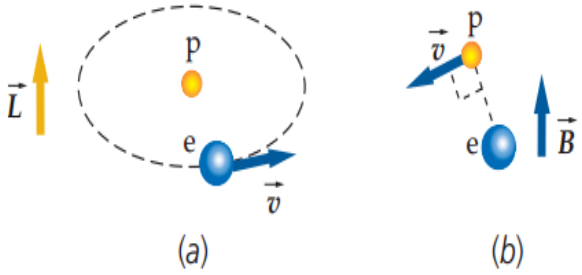


Figura 36.14 (*a*) Un electrón se mueve alrededor de un protón en una órbita circular en el plano horizontal con un momento angular **L** dirigido hacia arriba. (*b*) En un sistema de referencia inercial en el que no existe, en la posición del electrón, un campo magnético **B** debido al protón que también está dirigido hacia arriba. Cuando el espín electrónico **S** es paralelo **L**, el momento magnético **μ**s es antiparalelo a **L** y **B**, de modo que la energía espín-órbita pasa por su valor más grande.

Podemos entender el efecto espín-órbita cualitativamente mediante una imagen simple del modelo de Bohr como se indica en la figura 36.14. En esta imagen al electrón se mueve en una órbita circular alrededor de un protón fijo. En (*a*) el momento angular orbital **L** está dirigido hacia arriba. En un sistema de referencia inercial en el que el electrón esta momentáneamente en reposo (figura 36.14*b*), el protón se mueve manteniendo ángulos rectos respecto a la línea que conecta el protón y el electrón. El protón en movimiento produce un campo magnético **B** en la posición del electrón. El sentido de **B** es hacia arriba y paralelo a **L.** La energía del electrón depende de su espín debido al momento magnético asociado $\boldsymbol{\mu}_s$. la energía es la más baja cuando $\boldsymbol{\mu}_s$ es paralelo a **B** y más alta cuando es antiparalelo. Esta energía viene dada por (ecuación 36.16)

$$U = -\vec{\boldsymbol{\mu}}_s \cdot \vec{\boldsymbol{B}} = -\mu_{s_z} B \approx -\mu_B B \qquad 36\text{-}44$$

Como $\boldsymbol{\mu}_s$ tiene el sentido opuesto a su espín (porque el electrón tiene una carga negativa), la energía es más baja cuando el espín **S** es antiparelelo a **B** y, por lo tanto, a **L**. la energía del estado $2p_{½}$ en el hidrogeno, en el cual **L** y **S** son antiparalelos (figura 36.15) es, por lo tanto, menor que la del estado $2p_{3/2}$, en la cual **L** y **S** son paralelos.

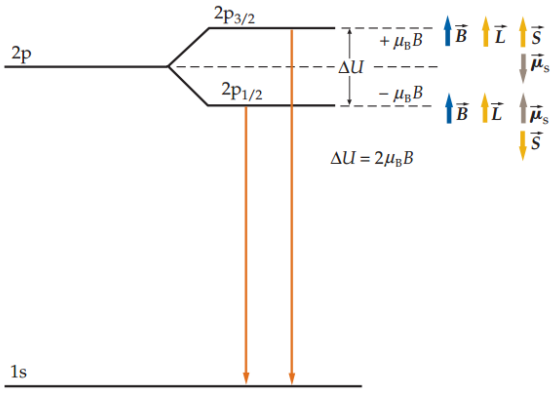


Figura 36.15 Diagrama de niveles energéticos de estructura fina. A la izquierda se muestran los niveles en ausencia de un campo magnético. A la derecha se muestra el efecto de un campo magnético. Debido a la interaccione espín-órbita, el campo magnético divide el nivel 2p en dos niveles energéticos, con el nivel j=3/2 de energía ligeramente mayor que el j=1/2. La línea espectral debida a la transición 2p → 1s está, por lo tanto, dividida en dos líneas de longitudes de onda ligeramente distintas.

EJEMPLO 36.5 Medidas de B por desdoblamiento de la estructura fina

Como una consecuencia del desdoblamiento de estructura fina, las energías de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ en el hidrogeno difieren en $4{,}5 \times 10^{-5}$ eV. Si el electrón 2p "ve" un campo magnético interno de modulo B, el desdoblamiento de energía espín-órbita será del orden de $\Delta E = 2\mu_B B$, en donde μ_B es el magnetón de Bohr. Con estos datos, estimar el campo magnético que actúa sobre el electrón 2p del hidrogeno.

1. Expresar el desdoblamiento energético de espín-órbita en función del momento magnético:

$$\Delta E = 2\mu_B B = 4{,}5 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

2. Despejar el campo magnético *B:*

$$B = \frac{4{,}5 \times 10^{-5} \text{ eV}}{2\mu_B} = \frac{4{,}5 \times 10^{-5} \text{ eV}}{2(5{,}79 \times 10^{-5} \text{ eV/T})}$$

$$= 0{,}389 \text{ T}$$

36.6 La tabla periódica

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse exactamente para los átomos que poseen más de un electrón. No obstante, existen métodos de aproximación de gran potencia que permiten determinar los niveles energéticos de los átomos y las funciones de onda de los electrones con un alto grado de exactitud. En una primera aproximación, se supone que los electrones Z de un átomo no interactúan entre sí. Se resuelve entonces la ecuación de Schrödinger y las funciones de onda resultantes se utilizan para calcular la interacción de los electrones, la cual se utiliza a su vez [ara obtener una aproximación mejor de las funciones de onda. Como el espín de un electrón puede tener dos componentes posibles a lo largo de un eje, se introduce un número cuántico adicional m_s con dos valores posibles +½ ó -½. El estado de cada electrón viene así descrito por los cuatro números cuánticos *n, ℓ, m_ℓ y m_s.* la energía del electrón se determina fundamentalmente por el numero cuántico principal *n* (el cual está relacionado con la dependencia radial de la función de onda) y por el numero cuántico del momento angular orbital ℓ. En general, cuanto más bajo es el valor de *n,* menor es la energía; y dado un valor *n,* cuanto más bajo es ℓ, menor es otra vez la energía. La dependencia de la energía con ℓ es debida a la interacción de los electrones del átomo entre sí. Naturalmente, como en el hidrogeno hay un solo electrón, la energía es independiente de ℓ. La especificación de *n* y ℓ para cada electrón en un átomo se denomina **configuración electrónica**. Por costumbre, ℓ se especifica de acuerdo con el mismo código utilizado para designar los estados del átomo de hidrogeno en lugar de usar su valor numérico. El código es:

Valor de ℓ	s	p	d	f	g	h
	0	1	2	3	4	5

A veces nos referimos a los distintos valores de *n* como a distintas capas electrónicas, que se identifican por otro código de letras: *n* = 1 denota la capa *K; n* = 2, la capa L; y así sucesivamente.

La configuración electrónica de los átomos se rige por el principio de exclusión de Pauli, según el cual dos electrones no pueden tener la misma serie de valores para los para los números cuánticos, n, ℓ, m_ℓ y m_s. mediante el principio de exclusión y las restricciones de los numero cuánticos expuestos en las secciones previas (n es el numero entero y positivo, ℓ es un entero que varía de 0 a n-1, m_ℓ puede tener $2\ell + 1$ valores de $-\ell$ a $+\ell$ por saltos de una unidad y m_s puede valer +½ ó -½. Este electrón se designa por 1s. El 1 significa que n = 1 y la s indica que $\ell = 0$.

Como en la formación de los átomos más pesados van agregándose nuevos electrones, estos se disponen en aquellos estados que poseen la energía total más baja compatible con el principio de exclusión de Pauli.

Helio (Z = 2)

El siguiente elemento después del hidrogeno es el helio (Z = 2), que tiene dos electrones. En el estado fundamental, ambos electrones se encuentran en la capa K con n = 1, ℓ=0 y m_ℓ = 0; para un electrón m_s=+½ y para el otro m_s = -½. Esta configuración es de energía menor que cualquier otra configuración de dos electrones. El espín resultante de los dos electrones es cero. Como el momento angular orbital es también cero, el momento angular total es cero. La configuración electrónica del helio se escribe $1s^2$. El 1 significa que n = 1, la s significa que $\ell = 0$ y el superíndice 2 significa que hay dos electrones en ese estado. Como ℓ puede ser solo 0 para n = 1, estos dos electrones completan la capa K (n = 1). La energía requerida para extraer el electrón más débilmente ligado en el estado fundamental de un átomo se llama energía de ionización. Esta energía es la energía de enlace del último electrón situado en el átomo. Para el helio, la energía de ionización es 24,6 eV, que es un valor relativamente grande. El helio es, por lo tanto, básicamente inerte.

EJEMPLO 36.6 energía de interacción electrónica en el helio

(a) Utilizar la energía de ionización medida para calcular la energía de interacción de los dos electrones en el estado fundamental del átomo de helio. (*b*) utilizar el resultado obtenido para estimar la separación media de los dos electrones.

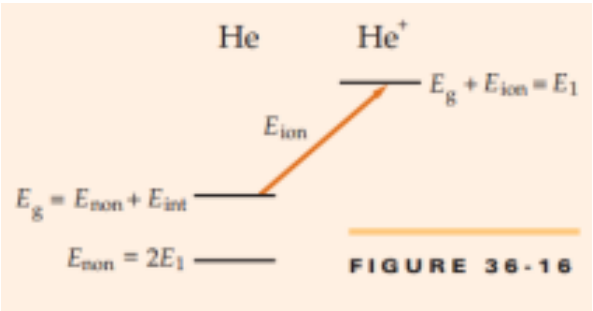


FIGURE 36-16

Planteamiento del problema La energía de un electrón en el estado fundamental del helio es E_1 (negativa) dada por la ecuación 36.27 con n = 1 y Z = 2. Si los electrones no interaccionasen, la energía del segundo electrón también seria E_1, la misma que la del primer electrón. Por lo tanto, para un átomo en el que los electrones no interaccionasen, la energía de ionización seria $|E_1|$ y la energía del estado fundamental seria $E_{no} = 2E_1$. Esta viene representada por el nivel más bajo de la figura 36.16. Debido a la energía de interacción, la energía del estado fundamental es mayor que $2E_1$ como se representa en la figura por el nivel superior E_{fun}. Si a este valor le sumamos la energía de ionización del helio, E_{ion} = 24,6 eV. Obtenemos helio ionizado, He^+, que solo tiene un electrón y por lo tanto la energía E_1.

(a) 1. La energía de interacción mas la energía de dos electrones no interactivos es igual a la energía del estado fundamental del helio:

$$E_{int} + E_{no} = E_{fun}$$

2. Despejar E_{int} y sustituir $E_{\text{no}} = 2E_1$:

$$E_{int} = E_{fun} - E_{no} = E_{fun} - 2E_1$$

3. utilizar la ecuación 36.27 para calcular la energía E_1 de un electrón en el estado fundamental:

$$E_1 = -Z^2 \frac{E_0}{n^2}$$

así que

$$E_1 = -(2)^2 \frac{13{,}6\ eV}{1^2} = -54{,}4\ \text{eV}$$

4. aplicar este valor para E_1:

$$E_{int} = E_{fun} - 2E_1 = E_{fun} - 2(-54{,}4\ eV) = E_{fun} + 108{,}8\ \text{eV}$$

5. la energía del estado fundamental del He, E_{f}, más la energía de ionización es igual a la energía del He^+, es decir, E_1:

$$E_{fun} + E_{ion} = E_1 = -54{,}4\ \text{eV}$$

6. sustituir $E_{\text{ion}} = 24{,}6$ eV para calcular E_{f}:

$$E_{fun} = -54{,}4\ eV - E_{ion} = -54{,}4\ eV - 24{,}6\ eV = -79\ eV$$

7. Sustituir este resultado de E_{f} para obtener E_{int}:

$$E_{int} = E_{fun} + 108{,}8\ eV = -79\ eV + 108{,}8\ eV = 29{,}8\ \text{eV}$$

(b) 1. La energía de interacción de dos electrones separados una distancia r_s es la energía potencial:

$$U = +\frac{ke^2}{r_s}$$

2. Hacer U igual a 29,8 eV y despejar r_s. Es conveniente expresar r_s en función a_0, el radio de la primera órbita de Bohr del hidrogeno y utilizar la ecuación 36.16:

$$r_s = \frac{ke^2}{U} = \frac{ke^2 a_0}{a_0 U} = 2\frac{ke^2 a_0}{2a_0 U} = 2\frac{E_0}{U}a_0$$
$$= 2\frac{13{,}6\ eV}{29{,}8\ eV}a_0 = 0{,}913a_0$$

COMPROBACIÓN Esta separación es aproximadamente igual al diámetro d_1 de la primera órbita de Bohr para un electrón del Helio, el cual es $d_1 = 2r_1 = 2a_0/Z = a_0$.

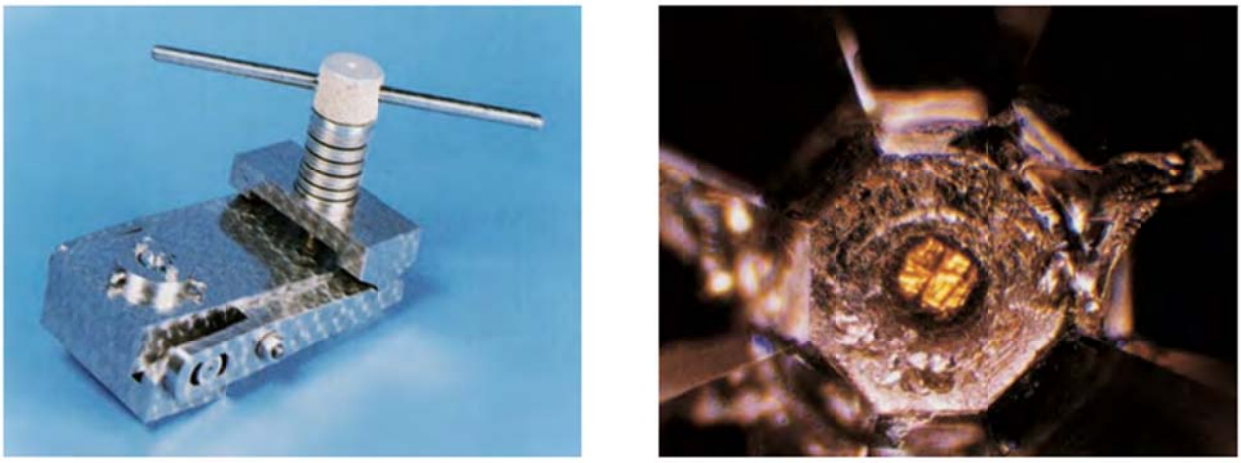
LITIO (Z = 3)

El siguiente elemento, litio, tienes tres electrones. Como la capa $K\ (n = 1)$ está totalmente llena con dos electrones, el tercer electrón debe pasar a una capa de energía superior. La siguiente capa energética después de $n = 1$ es la $n = 2$ ó capa L. El electrón externo está mucho más lejos del núcleo que los dos más internos correspondientes a $n = 1$. Este tercer electrón tiene la máxima probabilidad de ser encontrado en la segunda órbita de Bohr, cuyo radio es cuatro veces el radio de la órbita de Bohr.

Para el electrón externo, la carga nuclear está parcialmente apantallada por los dos electrones más internos. Recordemos que el campo eléctrico más allá de una densidad de carga de simetría esférica es el mismo que si toda la carga estuviera en el centro de la esfera. Si el electrón externo estuviera completamente fuera de la nube de carga de los dos electrones más internos, el campo eléctrico que experimentaría sería el de una carga $+e$ situada en el centro debido a la carga nuclear de $+3e$ y la carga $-2e$ de la nube de electrones más internos. Sin embargo, la distribución de probabilidad (ecuación 36.33) del electrón externo $(n = 2)$ se solapa parcialmente con la distribución de probabilidad de los electrones internos $(n = 1)$ parcialmente con la distribución de probabilidad de los electrones internos $(n = 1)$ y, por lo tanto, el electrón externo $(n = 2)$ tiene una probabilidad pequeña, pero no nula, de estar más cerca del núcleo que uno o ambos electrones internos. Debido a este solapamiento, la carga nuclear efectiva $Z'e$ que experimenta el electrón con $n = 2$ es algo mayor que $+1e$. La energía del electrón externo a una distancia de r de una carga puntual $+Z'e$ viene dada por la ecuación 36.6 con la carga nuclear $+Z$ reemplazada por $+Z'$.

$$E = -\frac{1}{2}\frac{kZ'e^2}{r} \qquad 36.45$$

Cuanto mayor es el solapamiento con la nube de electrones más internos, mayor es la carga nuclear efectiva $Z'e$ y más baja la energía. Como el solapamiento es mayor para los valores más bajos de ℓ (véase la figura 36.12), la energía del electrón más externo del litio es menor para el estado $s(\ell = 0)$ que para el estado $p(\ell = 1)$. La configuración electrónica del litio en el estado fundamental es, por lo tanto, $1s^2 2s$. La energía de primera ionización del litio es sólo 5.39 eV. Como su electrón más externo está muy débilmente ligado al átomo, el litio es químicamente muy activo. Se comporta como "un átomo de un solo electrón", semejante al hidrógeno.



(a) (b)

(a) Mordaza que utiliza las facetas de dos diamantes (aprox. de 1 mm^2 cada una) para comprimir una muestra con una presión muy elevada. (b) El monosulfuro de samario (SmS) es normalmente un semiconductor negro. Cuando se somete a una presión superior a 700 atm, un electrón del estado 4f pasa al

estado 5d. El compuesto resultante resplandece como oro y se comporta como un metal. *((a) y (b) A Jayaraman/AT&T Bells Labs.)*

Ejemplo 36.7	**Carga nuclear efectiva para un electrón en un átomo físico de átomo de litio**

Supóngase que la nube del electrón con $n = 2$ de un átomo de litio en su estado fundamental estuviera completamente fuera de las nubes de los dos electrones con $n = 1$. Estos dos electrones internos apantallaron la carga nuclear efectiva que sería $Z'e$ con $Z' = 1$. Por lo tanto, la energía del electrón con $a = 2$ sería - (13.6 eV)/22 = - 3.4 eV. Sin embargo, la energía de ionización del litio es 5.39 eV y no 3.4 eV. Utilizar este hecho para calcular la carga efectiva nuclear Z' "vista" desde el electrón externo del litio.

PLANTEAMIENTO. Como el electrón más externo se mueve en la capa $n = 2$, tomaremos para su distancia media al núcleo el valor $r = 4a_0$. Podemos calcular entonces Z' con la ecuación 36.45. Dado que r viene dado en función de a_0 será conveniente utilizar la ecuación 36.16, $E_0 = ke^2/(2a_0) = 13.6$ eV.

SOLUCIÓN

1. La ecuación 36.45 relaciona la energía del electrón $n = 2$ con su distancia media r y con la carga nuclear efectiva Z':
$$E = -\frac{1}{2}\frac{kZ'e^2}{r}$$
2. Sustituir por los valores dados $r = a_0$ y $E = -5.39\ eV$:
$$-5.39\ eV = -\frac{1}{2}\frac{kZ'e^2}{4a_0}$$
3. Utilizar $E_0 = ke^2/(2a_0) = 13.6$ eV y despejar Z':
$$-5.39\ eV = -\frac{1}{2}\frac{kZ'e^2}{4a_0} = -\frac{Z'}{4}(13.6\ eV)$$
Por tanto,
$$Z' = 4\frac{5.39\ eV}{13.6\ eV} = 1.59$$

COMPROBACIÓN. Era de esperar que Z' fuera mayor que 1 y menor que 3. El resultado final concuerda con lo esperado.

OBSERVACIÓN. Este cálculo es interesante, pero no es riguroso. Básicamente, hemos utilizado el radio $(r = 4a_0)$ de la órbita circular que resulta del modelo de Bohr semiclásico y la energía de ionización medida para calcular la carga interna efectiva "vista" desde el electrón con $n = 2$. Naturalmente, sabemos que este electrón con $n = 2$ no se mueve en una órbita circular de radio constante, sino que se representa mejor por una nube cargada estacionario de densidad de probabilidad $|\psi|^2$ que se solapa con las nubes cargadas de los electrones con $n = 1$.

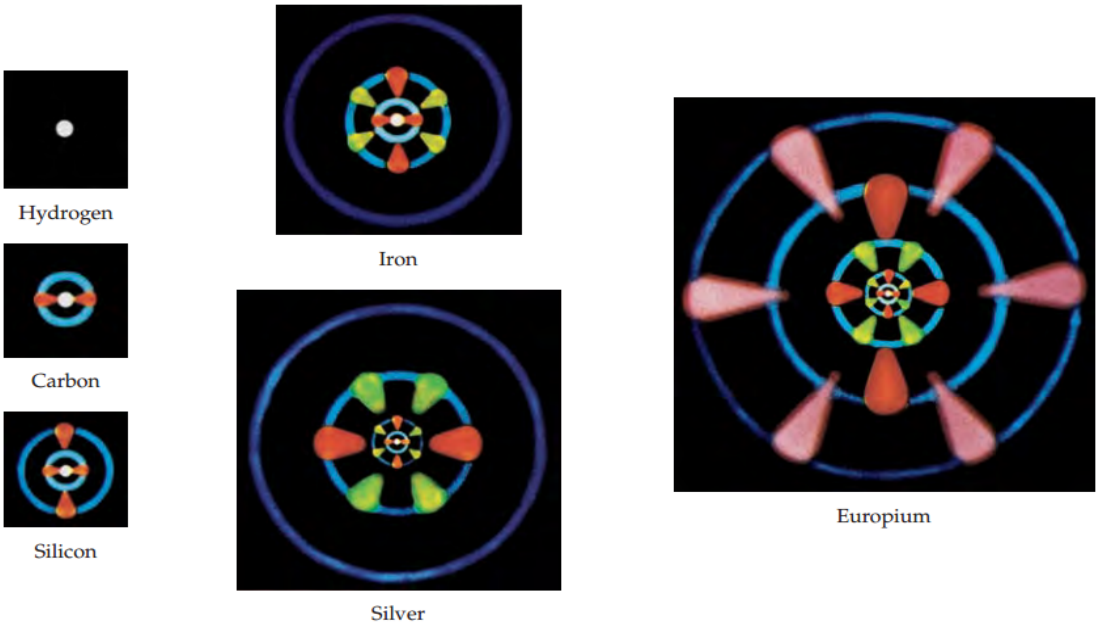
BERILIO (Z = 4)

La energía del átomo de berilio es mínima si los electrones con $n = 2$ están en el estado 2s. Puede haber dos electrones con $n = 2$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$ gracias a los dos valores

posibles del número cuántico de espín, m_s. La configuración del berilio es, por lo tanto, $1s^2 2s^2$.

DEL BORO AL NEÓN (Z = 5 A Z = 10)

Si la subcapa 2s de un átomo de boro en su estado fundamental está completa, el quinto electrón debe situarse en la siguiente subcapa disponible (de menor energía), que es la $2p$, con n = 2 y ℓ = 1. Como existen tres valores posibles de $m_\ell(+1,0\ y\ -1)$ y dos valores de m_s para cada valor de m_ℓ pueden existir seis electrones en esta subcapa. La configuración electrónica del boro es $1s^2 2s^2 2p$. Las configuraciones electrónicas de los elementos carbono $(Z = 6)$ al neón $(Z = 10)$ difieren de la correspondiente al boro sólo en el número de electrones de la subcapa 2p. La energía de ionización crece con Z para estos elementos, alcanzando el valor de 21.6 eV para el último elemento del grupo, el neón. Éste posee el máximo número de electrones permitidos en la capa $n = 2$. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6$. Debido a su altísima energía de ionización, el neón, como el helio, es básicamente inerte desde el punto de vista químico. El átomo cuyo número atómico es una unidad inferior al número atómico del neón, el flúor, tiene una vacante en la subcapa $2p$; es decir, tiene sitio para un electrón más. Por ello, el flúor se combina fácilmente con elementos como el litio que posee un electrón en la capa más energética (es decir, un electrón de valencia que se encuentra en una capa más energética después de haberse completado la anterior). El litio, por ejemplo, cedería su único electrón de valencia al flúor para formar un ion F^- y un ion Li^+. Estos iones se unirán entre sí para formar una molécula de fluoruro de litio.



Descripción esquemática de las configuraciones electrónicas de los átomos. Los estados s con simetría esférica pueden contener 2 electrones y están coloreados en blanco y azul. Los estados p en forma de peonzas (o de halteras) pueden contener hasta 6 electrones y se muestran de color rojizo. Los estados d pueden contener hasta 10 electrones y aparecen de color verde-amarillento. Los estados f pueden contener hasta 14 electrones y están coloreados de púrpura. *(David Parker/Photo Researchers)*

DEL SODIO AL ARGÓN (Z = 11 A Z = 18)

El electrón undécimo del estado fundamental del átomo de sodio debe situarse en la capa $n = 3$. Como este electrón está muy alejado del núcleo y de los electrones más internos, con $n = 2$ y $n = 1$, se encuentras débilmente ligado al átomo de sodio $(Z = 11)$. La primera energía de ionización del sodio es sólo 5.14 eV. El sodio, por lo tanto, se combina fácilmente con átomo tales como el flúor. Con $n = 3$, el valor de ℓ puede ser 0, 1, 2. Un electrón en el estado 3s tiene menor energía que un electrón 3p o 3d porque el solapamiento de su densidad de probabilidad con la de los electrones con $n = 2$ y $n = 1$ es mayor. Esta diferencia de energía entre subcapas de igual valor de n se hace mayor a medida que el número de electrones crece. La configuración electrónica del sodio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. A medida que avanzamos hacia valores más altos de Z, la subcapa $3s$, y después la $3p$, se va llenando. Estas dos subcapas pueden acomodar 2 + 6 = 8 electrones. La configuración del argón $(Z = 18)$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Podría parecer lógico que el decimonoveno electrón del potasio se situara en la tercera subcapa (subcapa d con $\ell = 2$), pero el efecto de solapamiento es ahora tan intenso que la energía del siguiente electrón es menor en la subcapa $4s$ que en la subcapa $3d$. Existe, por lo tanto, otra gran diferencia de energía entre los electrones decimoctavo y decimonoveno y, por ello, el argón con su subcapa $3p$ completa es básicamente estable e inerte.

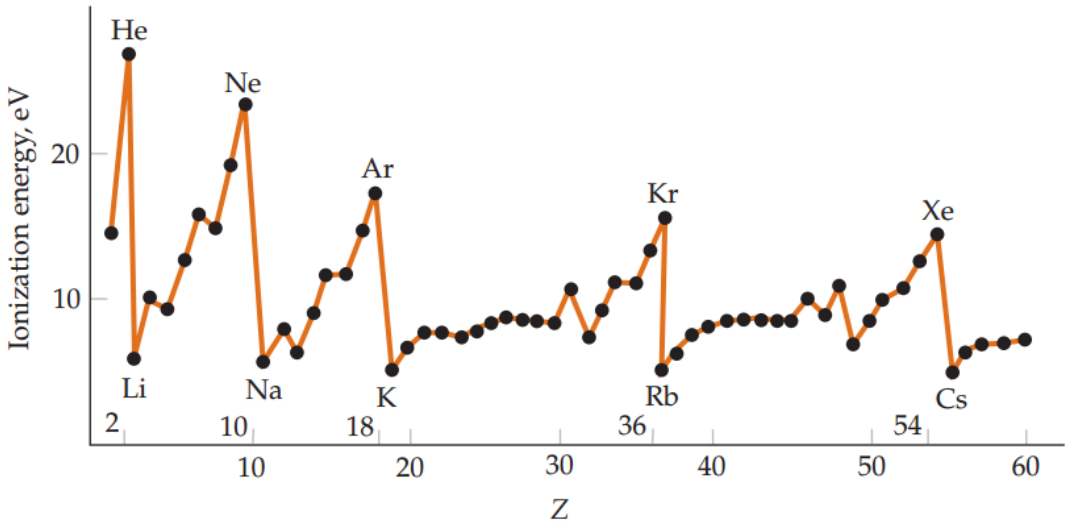


FIGURA 36.17 Energía de ionización del primer electrón en función de Z desde Z = 1 a Z = 60. Es la energía de enlace del último electrón del átomo. La energía de enlace crece con Z hasta que una capa se completa para Z = 2, 10, 18, 36 y 54. Los átomos con una capa completa, más un electrón externo, tal como el sodio (Z = 11), poseen energías de enlace muy bajas, pues el electrón externo está muy lejos del núcleo y, por tanto apantallado por los electrones internos.

ELEMENTOS CON Z > 18

El decimonoveno electrón del potasio $(Z = 19)$ y el vigésimo del calcio $\ell(Z = 20)$ pasan a ocupar la subcapa $4s$ en lugar de la $3d$. Las configuraciones electrónicas de los siguientes diez elementos, del escandio $(Z = 21)$ al cinc $(Z = 30)$, se diferencian sólo en el número de electrones de la capa 3d, excepto el cromo $(Z = 24)$ y el cobre $(Z = 29)$, en los cuales existen solamente un electrón $4s$. Estos diez elementos se conocen como **elementos de transición**.

La figura 36.17 muestra un gráfico de la primera energía de ionización en función de Z desde $Z = 1$ a $Z = 60$. Los picos de la primera energía de ionización para $Z = 2, 10, 18, 36\ y\ 54$ indican un cierre de una capa o subcapa. La tabla 36.1 incluye las configuraciones electrónicas del estado fundamental de todos los elementos hasta el número atómico 111.

Tabla 36.1	**Configuración electrónica de los átomos en sus estados fundamentales. Para algunos elementos de las tierras raras $(Z = 57\ a\ 71)$ y para los elementos pesados $(Z > 89)$ las configuraciones no están firmemente establecidas.**

Capa (n)		K(1)	L(2)		M(3)			N(4)				O(5)				P(6)			Q(7)
		s	s	P	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s
Z		(0)	(0)	(1)	(0)	(1)	(2)	(0)	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(1)
Elemento	Subcapa (ℓ)																		
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	2	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6	-	1											
20	Ca	2	2	6	2	6	-	2											
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	-	-	1							
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	-	-	2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							

40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								

Tabla 36.1 **Continuación**

Capa (n)		K(1)	L(2)		M(3)			N(4)					O(5)			P(6)			Q(7)
		s	s	P	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s
Z	Elemento	(0)	(0)	(1)	(0)	(1)	(2)	(0)	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(1)
	Subcapa (ℓ)																		
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	-	1							
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	-	1							
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	-							
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	1						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	2						
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	3						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	4						
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	5						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6						
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	1			
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	2			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	1	-	2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	-	2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	-	-	2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	-	-	2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	-	-	2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	-	-	2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	-	-	2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	-	2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	-	-	2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	-	-	2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	-	-	2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	-	-	2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	-	-	2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	-	-	2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	-	2			
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	-	2			
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	-	2			
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	-	2			
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	-	2			
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	-	2			
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	-	2			
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	-	1			
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	1			
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2			
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	1		

82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	2		
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	3		
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	4		
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	5		
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6		
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	-	1
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	-	2

Tabla 36.1 **Continuación**

Capa (n)		K(1)	L(2)		M(3)			N(4)				O(5)				P(6)			Q(7)
Z		s	s	P	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s
Elemento	Subcapa (ℓ)	(0)	(0)	(1)	(0)	(1)	(2)	(0)	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(1)
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	1	2
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	2	2
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	-	2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	-	2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	-	2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	-	2
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	-	2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	-	2
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	-	2
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	-	2
103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Rf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
105	Db	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
106	Sg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2
107	Bh	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2
108	Hs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
109	Mt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2
110	Ds	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	9	2
111	Rg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	1

36.7 ESPECTROS ÓPTICOS Y ESPECTROS DE RAYOS X

Un anuncio luminoso de neón de un restaurante del barrio chino de París. Los átomos de neón del tubo se excitan mediante una corriente electrónica que cruza del tubo, y emiten luz en el intervalo visible al decaer a sus estados fundamentales. Los colores del anuncio son consecuencia del espectro rojo-naranja del neón más el color del propio tubo de vidrio. *(Robert Landau/Westlight).*

Cuando un átomo se encuentra en un estado excitado (es decir, en un estado energético por encima del estado fundamental), experimenta transiciones a estados de menor energía emitiendo radiación electromagnética. La longitud de onda de esta radiación emitida está relacionada con los estados inicial y final por la fórmula de Bohr (ecuación 36.17), $\lambda = hc / (E_i - E_f)$, donde E_i y E_f son las energías inicial y final, y h es la constante de Planck. El átomo puede ser excitado a un estado energético más elevado bombardeándolo con un haz de electrones, por ejemplo, en tubo de descarga sometido a un alto voltaje entre sus extremos. Como los estados energéticos excitados de un átomo forman una serie discreta (en lugar de continua), sólo se emiten ciertas longitudes de onda. Estas longitudes de onda de la radiación emitida constituyen el espectro de emisión del átomo.

ESPECTROS ÓPTICOS

Para entender los espectros ópticos, es necesario comprender los estados excitados del átomo. La situación para un átomo con múltiples electrones es, en general, mucho más complicada que la del hidrógeno con sólo un electrón. Un estado excitado puede implicar un cambio en el estado de cualquiera de los electrones, o incluso de dos o más electrones. Afortunadamente, en la mayor parte de los casos, un estado excitado de un átomo procede de la excitación de solamente uno de los electrones del átomo. Las energías de excitación de los electrones de valencia de un átomo son del orden de unos de unos pocos electronvolts. Las transiciones que proceden de estos electrones dan lugar a fotones visibles que corresponden o están muy próximos al **espectro visible** u **óptico**. (Recuérdese que la energía de los fotones visibles se encuentra dentro del intervalo 1.5 a 3 eV). Frecuentemente, las energías de excitación se pueden calcular a partir de un modelo simple, en el cual el átomo se

representa como un solo electrón más un sistema central y estable formado por el núcleo y los otros electrones más internos. Este modelo funciona particularmente bien para los metales alcalinos: Li, Na, K, Rb y Cs. Estos elementos se encuentran en la primera columna de la tabla periódica. Los espectros ópticos de estos elementos son semejantes a los del hidrógeno.

La figura 36.18 muestra un diagrama de niveles energéticos para las transiciones ópticas del sodio, cuyos electrones se disponen completando las capas internas como en el caso del neón más un electrón externo o de valencia. Como el momento angular de espín del conjunto electrones internos es globalmente cero, el espín de cada estado del sodio es ½ (el espín del electrón de valencia). Debido al efecto espín-órbita, los estados con $J = L - 1/2$ poseen una energía ligeramente más baja que los correspondientes a $J = L + 1/2$. Cada estado (excepto los estados con $L = 0$) se divide, por lo tanto, en dos estados, lo que constituye un doblete. El desdoblamiento del doblete es muy pequeño y no se aprecia en la escala energética de este diagrama. La notación espectroscópica habitual consiste en especificar estos estados mediante un superíndice dado por $2S + 1$, seguido de una letra que indique el momento angular orbital, seguido de un subíndice que denote el momento angular total J. Para estados con momento angular de espín total $S = 1/2$, el superíndice es 2, indicando que se trata de un doblete. Así, $^2P_{3/2}$, que se lee "doblete P, tres medios", denota un estado en el cual $L = 1$ y $J = 3/2$, (Los estados $L = 0$, o estados S, se designan habitualmente como si fueran dobletes, aunque no lo sean). En el primer estado excitado del sodio, el electrón más externo ha sido excitado desde el nivel $3s$ al nivel $3p$, el cual se encuentra 2.1 eV por encima del estado fundamental. La diferencia de energía entre los estados $P_{3/2}$ y $P_{1/2}$ debidos al efecto espín-órbita es aproximadamente 0.002 eV. Las transiciones de estos estados al estado fundamental corresponden al conocido doblete amarillo del sodio:

$$3p\left(^2P_{1/2}\right) \rightarrow 3s\left(^2S_{3/2}\right) \qquad \lambda = 589.6\ nm$$
$$3p\left(^2P_{3/2}\right) \rightarrow 3s\left(^2S_{3/2}\right) \qquad \lambda = 589{,}0\ nm$$

Los niveles energéticos y los espectros de otros metales alcalinos son semejantes a los del sodio. El espectro óptico de átomos como el helio, berilio y magnesio, que poseen dos electrones externos, es considerablemente más complejo debido a la interacción de ambos electrones.

ESPECTROS DE RAYOS X

Los rayos X se producen habitualmente bombardeando un elemento diana o blanco con un haz de electrones de alta energía en un tubo de rayos X. El resultado (figura 36.19) es un espectro continuo que depende sólo de la energía de los electrones bombardeantes y un espectro de líneas característico del elemento diana. El espectro característico es consecuencia de la excitación de los electrones más internos del elemento que constituye la diana bombardeada.

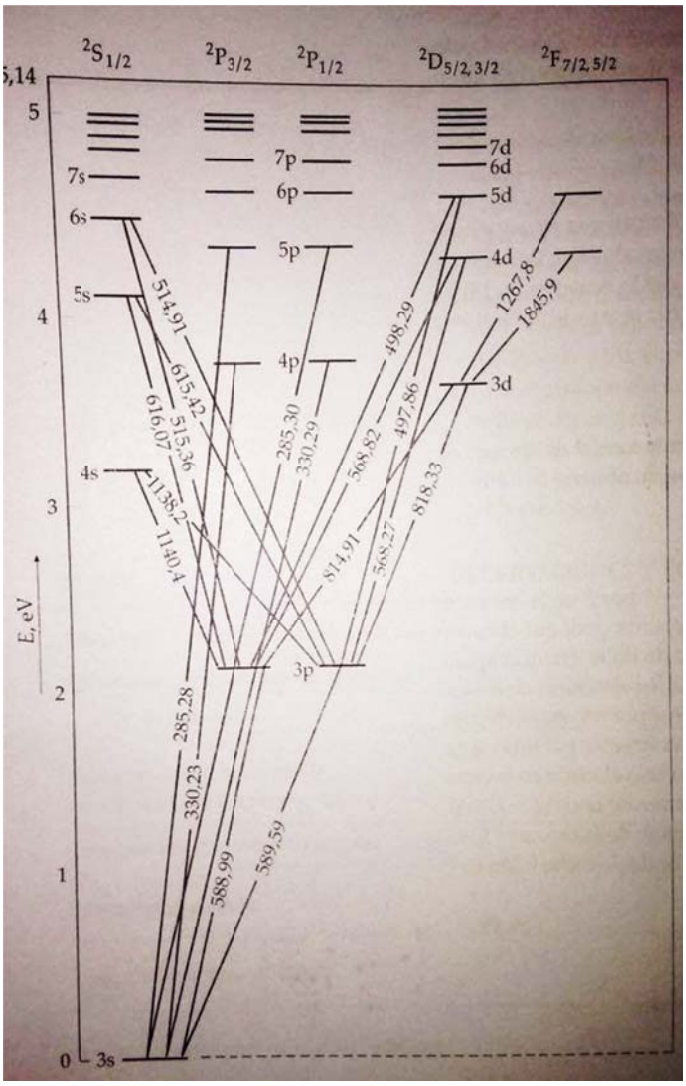


FIGURA 36.18 Diagrama de niveles energéticos del sodio. Las líneas diagonales muestran las transiciones ópticas observadas, con las longitudes de onda expresadas en nanómetros. La energía del estado fundamental ha sido elegida como punto origen de la escala vertical izquierda.

La energía necesaria para excitar un electrón interno del átomo –por ejemplo, un electrón de la capa n=1 (capa k)- es mucho mayor que la requerida para excitar un electrón de valencia externo. Un electrón interno no puede excitarse a ninguno de los estados ya ocupados en capas completas (por ejemplo, los estados n = 2 del sodio) debido al principio de exclusión. La energía requerida para excitar uno de estos electrones a un estado desocupado es generalmente del orden de varios miles de electronvolts. Si un electrón es extraído de la capa n = 1 (capa K), deja una vacante en esta capa. Esta vacante puede ocuparse si un electrón de una capa superior efectúa una transición a la capa K. Los fotones emitidos por los electrones que realizan estas transiciones poseen también energías del orden de varios miles de electronvolts y producen picos agudos en el espectro de rayos X como los de la figura 36.19. La línea K_α se debe a transiciones de la capa n = 2 (capa L) a la capa n = 1 (capa K). La línea K_β se debe a transiciones de la capa n = 3 a la n = 1. Éstas y otras líneas procedentes de transiciones que finalizan en la capa n = 1 constituyen la serie K del espectro característico de rayos X del elemento que forma la diana bombardeada. De igual modo, una segunda serie, la L, se produce por transiciones de estados energéticos elevados a una plaza vacante en la capa n = 2 (L). Las letras K, L, M, etc., designan la capa

a la que va a parar el electrón que hace la transición, y la serie α, β, etc., indica el número de capas por encima de la capa final del estado inicial del electrón.

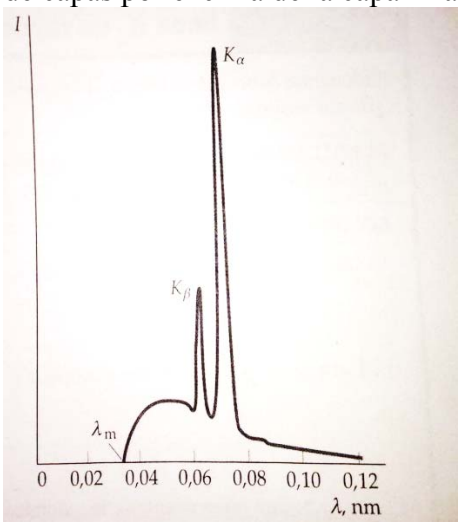


FIGURA 36.19 Espectro de rayos X del molibdeno. Los picos agudos designados por K_α y K_β característicos del elemento. La longitud de onda de corte λ_m es independiente del elemento diana y está relacionada con el voltaje V del tubo de rayos X por $\lambda_m = hc/eV$.

En 1913, el físico inglés Henry Moseley midió las longitudes de onda de las líneas K_α de los espectros de rayos X característicos de unos 40 elementos. Con estos datos, Moseley demostró que la representación gráfica de $\lambda^{-1/2}$ en función del orden en que los elementos aparecían en la tabla periódica resultaba ser una línea recta (con algunas vacantes y unas pocas excepciones). A partir de estos datos, Moseley fue capaz de determinar con precisión el número atòmico Z de cada elemento conocido y predecir la existencia de otros elementos descubiertos más tarde. La ecuación de la línea recta de su gráfico es:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{K_\alpha}}} = a(Z - 1)$$

El trabajo de Bohr y Moseley puede combinarse para obtener una ecuación que relaciona la longitud de onda del fotón emitido con el número atómico. De acuerdo con el modelo de Bohr de un átomo monoelectrónico (veáse la ecuación 36.13), la longitud de onda del fotón emitido cuando el electrón la transición de *n=2* a *n=1* viene dada por:

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 \frac{E_0}{hc}\left(1 - \frac{1}{2^2}\right)$$

Donde E_0 =13.6 eV es la energía de enlace del estado fundamental del átomo de hidrógeno. Tomando la raíz cuadrada de ambos miembro, se obtiene:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{K_\alpha}}} = \left[\frac{E_0}{hc}\left(1 - \frac{1}{2^2}\right)\right]^{1/2} Z$$

Esta ecuación y la de Moseley concuerdan si se sustituye Z – 1 por Z en la ecuación de Moseley y si $a = 3E_0 / (4hc)$. Este resultado plantea una pregunta ¿Por qué el factor Z – 1 y no el factor Z? En parte se explica porque el modelo de Bohr ignora el apantallamiento de la carga nuclear. En un átomo multielectrónico, los electrones de los estados n = 2 están eléctricamente apantallados de la carga nuclear por los dos electrones de los estados n = 1, así que los electrones del estado n=2, son atraídos por una carga nuclear de alrededor de (Z – 2)e. Sin embargo cuando hay un solo electrón en la capa K, los electrones n =2 son atraídos por una carga nuclear efectiva de unos (Z – 1)e. Al decaer un electrón desde un estado *n* hasta un estado desocupado de la capa *n* = 1, se emite un fotón de energía E_n+E_1. Para *n* = 2, la longitud de onda de dicho fotón es:

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{hc}{(Z-1)^2 E_0\left(1 - \frac{1}{2^2}\right)} \qquad 36\text{-}46$$

que se obtiene sustituyendo Z por Z – 1 en la ecuación anterior.

Ejemplo 36.8 Identificación de un elemento a partir de su línea Kα de Rayos X

La longitud de onda de la línea de la línea Kα del espectro de rayos X de cierto elemento es λ=0.0721 nm ¿De qué elemento se trata?

PLANTEAMIENTO. La línea Kα corresponde a una transición de n = 2 a n = 1. La longitud de onda está relacionada con el número atómico Z por la ecuación 36.46

SOLUCION

1. Despejar $(Z – 1)^2$

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{hc}{(Z-1)^2 E_0\left(1 - \frac{1}{2^2}\right)}$$

so

2. Sustituir los datos conocidos y despejar Z:

$$(Z-1)^2 = \frac{4hc}{3\lambda_{K_\alpha} E_0}$$

$$(Z-1)^2 = \frac{4(1240\ \text{eV}\cdot\text{nm})}{3(0.0721\ \text{nm})(13.6\ \text{eV})} = 1686$$

so

3. Como Z es un numero entero, se redondea el valor entero más próximo

$$Z = 1 + \sqrt{1686} = 42.06$$

$$Z = 42$$

The element is molybdenum.

Comprobación
El elemento con mayor número atómico presente en la naturaleza es el uranio con Z=92. El resultado final es mayor que 0 y menor que 93, lo cual está dentro de lo esperado.

Resumen

1. El modelo de Bohr es importante históricamente pues fue el primero que explico con éxito el espectro óptico discreto de los átomos en función de la cuantización de la energía. Ha sido superado por el modelo mecánico-cuántico.
2. La teoría cuántica de los átomos resulta de la aplicación de la ecuación de Schrödinger a un sistema ligado formado por un núcleo de carga +*Ze* y Z electrones de carga –*e*.

3. Para el átomo más simple, el hidrógeno, formado por un protón y un electrón, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo puede resolverse exactamente, obteniéndose las funciones de onda ψ que dependen de los números cuánticos *n, ℓ, m_ℓ y m_s.*
4. La configuración electrónica de los átomos está gobernada por el principio de exclusión de Pauli, según el cual, dos electrones de un átomo no pueden tener la misma serie de valores de los números cuánticos *n, ℓ, m_ℓ y m_s*. mediante el principio de exclusión y las restricciones de los números cuánticos, es posible comprender básicamente la estructura de la tabla periódica.

TEMA	**OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES**	
1. Modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno		
Postulados para el átomo de hidrógeno		
Órbitas no radiantes	El electrón se mueve en una órbita circular alrededor del protón sin emitir radiación	
Frecuencia de del fotón según la conservación de la energía	$f = \frac{E_i - E_f}{h}$	36.7
Cuantización del momento angular	$mvr = n\hbar, \quad n = 1,2,3, \ldots$	36.9
Primer radio de Bohr	$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0{,}0529 \text{ nm}$	36.12
Radio de las órbitas de Bohr	$r = n^2 \frac{a_0}{Z}$	36.11
Niveles energéticos del átomo de hidrógeno	$E_n = \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} = -Z^2\frac{E_0}{n^2}$ donde	36.15
	$E_0 = \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2}\frac{ke^2}{a_0} = 13{,}6 \text{ eV}$	36.16
Longitudes de onda emitidas por el átomo de hidrógeno	$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{E_i - E_f} = \frac{1240 \text{ eV·nm}}{E_i - E_f}$	36.17,36.18
2. Teoría cuántica de los átomos	El electrón está descrito por una función de onda ϕ que obedece la ecuación de Schrödinger. La cuantización de la energía se debe a las condiciones de onda estacionaria. ψ viene descrita por los números cuánticos *n, ℓ, m_ℓ* y el número cuántico de espín, m_s=±½.	
Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2\phi}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2\phi}{\partial^2 z}\right) + U\phi = E\phi$	36.19
Para átomos aislados, las soluciones pueden expresarse como productos de funciones de *r, θ y ϕ* separadamente	$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)f(\theta)g(\phi)$	36.21
Números cuánticos en coordenadas esféricas		
Número cuántico principal	$n = 1,2,3, \ldots$	
Número cuántico orbital	$\ell = 0,1,2,3, \ldots, n-1$	

Número cuántico magnético	$m_\ell = -\ell, (-\ell+1), \ldots, -2. -1, 0, 1, 2, \ldots, (\ell+1), \ell$	36.22
Momento angular orbital	$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$	36.23

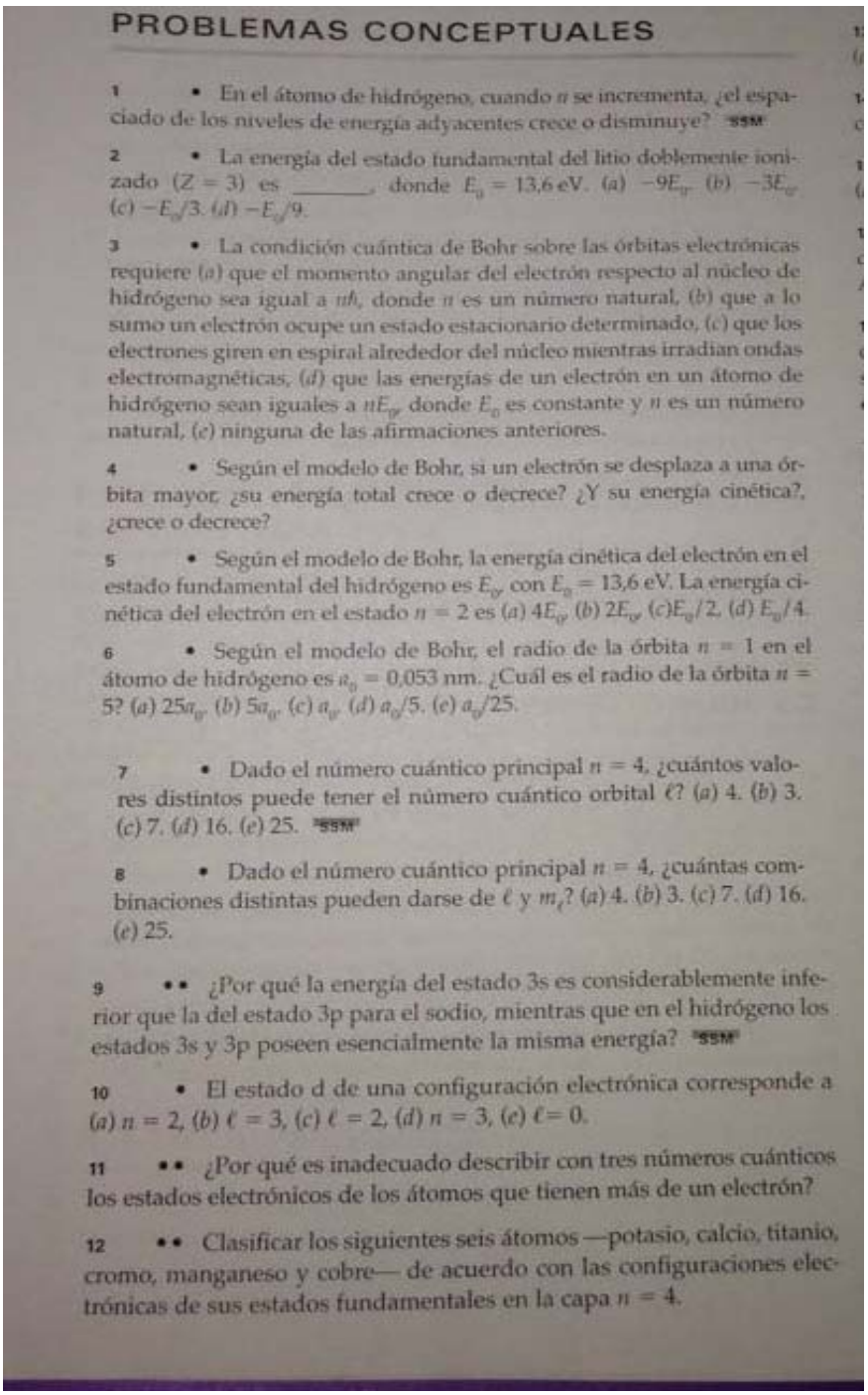
TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
Componente z del momento angular orbital	$L_z = m_\ell \hbar$	36.25
3. Teoría cuántica del átomo de hidrógeno		
Niveles energéticos (los mismos que en el modelo de Bohr),	$E_n = -Z^2 \frac{E_0}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \ldots$	36.26
donde	$E_0 = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = 13.6\ eV$	36.27
Longitudes de onda emitidas por el átomo de hidrógeno (las mismas que en el modelo de Bohr)	$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{E_i - E_f} = \frac{1240\ eV \cdot nm}{E_i - E_f}$	36.17, 36.18
Funciones de onda		
Estado fundamental	$\psi_{100} = C_{100} e^{-Zr/a_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{Zr/a_0}$	36.30, 36.32
Primer estado excitado	$\psi_{100} = C_{100} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/a_0}$	36.35
	$\psi_{100} = C_{100} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/a_0} cos\theta$	36.36
	$\psi_{100} = C_{100} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/a_0} sen\theta\ e^{\pm i\phi}$	36.37
Densidades de probabilidad	Para $\ell = 0, \lvert\psi\rvert^2$ es esféricamente simétrica. Para $\ell > 0, \lvert\psi\rvert^2$ depende del ángulo θ.	
Densidad de probabilidad radial	$P(r) = 4\pi r^2 \lvert\psi\rvert^2$	36.33
	La densidad de probabilidad radial es máxima, aproximadamente, a las distancias correspondientes a las órbitas de Bohr.	
4. Efecto espín órbita y estructura fina	El momento angular total de un electrón en un átomo es una combinación del momento angular orbital y del momento angular de espín. Se caracteriza por el número cuántico j, que puede ser $\lvert\ell - 1/2\rvert$ o $\ell + 1/2$. Debido a la interacción de los momentos magnéticos orbital y de espín, el estado $j = \lvert\ell - 1/2\rvert$ tiene menor energía que el estado $j = \ell + 1/2$, para $\ell > 0$. Este pequeño desdoblamiento de los estados energéticos da lugar a un pequeño desdoblamiento de las líneas espectrales llamado estructura fina.	
5. Tabla periódica	Un átomo de un elemento tiene Z electrones, siendo Z el número atómico del elemento. Los electrones de un átomo en su estado fundamental se disponen en el estado de menor energía compatible con el principio de exclusión de Pauli. El estado de un átomo viene descrito por su configuración electrónica, que expresa los valores de n y ℓ para cada electrón. Los valores de ℓ vienen especificados por un código:	

	s	p	d	f	g	h
Valores de ℓ	0	1	2	3	4	5

Principio de exclusión de Pauli	Dos electrones de un átomo no pueden tener la misma serie de valores de los números cuánticos n, ℓ, m_ℓ y m_s.	
6. Espectros atómicos	Los espectros atómicos incluyen espectros ópticos y espectros de rayos X. Los espectros ópticos son consecuencia de transiciones entre los niveles energéticos de un único electrón de valencia que se mueve en el campo	

	creado por el núcleo y los electrones de las capas más internas del átomo. Los espectros característicos de los rayos X son consecuencia de la excitación de un electrón de las capas internas y de la subsiguiente ocupación por otro electrón del átomo.	
Reglas de selección	Las transiciones entre estados energéticos con emisión de un fotón vienen gobernadas por las siguientes reglas de selección: $\Delta m_\ell = 0$ o $\Delta m_\ell = \pm 1$ $\Delta \ell = \pm 1$	36.28

En algunos problemas se dan más datos de los realimente necesarios; en otros pocos, deben aportarse algunos datos a partir de conocimientos generales, fuentes externas o estimaciones lógicas.
En los datos numéricos sin cómo decimal se debe considerar significativos todos los dígitos incluidos los ceros a la derecha del último diferente de cero.



PROBLEMAS CONCEPTUALES

1 • En el átomo de hidrógeno, cuando n se incrementa, ¿el espaciado de los niveles de energía adyacentes crece o disminuye? SSM

2 • La energía del estado fundamental del litio doblemente ionizado ($Z = 3$) es _____, donde $E_0 = 13{,}6$ eV. (*a*) $-9E_0$, (*b*) $-3E_0$, (*c*) $-E_0/3$, (*d*) $-E_0/9$.

3 • La condición cuántica de Bohr sobre las órbitas electrónicas requiere (*a*) que el momento angular del electrón respecto al núcleo de hidrógeno sea igual a $n\hbar$, donde n es un número natural, (*b*) que a lo sumo un electrón ocupe un estado estacionario determinado, (*c*) que los electrones giren en espiral alrededor del núcleo mientras irradian ondas electromagnéticas, (*d*) que las energías de un electrón en un átomo de hidrógeno sean iguales a nE_0, donde E_0 es constante y n es un número natural, (*e*) ninguna de las afirmaciones anteriores.

4 • Según el modelo de Bohr, si un electrón se desplaza a una órbita mayor, ¿su energía total crece o decrece? ¿Y su energía cinética?, ¿crece o decrece?

5 • Según el modelo de Bohr, la energía cinética del electrón en el estado fundamental del hidrógeno es E_0, con $E_0 = 13{,}6$ eV. La energía cinética del electrón en el estado $n = 2$ es (*a*) $4E_0$, (*b*) $2E_0$, (*c*) $E_0/2$, (*d*) $E_0/4$.

6 • Según el modelo de Bohr, el radio de la órbita $n = 1$ en el átomo de hidrógeno es $a_0 = 0{,}053$ nm. ¿Cuál es el radio de la órbita $n = 5$? (*a*) $25a_0$, (*b*) $5a_0$, (*c*) a_0, (*d*) $a_0/5$, (*e*) $a_0/25$.

7 • Dado el número cuántico principal $n = 4$, ¿cuántos valores distintos puede tener el número cuántico orbital ℓ? (*a*) 4, (*b*) 3, (*c*) 7, (*d*) 16, (*e*) 25. SSM

8 • Dado el número cuántico principal $n = 4$, ¿cuántas combinaciones distintas pueden darse de ℓ y m_ℓ? (*a*) 4, (*b*) 3, (*c*) 7, (*d*) 16, (*e*) 25.

9 •• ¿Por qué la energía del estado 3s es considerablemente inferior que la del estado 3p para el sodio, mientras que en el hidrógeno los estados 3s y 3p poseen esencialmente la misma energía? SSM

10 • El estado d de una configuración electrónica corresponde a (*a*) $n = 2$, (*b*) $\ell = 3$, (*c*) $\ell = 2$, (*d*) $n = 3$, (*e*) $\ell = 0$.

11 •• ¿Por qué es inadecuado describir con tres números cuánticos los estados electrónicos de los átomos que tienen más de un electrón?

12 •• Clasificar los siguientes seis átomos —potasio, calcio, titanio, cromo, manganeso y cobre— de acuerdo con las configuraciones electrónicas de sus estados fundamentales en la capa $n = 4$.

Problemas

- • Concepto simple, un solo paso, relativamente fácil
- •• Nivel intermedio, puede exigir síntesis de conceptos
- ••• Desafiante, para alumnos avanzados
- SSM La solución se encuentra en el *Manual de soluciones*

Los problemas consecutivos que están sombreados son problemas relacionados.

13 • ¿Qué elemento posee la configuración electrónica (*a*) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ y (*b*) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$?

14 • Dado el número cuántico principal $n = 3$, ¿cuáles son las combinaciones posibles de los números cuánticos ℓ y m_ℓ?

15 • Un electrón de la capa L significa que le corresponde (*a*) $\ell = 0$, (*b*) $\ell = 1$, (*c*) $n = 1$, (*d*) $n = 2$, o (*e*) $m_\ell = 2$.

16 •• El modelo de Bohr y el modelo mecánico-cuántico del átomo de hidrógeno dan los mismos resultados para los niveles energéticos. Analizar las ventajas y desventajas de cada modelo.

17 •• El teorema de Sommerfeld-Hosser establece que el espectro óptico de un átomo neutro es muy similar al espectro del elemento que le sigue en la tabla periódica si este último se encuentra ionizado y tiene por ello una carga elemental positiva. Analizar porque este teorema es válido.

18 • Usando los tres números (n, ℓ, m_ℓ) para representar un electrón con número cuántico principal n, número cuántico orbital ℓ y número cuántico magnético m_ℓ, ¿cuáles de las siguientes transiciones son permitidas? (*a*) $(5, 2, 2) \rightarrow (3, 1, -2)$; (*b*) $(2, 1, 0) \rightarrow (3, 0, 0)$; (*c*) $(4, 3, -2) \rightarrow (3, 2, -1)$; (*d*) $(1, 0, 0) \rightarrow (2, 1, -1)$; (*e*) $(2\ 1, 0) \rightarrow (3, 1, 0)$.

19 •• El principio de combinación de Ritz establece que para cada átomo se pueden encontrar varias líneas espectrales λ_1, λ_2, λ_3 y λ_4, tales que $1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 = 1/\lambda_3 + 1/\lambda_4$. Demostrar que esto es cierto mediante un diagrama de niveles energéticos. SSM

ESTIMACIONES Y APROXIMACIONES

20 •• (*a*) Podemos definir la longitud de onda térmica de De Broglie λ_T para un átomo de un gas a temperatura T como la longitud de onda de De Broglie del átomo al moverse a la velocidad cuadrática media correspondiente a dicha temperatura. (La energía cinética media de un átomo es $\frac{3}{2}kT$, donde k es la constante de Boltzmann. Usar este valor para calcular la velocidad cuadrática media de los átomos.) Demostrar que $\lambda_T = h/\sqrt{3mkT}$, donde m es la masa del átomo. (*b*) Átomos enfriados pueden formar un *condensado* de Bose (un nuevo estado de la materia) cuando su longitud de onda térmica de De Broglie es mayor que el espacio medio entre átomos. Aplicando este criterio, hacer una estimación de la temperatura necesaria para obtener un condensado de Bose en un gas de ^{85}Rb cuya densidad es 10^{12} átomos/cm^3.

21 •• En el enfriamiento y confinamiento por láser, los átomos de un haz que avanza en una dirección pueden ralentizarse al interactuar con el intenso haz de un láser que va en sentido contrario. Los fotones son dispersados por los átomos por absorción resonante, un proceso por

el cual el fotón incidente es absorbido por el átomo y, poco tiempo después, un fotón de igual energía es emitido con una dirección arbitraria. El resultado neto de una de estas colisiones individuales es una transferencia de momento lineal al átomo en la dirección opuesta a la de su movimiento, seguida por otra transferencia de momento lineal al átomo en una dirección arbitraria. Así pues, el átomo pierde velocidad al absorber al fotón, y el subsiguiente cambio de velocidad al emitir el fotón final es, en promedio, nulo(ya que no hay dirección preferida para esta emisión). Este proceso suele compararse con el de frenado de una pesada bola de bolos al rebotar sobre ella una serie de pelotas de ping-pong. (*a*) Dado que la energía habitual de los fotones usados en estos experimentos es de 1eV y que el momento lineal típico de un átomo es el que le corresponde por agitación térmica a unos 500 K (una temperatura típica del horno que produce el haz atómico), dar una estimación del número de colisiones fotón-átomo que se requieren para detener dicho átomo. (La energía cinética medida del átomo es 3/2KT, donde *k* es la constante de Boltzmann; la expresión puede usarse para hallar la velocidad de los átomos) (*b*) Comparar este número de colisiones del apartado (*a*) con el que se requeriría para detener una bola de bolos mediante choques contra pelotas de ping-pong, (Suponer que la velocidad de cada pelota de ping-pong coincide con la velocidad inicial de la bola) (*c*) El ^{86}Rb es un átomo usado frecuentemente en experimentos de enfriamiento. La longitud de onda de la luz resonante con la transición de enfriamiento es λ = 780,24 nm. Estimar el número de colisiones que se requieren para detener un átomo de ^{86}Rb cuya velocidad térmica es 300 m/s.

EL MODELO DE BOHR PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

22. El radio de la primera órbita de es $a_0 = h^2/(mkc^2)$ = 0,0529 nm (ecuación 36.12). Utilizar los valores conocidos de las constantes de la ecuación para comprobar a_0 es igual a 0,0529 nm.

23. La longitud de onda más larga de la serie de Lyman para el átomo de hidrógeno fue calculada en el ejemplo 36.2. Determinar las longitudes de onda para las transiciones (*a*) $n_1 = 3an_2 = 1$ y (*b*) $n_1 = 1$ y $n_2 = 1$.

24. Determinar la energía de los fotones correspondientes a las tres longitudes de onda más largas de la serie de Balmer para el átomo de hidrógeno y calcular las tres longitudes de onda.

25. Hallar la energía del fotón y la longitud de onda correspondiente al límite de la serie (longitud de onda más corta) de la serie de Paschen ($n_1 = 3$) para el átomo de hidrógeno. (*b*) Calcular las tres longitudes de onda más largas de la serie de Paschen.

26. (*a*) Determinar la energía y longitud de onda límites (longitud de onda mínima) para la serie de Brackett ($n_t = 4$) del átomo de hidrógeno. (*b*) Calcular las tres longitudes de onda más largas de la serie de Brackett0

27. En el sistema de referencia en el que está en reposo el centro de masas de un átomo de hidrógeno, el electrón y el núcleo poseen momentos lineales iguales y opuestos de módulo *p*. (*a*) Usando el modelo de Bohr, demostrar que la energía cinética total del electrón y el núcleo pueden escribirse en la forma *K*

$= p^2/2\mu_t$, donde $\mu, = m_eM/(M + m_e)$ se llama masa reducida m_e es la masa del electrón y M la masa del núcleo. (*b*) En las ecuaciones del modelo de Bohr para el átomo, el movimiento del núcleo puede tenerse en cuenta reemplazando la masa del electrón para la masa reducida. Usar la ecuación 36.14 para calcular la constante de Rydberg de un átomo hidrógeno como un núcleo de masa $M = m_p$. Observe el valor aproximado de la constante de Rydberg tomando el límite de la fórmula de la masa reducida cuando *M* tiende a infinito. ¿Cuántas cifras de este valor aproximado concuerdan con el valor real? (*c*) Hallar la corrección porcentual a la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno utilizando la ecuación 36.16 para la masa reducida. Nota: en general, la masa reducida del problema de dos cuerpos de masa m_1 y m_2 ésta dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

28. La serie de Pickering para el espectro del He^+ (helio ionizado) la forman las líneas espectrales debidas a la transiciones al nivel n = 4 del He^+. Cada línea de la serie de Pickering resulta ser muy cercana a una línea de la serie de Balmer para las transiciones al nivel *n = 2* del hidrógeno. (*a*) Demostrar la exactitud de esta afirmación. (*b*) Calcular la longitud de onda del fotón de una transición desde el nivel *u = 6* al nivel *n = 4* del He^+ y demostrar que corresponde a una de las líneas de la serie de Balmer.

NÚMEROS CUÁNTICOS EN COORDENAD ESFÉRICAS.

29. Dado un electrón atómico que tiene un número cuántico orbital *t = 1*, determinas (*a*) el módulo del momento angular L y (*b*) los valores posibles del número cuántico magnético m_c (*c*) Dibujar a escala un diagrama vectorial que muerte las orientaciones posibles de L con respecto al eje +z.

30. Dado un electrón atómico que tiene un número cuántico orbital *t = 3*, determinar (*a*) el módulo del momento angulas L y (*b*) los valores posibles de m_x (*c*) Dibujar a escala un diagrama vectorial que muestre las orientaciones posibles de L con respecto al eje +*z*.

31. El número cuántico principal de un electrón en un átomo es *n = 3* (*a*) ¿Cuáles son los valores posibles de *t*? (*b*) ¿Cuáles son las combinaciones posibles de *t* y m_t (a causa del espín electrónico), determinar el número total de estados electrónicos con *n = 3*.

32. En un átomo determinar el número total de estados electrónicos que tienen (*a*) *n = 2* y (*b*) *n = 4*. (Véase el problema 31.)

33. Determinar el valor mínimo de ángulo Θ que forman L y el eje +z para (*a*) *t = 1*, (*b*) *t = 4* y y (*c*) *t = 50.*

34. ¿Cuáles son los valores posibles para *n* y m_t para un electrón atómico que tiene (*a*) *t = 3*, (*b*) *t = 4* y (*c*) *t = 0*?

35. Para un electrón atómico que se encuentra en un estado como *t* = *2*, hallar (*a*) el valor del cuadrado del momento angular L^2_x, (*b*) el valor máximo del L^2_y, y (*c*) el menor valor para de $L^2_x + L^2_y$.

TEORÍA CUÁNTICA DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

36. Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno, determinar los valores de (*a*) Ψ(r) en *r* = a_ψ (*b*) Ψ^2(r) en *r* = a_0 y (*c*) la densidad de probabilidad radial *P(r)* en *r* = *a*. Dar las respuestas en función de a_0.
37. (*a*) Si no se incluye el espín del electrón, ¿cuántas funciones de onda distintas existen correspondientes al primer nivel energético excitado en *n* = *2* del
38. hidrógeno? (*b*) Especificar los números cuánticos de cada una de estas funciones de onda.
39. Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno, calcular la probabilidad de encontrar el electrón en la corteza esférica entre r y r+Δr, siendo Δr = 0,03a_0 y (*a*) *r* = a_0 *y* (*b*) *r* = 2a_0.
40. El valor de la contante C_{200} en la ecuación

$$\Psi = C_{200}(2 - \frac{Z_r}{a_0})e^{-Z_r/2\,a_0}$$

La ecuación 36.50 viene dada por:

$$C_2 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_\theta}\right)^{\frac{A}{2}}$$

Determinar los valores de $\varphi(r) en\, r = a_z$ b) $\varphi^2(r) en\, r = a_z y$ c) la densidad de probabilidad radial p (r) en r=a_z para el estado n=2 l=0 m_l=0 del átomo de hidrogeno. Dar la respuesta en función de a_z.

40. Demostrar que la densidad de probabilidad radial del estado n=2, l=1, $m_l = 0$ de un átomo de un solo electrón puede escribirse en la forma P(r)=A$cos^2\theta\, r^2 e^{-2r}$, donde A es una constante.
41. Calcular la probabilidad de encontrar el electrón en la corteza esférica r y r+Δr,donde $\Delta r = 0.002$ y (a) r=a_0 n=2, l=0 $m_l = 0$ (b) r=2a_0 para el estado n=2, l=0 del hidrogeno
42. Demostrar que loa función del estado fundamental del átomo de hidrogeno $\Psi_{100} = \pi^{\frac{1}{2}}(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}} e^{\frac{zr}{a_0}}$es una solución de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas.

$$\frac{h^2}{2mr^2}\left\{\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi}{dr}\right) + [\frac{1}{sen\theta}\frac{d}{d\theta}(sen\theta\left(\frac{d\Psi}{d\theta}\right) + \frac{1}{sen\theta^2}\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2}]\right\} + U(r)\Psi = E\Psi$$

Donde U(r)=$\frac{-kze^2}{r}$ $(ecuacion\ 36.25)$

43. Demostrar por calculo dimensional que la expresión de la energía del estado fundamental del hidrogeno$E_0 = \frac{1mk^2e^a}{2h^2}(ecuacion\ 36.27)$, tiene efectivamente dimensiones de energía.
44. Comprobar por análisis dimensional que la expresión del primer radio de Bohr por $a_0 = \frac{h^2}{mke^2}$(ecuación 36.12) tiene dimensiones de longitud.
45. La función de distribución de probabilidad radial para un átomo con un electrón en su estado fundamental puede escribirse en la forma P(r)=C$r^2e^{-2z\frac{r}{a_0}}$, donde Ces una constante, Demostrar que P® tiene su valor máximo en r=$\frac{a_0}{z}$
46. Demostrar que el número de estados en el átomo de hidrogeno para un valor determinado de n es $2n^2$
47. Calcular la probabilidad de que el electrón en el estado fundamental de un átomo de hidrogeno se encuentra en la región 0<r< a_0

Efecto espín-orbita y la estructura fina.

48. La energía potencial de un momento magnético en un campo magnético externo viene dada por U=$-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$(a) Calcular la diferencia de energía que existe entre las dos posibles orientaciones de un electrón en un campo magnético $\vec{B}$=150***k*** (b) Si estos electrones se bombardean con fotones de energía igual a esta diferencia de energía, pueden inducirse transiciones de "spin flip". Determinar la longitud de onda de los fotones necesario para tales transiciones. Este fenómeno se denomina resonancia del espín electrónico.
49. EL momento angular total de un átomo de hidrogeno en cierto estado excitado tien el numero cuántico $J = \frac{1}{2}$¿Qué puede decirse respecto al número cuántico l de momento angular orbital?
50. Un átomo de hidrógeno se encuentra en el estado n=2, l=2 ¿Cuáles son los valores posibles de J?
51. Utilizando un diagrama vectorial a escala , mostrar cómo el momento angular orbital $\vec{L}$ se combina con el momento angular de espin $\vec{S}$ para formar los dos valores posibles del momento angular total$\vec{j}$ para un estado l= 3 del átomo de hidrogeno

LA TABLA PERIODICA.

52. El número total de estados cuánticos del hidrógeno con su número cuántico n=4 es (a)4, (b)16, (c)32 (d)36 (e)48
53. ¿Cuántos de los ochos electrones de un átomo de oxígeno en el estado fundamental se encuentra en un estado p?(a)0 (b)2 (c)4 (d)6 (e)8
54. Escribe la configuración electrónica del estado fundamental de (a) un átomo de carbono y (b) un átomo de oxígeno.
55. Hallar los valores posibles de la componente del momento angular orbital de (a) un electrón d y(b)un electrón f.

Espectros ópticos y espectros de rayos x

56. Los espectros ópticos de átomos con dos electrones en la misma capa externa son semejantes, pero son muy distintos del espectro de átomos que solo poseen un electrón externo, debido a la interacción entre los dos electrones. Separar los elementos siguientes en dos grupos de modo que los de cada grupo tengan espectros semejantes. Litio, Berilio, Sodio, Magnesio, Potasio, Calcio, Cromo, Níquel, Cesio y Bario.
57. Especifica las posibles configuraciones electrónicas del primer estado excitado del átomo de (a) Hidrogeno (b) Sodio y (c) Helio.
58. Indicar cuales de los siguientes elementos deben tener espectros atómicos semejantes al hidrogeno y cuáles deben ser semejantes al Helio: Li, Ca, Ti, Rb, Hg, Ag, Cd, Ba, Fr, Ra.
59. (A) La longitud de onda mas corta de la serie K del molibdeno corresponde a la línea K, ¿Calcular las dos longitudes de onda siguientes. (b) ¿Cuál es la longitud de onda más corta de esta serie
60. La longitud de onda de la líneaK_a $de\ cierto\ elemento\ es\ 0.3368$ ¿de qué elemento se trata?
61. Calcular la longitud de onda de la línea $6K_a$ del átomo de (a) Magnesio (z=12) y (b) cobre (z=29)

Problemas Generales.

62. ¿Cuál es la energía del fotón de longitud de onda más corta emitido por el átomo de hidrógeno?
63. La longitud de onda de una línea espectral del hidrógeno es 97.254nm. Identificar la transición que da ligar a esta línea sabiendo que finaliza en el estado fundamental.
64. La longitud de onda de una línea espectral de hidrógeno es 1093.8nm Identificar la transición que da lugar a esta línea.
65. Los átomos de helio ionizados emiten líneas espectrales de las siguientes longitudes de onda: 164.nm, 230.6nm, y 541nm. Identificar las transiciones que dan lugar a estas líneas espectrales.
66. La expresión en la que aparecen varias constantes físicas, $\propto= \frac{e^2k}{hc}$ donde k es la contante de Coulomb, se denomina constante de estructura fin Aparecen en numerosas expresiones de física atómica. (a) Demostrar que $\propto$ es un numero adimensional. (b) Demostrar que en el modelo del átomo de hidrógeno de Bohr $v_n = \frac{c\propto}{n}$, donde v_n es la velocidad del electrón en el estado de número cuántico n.
67. Las longitudes de onda de los fotones emitidos por un átomo de potasio correspondiente a transiciones desde los estado $4P_{\frac{3}{2}}\ y\ 4P_{\frac{1}{2}}$ Al estado fundamental son 766.41 y 769.90nm (a) Calcular las energías de estos fotones en electronvolts (b)La diferencia en las energías de estos fotones es igual a la diferencia energética ΔE(c) Estimar el campo magnético que experimenta electrón de 4P del potasio.
68. $68.$ ∵ Para observar las caracterisiticas lines K del espectro de rayos X, uno de los electrones n=1 debe ser expulsado del atomo. Esto se realiza generalmente bombardeando el material diana con electrones suficientemente energéticos para

arrancar este electrón fuertemente ligado. ¿Cuál es la energía mínima requerida para observar las líneas K del (a) tungsteno, (b) molibdeno y (c) cobre?

69. 59. ··Con frecuencia hemos de determinar el valor de $\frac{Ke^2}{r}$ en electronvolts cuando r se expresa en nanómetros. Demostrar que $Ke^2 = 1{,}44eV \cdot nm$
70. 60. ·· El positrón es una partícula que tiene la misma masa que el electrón y una carga eléctrica positiva +e. El positronio es el estado ligado de un electrón y un positrón. (a) Calcular las energías de los cinco estados energéticos más bajos del positronio utilizando la masa reducida dada en el problema 27. (b) las transiciones entre cualesquiera de los niveles deducidos en (a), ¿corresponde al intervalo visible de las longitudes de onda? Si es asi, ¿de que transición se trata?
71. 61. ·En 1947, Lamb y Retherford descubrieron que había una pequeñisima deferencia de energías ente los estados $2S_{½}$ y $2P_{1/2}$ del átomo de hidrogeno. Básicamente, midieron esta diferencia provocando transiciones entre los dos estados mediante radiación electromagnética de longitud de onda muy larga. La diferencia energética (el efecto Lamb) es de 4,372 x10-6 eV y se explica en electrodinámica cuántica como debida a las fluctuaciones energéticas del vacío. (a) Cual es la frecuencia de un fotón cuya energía corresponde a la del efecto Lamb? (b) cual es la longitud de onda de este fotón? A qué región del espectro pertenece?
72. 62. · Un atomo de Rydberg es aquel en el que un electron de la capa exterior está en un estado altamente excitado $n \approx 40\ o\ más$. Estos átomos son útiles en experimentos para estudiar la transición de un comportamiento mecánico -cuántico a uno clásico. Además, estos estados excitados tienen vidas medias muy largas (es decir, el electrón ocupara está estado un tiempo prolongado). Un átomo de hidrogeno se halla en el estado n=45. (a) ¿Cuál es la energía de ionización del átomo en este estado? (b) ¿Cuál es la diferencia energética (eV) entre este estado y el estado con n=44? (c) ¿Cuál es la longitud de onda del fotón resonante con esta transición entre los dos estados? (d) ¿Qué radio tiene el átomo en el estado n=45?
73. 63. ··El deuterón, el núcleo del deuterio (hidrogeno pesado), fue identificado por primera vez en el espectro del hidrogeno. El deuterón tiene masa aproximadamente doble que la del protón. (a) calcular la constante de Rydberg para el hidrogeno y para el deuterio calculando la masa reducida como se indica en el problema 27. (b) usando el resultado obtenido en (a), calcular la diferencia entre la longitud de onda más larga de la serie de Balmer del hidrogeno (protio) y la longitud de onda más larga de la serie de Balmer del deuterio.
74. 64. ·· Un atomo muonico es un atomo de hidrogweno en donde el electrón se ha sustituido por una partícula μ^-. La masa del muon μ^- es unas 207 veces mayor que la del electrón. (a) Calcular las energías de los cinco niveles mas bajos del átomo muónico utilizando la masa reducida dada en el problema 27. (b) las transiciones entre cualesquiera de los niveles deducidos en (a), ¿corresponden al intervalo visible de longitudes de onda (por ejemplo, entre λ=700nm y 400nm)? Si es así, ¿de qué transiciones se trata?

75. 75. ·· El tritón, núcleo inestable formado por un protón y dos neutrones, tiene un periodo de semidesintegración bastante largo, de aproximadamente 12 años. El tritio es un átomo formado por un electrón y un tritón. (a) Calcular la constante de Rydberg del tritio obteniendo la masa reducida como indica el problema 27. (b) Calcular la diferencia entre la longitud de onda más larga de la serie de Balmer del tritio y la longitud de onda más larga de la serie de Balmer del deuterio (problema 73). Además, (c) Calcular la diferencia entre la longitud de onda más larga de la serie de Balmer del tritio y la longitud de onda más larga de la serie de Balmer del hidrógeno (protio).