

Capítulo 1. Introducción

- 1.1. Una revisión breve de la mecánica clásica
 - 1.1.1. La mecánica newtoniana
 - 1.1.2. La formulación de Lagrange
 - 1.1.3. La mecánica de Hamilton
- 1.2. Los orígenes de la mecánica cuántica
 - 1.2.1. La radiación térmica
 - 1.2.2. El efecto fotoeléctrico y otros fenómenos
 - 1.2.3. El modelo atómico de Bohr
- 1.3. Problemas

1. Introducción

En el último cuarto del siglo XIX se tenía la percepción que todos los fenómenos físicos podían ser descritos satisfactoriamente usando los conocimientos establecidos hasta aquel período. Sin embargo, el grado de avance de las técnicas de medición empezaba a generar resultados que no podían ser explicados por las teorías aceptadas. Dichos experimentos estaban asociados con fenómenos en donde las interacciones a nivel molecular jugaban un papel fundamental. Estas discrepancias aumentaron el interés por mejorar los métodos de medición, con la esperanza de que los nuevos resultados estuvieran en concordancia con la teoría. Desafortunadamente las nuevas técnicas no cambiaron el panorama, más aún, dieron origen a más casos que la teoría no podía explicar. Esta acumulación de evidencias generó la necesidad de un marco teórico nuevo que permitiera comprender las interacciones que ocurren entre los componentes fundamentales de la materia. Como resultado de estas observaciones surgieron muchos intentos de modificar las leyes clásicas, pero sólo con el establecimiento de la mecánica cuántica fue posible contar con un modelo adecuado para entender los fenómenos microscópicos.

En este capítulo se presenta una revisión muy breve de la mecánica clásica, ya que juega un papel muy relevante aún en la mecánica cuántica. Adicionalmente se presentan algunos de los experimentos que jugaron un papel decisivo en el surgimiento de esta teoría.

1.1. Una revisión breve de la mecánica clásica

1.1.1. Mecánica newtoniana

La versión más conocida de la mecánica clásica es la mecánica newtoniana. Las propiedades dinámicas de un sistema, descrito por las características de las partículas que lo componen y las fuerzas entre ellas, provienen de la solución de las ecuaciones de Newton,

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (1.1)$$

Para un conjunto de coordenadas y velocidades iniciales, este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas permite obtener la trayectoria de cada una de las partículas, $\{\bar{r}_i(t)\}$, y todas las propiedades mecánicas del sistema, a lo largo del tiempo.

Se dice que un sistema es conservativo si las fuerzas que actúan en él provienen de una función denominada energía potencial $V = V(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$, a través de la ecuación

$$\bar{F}_i = -\nabla_i V. \quad (1.2)$$

En este caso, la energía total del sistema, la suma de la energía cinética y potencial, es una constante,

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m_i \frac{d\bar{r}_i}{dt} \cdot \frac{d\bar{r}_i}{dt} + V(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \text{const}. \quad (1.3)$$

Por ejemplo, para una partícula sujeta por un resorte que cumple con la ley de Hooke (oscilador armónico),

$$F = -kx, \quad k > 0, \quad (1.5)$$

la ecuación de Newton es unidimensional y toma la forma

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx, \quad x'' + \frac{k}{m} x = x'' + \omega^2 x = 0, \quad (1.6)$$

en donde $\omega^2 \equiv \frac{k}{m} > 0$. La solución general de esta ecuación corresponde a

$$x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t, \quad (1.7)$$

en donde las constantes A y B dependen de las condiciones iniciales. En este caso,

$$A = x(0), \quad B\omega = x'(0). \quad (1.8)$$

La energía potencial del oscilador armónico satisface la ecuación

$$F = -kx = -\frac{dV(x)}{dx}, \quad (1.9)$$

por lo tanto,

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad (1.10)$$

y la energía es una constante,

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}m\omega^2[-A\sin\omega t + B\cos\omega t]^2 + \frac{1}{2}m\omega^2[A\cos\omega t + B\sin\omega t]^2 \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2[2A^2 + 2B^2] = m\omega^2[A^2 + B^2]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Ejemplo. Considere ahora un problema en más de una dimensión. Un tiro parabólico se reduce a dos dimensiones. Dadas una posición y velocidad iniciales. de acuerdo con la Figura 1.1,

$$\bar{r}_0 = \begin{pmatrix} x(0) \\ z(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix}, \quad \bar{v}_0 = \begin{pmatrix} x'(0) \\ z'(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ D \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

las ecuaciones de movimiento determinan la trayectoria y las propiedades dinámicas. En este caso, tanto la posición como la fuerza son vectores, sin embargo es posible separar el problema en sus componentes cartesianas. La solución se presenta en la Figura 1.1.

$$\begin{aligned} \bar{F} &= -mg \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = m \frac{d^2\bar{r}}{dt^2} = m \begin{pmatrix} x'' \\ z'' \end{pmatrix}, \\ x'' &= 0, \\ x(t) &= A + Bt, \quad x'(t) = B \\ z'' &= -g \\ z(t) &= C + Dt - \frac{1}{2}gt^2, \quad z'(t) = D - gt \\ V(x, z) &= mgz, \\ E &= m \left[\frac{1}{2}(B^2 + D^2) + gC \right]. \end{aligned}$$

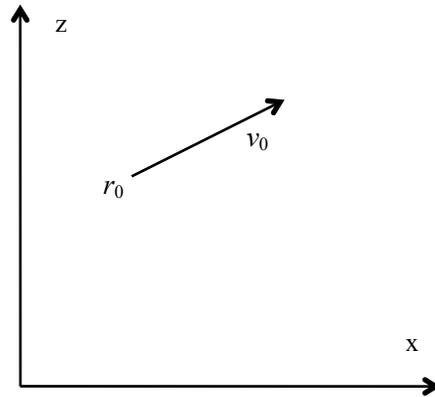


Figura 1.1. La solución del tiro parabólico con la ecuaciones de Newton.

Nuevamente, de la solución de la ecuación de Newton se obtiene que la energía es una constante.

En general, un problema de N partículas en tres dimensiones conduce a un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden.

1.1.2. La formulación de Lagrange

Una forma equivalente de la mecánica de Newton es la formulación de Lagrange. En este esquema se utiliza un conjunto de coordenadas que son relevantes para el problema que se desea analizar, denominadas coordenadas generalizadas. Se debe construir una cantidad denominada el lagrangiano y las ecuaciones de movimiento se obtienen derivado a esta cantidad. Este proceso se describe a continuación.

Por simplicidad considere a un sistema conservativo. Para este sistema, en coordenadas cartesianas,

$$F_i = \frac{d}{dt}(m_i \dot{x}_i) = -\frac{\partial V}{\partial x_i}. \quad (1.13)$$

Como $V = V(x_1, \dots, x_{3N})$ y $T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2$, entonces

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i. \quad (1.14)$$

Así, las ecuaciones de Newton toman la forma

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = -\frac{\partial V}{\partial x_i}. \quad (1.15)$$

En general, si se denotan las n coordenadas relevantes del sistema con q_i , para $i \leq n \leq 3N$, entonces

$$q_i = q_i(x_1, \dots, x_{3N}, t), \quad (1.16)$$

en donde estas coordenadas pueden ser distancias, ángulos, etc. Se define el lagrangiano del sistema como

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}(q_1, q_2, \dots, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots) \equiv T - V, \quad (1.17)$$

y en este caso las ecuaciones de movimiento quedan la forma siguiente,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial q_i}. \quad (1.18)$$

A estas ecuaciones se les denomina ecuaciones de Lagrange y son n ecuaciones diferenciales de segundo orden.

Ejemplo. Cuando el movimiento ocurre en un plano y se usan coordenadas polares, $q_1 = r$ y $q_2 = \phi$, el lagrangiano toma la forma

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) - V(r, \phi), \quad (1.19)$$

y las ecuaciones de movimiento quedan directamente en términos de las coordenadas relevantes,

$$\frac{d}{dt}(m\dot{r}) = mr\dot{\phi}^2 - \frac{\partial V}{\partial r}, \quad \frac{d}{dt}(mr^2\dot{\phi}) = -\frac{\partial V}{\partial \phi}. \quad (1.20)$$

Si se tiene una órbita circular, $\dot{r} = 0$, entonces

$$mr\dot{\phi}^2 = \frac{\partial V}{\partial r} = -F_r, \quad mr^2\ddot{\phi} = -\frac{\partial V}{\partial \phi}, \quad (1.21)$$

en donde la primera ecuación contiene a la fuerza centrípeta. Para el movimiento circular uniforme, $\dot{\phi} = \text{const}$, por lo que

$$mr\dot{\phi}^2 = -F_r = \text{const}, \quad \frac{\partial V}{\partial \phi} = 0. \quad (1.22)$$

Esto es, el momento angular, $L = mr^2\dot{\phi}$, se conserva y el potencial sólo puede depender de la variable radial.

1.1.3. La mecánica de Hamilton

Un esquema alternativo para los sistemas conservativos es la formulación de Hamilton. Esta variante utiliza coordenadas y momentos generalizados como variables básicas. Esta formulación es especialmente interesante ya que la mecánica cuántica se construye tomando como punto de partida los conceptos de la mecánica de Hamilton.

El lagrangiano permite definir al momento conjugado de la coordenada q_i ,

$$p_i \equiv \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1.23)$$

Cuando el lagrangiano no depende explícitamente de la velocidad generalizada \dot{q}_i , entonces, las ecuaciones de Hamilton conducen a

$$\frac{dp_i}{dt} = 0, \quad (1.24)$$

por lo tanto, p_i es una constante de movimiento.

El hamiltoniano de un sistema se define como

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(q_1, \dots, p_1, \dots, t) \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathbf{L}, \quad (1.25)$$

y las ecuaciones de movimiento (ecuaciones de Hamilton) toman la forma

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (1.26)$$

En este caso se tienen $2n$ ecuaciones diferenciales de primer orden. Para un sistema conservativo, el hamiltoniano coincide con la energía total,

$$\mathbf{H} = T + V = E. \quad (1.27)$$

Los momentos conjugados de una partícula que se mueve en el plano son

$$p_r = m\dot{r}, \quad p_\phi = mr^2\dot{\phi}, \quad (1.28)$$

por lo que el hamiltoniano queda en la forma

$$\mathbf{H} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2} + V. \quad (1.29)$$

Para este caso, las cuatro ecuaciones de movimiento resultan ser

$$\dot{r} = \frac{p_r}{m}, \quad \dot{p}_r = \frac{p_\phi^2}{mr^3} - \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (1.30)$$

$$\dot{\phi} = \frac{p_\phi}{mr^2}, \quad \dot{p}_\phi = -\frac{\partial V}{\partial \phi}. \quad (1.31)$$

En un sistema con potencial central, $V = V(r)$, se tiene que el momento angular, p_ϕ , es una constante de movimiento. Adicionalmente, para el movimiento circular uniforme, p_r es constante, por lo tanto, se obtiene la siguiente condición para una órbita circular,

$$\frac{p_\phi^2}{mr^3} = \frac{\partial V}{\partial r} = -F_r. \quad (1.32)$$

1.2. Los orígenes de la mecánica cuántica

A finales del siglo XIX surgieron muchas evidencias experimentales que, a largo del tiempo, dieron origen a la mecánica cuántica. En esta sección se presentan algunos casos importantes.

1.2.1. La radiación térmica

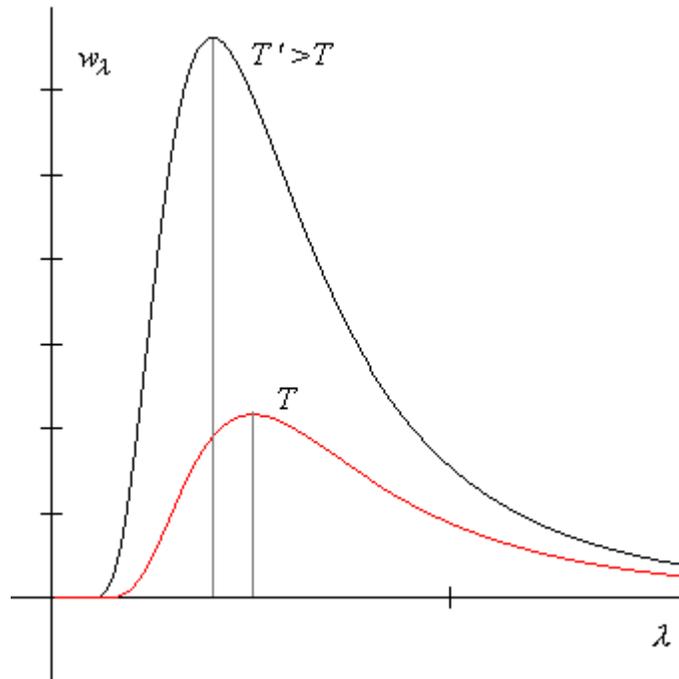


Figura 1.2. La distribución espectral de la radiación térmica para dos temperaturas diferentes.

En aquella época se analizó la distribución espectral de la radiación que emite un cuerpo, problema de la radiación térmica. La potencia total emitida por unidad de área, W , tiene un comportamiento sencillo con la temperatura y está descrito por la ley de Stefan-Boltzmann,

$$W = \sigma T^4 . \quad (1.33)$$

Esta ecuación puede deducirse con argumentos termodinámicos.

Adicionalmente, la distribución espectral de la radiación, Figura 1.2, presenta un máximo que depende en forma inversa con la temperatura,

$$\lambda_{\max} T = \text{const} . \quad (1.34)$$

A esta expresión se conoce como la ley de Wien.

Los modelos clásicos fueron incapaces de proveer un modelo adecuado para el comportamiento de la figura. Las leyes conocidas en aquel momento daban origen a la ecuación de Rayleigh-Jeans,

$$w_{\lambda}^{RJ} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} . \quad (1.35)$$

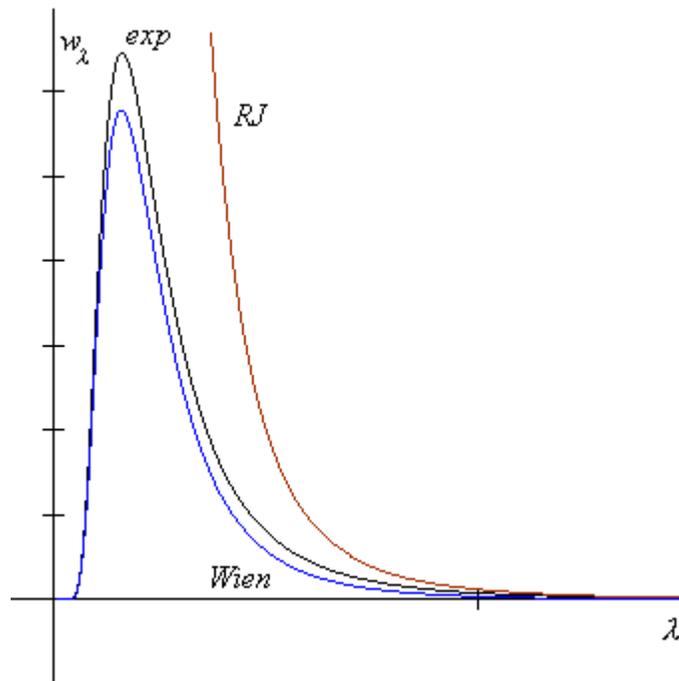


Figura 1.3. La comparación de la distribución espectral de la radiación térmica experimental con los modelos de Rayleigh-Jeans y de Wien..

Sin embargo, esta ecuación diverge para λ pequeña y la curva no es integrable, aunque este modelo funciona relativamente bien para λ muy grande. Por otro lado, se tenía una ecuación empírica que funciona mejor para λ pequeña (ecuación de Wien),

$$w_{\lambda}^{Wien} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T)}. \quad (1.36)$$

Ambas ecuaciones se muestran en la Figura 1.3. Max Planck realizó muchos intentos para obtener una ecuación que describiera el comportamiento experimental, pero siempre llegó a la expresión de Rayleigh-Jeans.

Usando un análisis de la termodinámica de los dos modelos, observó que cada uno tiene un comportamiento diferente; sin embargo, decidió proponer una ecuación que en un límite tiende al comportamiento de la ecuación de Rayleigh-Jeans, mientras que en el otro se comporta como el modelo de Wien. La ecuación de Planck,

$$w_{\lambda}^{Planck} = \frac{8\pi ch\lambda^{-5}}{\exp(ch/\lambda kT) - 1}, \quad (1.37)$$

reproduce en comportamiento experimental si el valor de h se ajusta usando los datos experimentales. Planck encontró que la única hipótesis que permite justificar esta ecuación se apartaba del sentido común de aquella época. La hipótesis de Planck indica que “cuando la materia intercambia energía en forma de radiación (con frecuencia ν), este intercambio sólo ocurre en múltiplos de una cantidad mínima igual a $h\nu$ ”. Esta hipótesis contradice la naturaleza ondulatoria de la radiación ya que parece indicar que la radiación se intercambia por “paquetes” pequeños con energía igual a $h\nu$. Planck trató de encontrar otra forma de justificar su ecuación, pero nunca lo logró.

1.2.2. El efecto fotoeléctrico y otros fenómenos

Los resultados del efecto fotoeléctrico también presentaban problemas de interpretación. Cuando se irradia un electrodo metálico de un tubo de descarga con cierto tipo de luz, en algunos casos se observa una corriente. La corriente sólo aparece a frecuencias mayores de un valor que es característico de cada metal (frecuencia umbral) y, en este caso, la corriente es proporcional a la intensidad de la radiación. Para frecuencias menores que la umbral, no se observa ninguna corriente, incluso si la intensidad es muy

grande. Cuando hay corriente fotoeléctrica, la energía cinética de los electrones crece con la frecuencia de la radiación.

Tomando en cuenta la hipótesis de Planck, Albert Einstein propone que la radiación está formada por los paquetes de Planck (fotones) y que cuando un fotón es absorbido por una partícula de materia, la energía de esta partícula se incrementa en $h\nu$. De esta forma, en el efecto fotoeléctrico, los electrones del metal pueden absorber un fotón de la radiación incidente. Si el fotón no proporciona energía suficiente al electrón, como para poder escapar de la atracción que el metal ejerce sobre él, el electrón se queda en el metal y no se observa ninguna corriente. Por el contrario, si el fotón tiene energía suficiente, parte de ésta la usa el electrón para vencer la atracción del metal y el resto queda como energía cinética. En este caso, el balance de energía tiene en la forma siguiente,

$$h\nu = W_0 + \frac{1}{2}mv^2, \quad (1.38)$$

en donde W_0 es la energía mínima necesaria para extraer un electrón del metal, y se denomina función trabajo. Esta ecuación permite explicar el comportamiento observado en el efecto fotoeléctrico y le da soporte tanto a la hipótesis de Einstein, como a la de Planck. Por otro lado, fortalece la evidencia del comportamiento corpuscular de la radiación, al menos durante la interacción con la materia.

Einstein también estudió la dependencia de la capacidad calorífica de los sólidos con la temperatura. Los modelos clásicos predicen que la capacidad calorífica molar debe ser igual a $3R$, sin embargo este resultado sólo es correcto a temperaturas altas. Para temperaturas bajas se observa que la capacidad calorífica disminuye hasta llegar a cero, en 0 K. Einstein propuso que la energía de vibración en el sólido sólo puede tomar valores que son múltiplos de $h\nu$, en donde ν es la frecuencia de la vibración. Usando la mecánica estadística calculó la energía del sólido y su capacidad calorífica molar. En este modelo se obtiene que

$$C_m = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp[h\nu/kT]}{(\exp[h\nu/kT] - 1)^2}. \quad (1.39)$$

A temperaturas altas, esta ecuación se comporta como el modelo clásico, pero a temperaturas bajas tiende a cero. Esta ecuación describe adecuadamente la tendencia

general, sin embargo la forma en que C_m tiende a cero no es la correcta, Figura 1.4. Sin embargo, este modelo sugiere que en algunos casos, la energía sólo puede tomar algunos valores particulares.

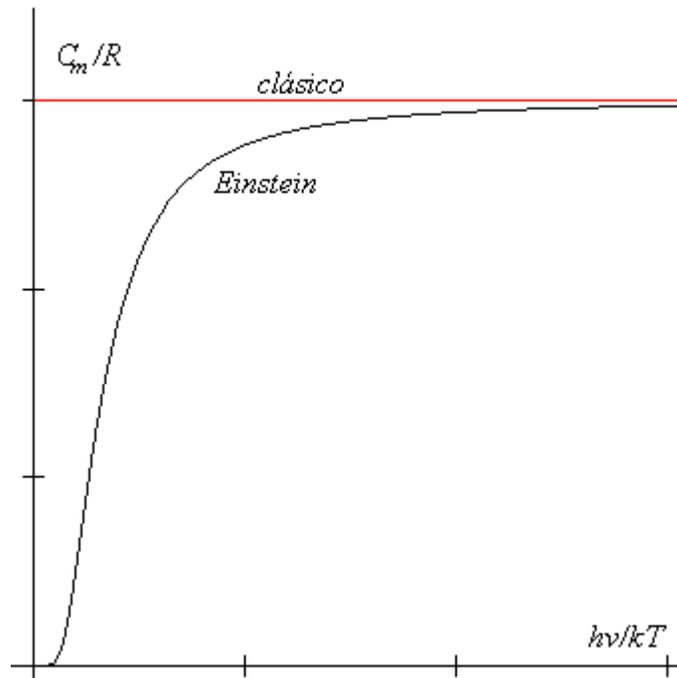


Figura 1.4. La predicción de la capacidad calorífica molar de un sólido con los modelos clásico y de Einstein.

La dispersión inelástica de rayos X o efecto Compton muestra que la longitud de onda de los rayos X dispersados por los electrones de un sólido cambia en forma proporcional al coseno del ángulo de dispersión. Este comportamiento puede explicarse si se asume que el fotón de los rayos X, al interactuar con un electrón, se comporta como una partícula, con momento $\hbar k$ y energía $h\nu$. En este caso,

$$\cos\theta \approx 1 + \frac{2\pi mc}{h}(\lambda - \lambda'), \quad (1.40)$$

en donde θ es el ángulo de dispersión y λ y λ' son las longitudes de onda incidente y dispersada, respectivamente.

1.2.3. El modelo atómico de Bohr

Niels Bohr usó esta información para proponer un modelo de la estructura del átomo de hidrógeno. Dado que las líneas espectrales se conocían con precisión, Bohr ajustó su

modelo para reproducir estos datos. El modelo atómico de Bohr se basa en dos postulados: (1) el electrón se mueve alrededor del núcleo en órbitas circulares estables, con un momento angular que es múltiplo de $\hbar \equiv h/2\pi$; y (2) cuando el átomo absorbe o emite radiación, la energía del fotón asociado, $h\nu$, coincide con la diferencia de la energía entre las dos órbitas estables involucradas. Estos postulados limitan los valores de muchas propiedades. Por ejemplo, el tamaño de las órbitas y el momento del electrón toman valores discretos, al igual que la energía,

$$E_n = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2ma_0^2 n^2}. \quad (1.41)$$

A este comportamiento se le denomina cuantización.

El modelo de Bohr funciona bien para cualquier átomo o ion de un electrón, sin embargo no es aplicable para los átomos polielectrónicos, ya que las reglas de cuantización, cuando pueden establecerse, se vuelven muy complicadas.

Poco tiempo después de que Bohr presenta su modelo atómico, Louis de Broglie propone que, de la misma forma que la radiación exhibe comportamiento ondulatorio y corpuscular, la materia también puede mostrar un comportamiento ondulatorio. Para un fotón, la energía y el momento están relacionados por la ecuación $E = pc$, por lo que el momento y la longitud de onda son inversamente proporcionales,

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.42)$$

De Broglie propone que a las partículas en movimiento también se les asocia una longitud de onda que sigue la relación anterior. Este comportamiento ondulatorio de la materia fue reportado por Davidson y Germer poco tiempo después al encontrar patrones de difracción de un haz de electrones que interactúa con un cristal.

La hipótesis de de Broglie le permitió a Bohr eliminar su primer postulado, ya que las órbitas estables del modelo de Bohr son aquellas en las que el comportamiento ondulatorio no se destruye por interferencia.

Hasta ese momento, las leyes que gobiernan el comportamiento de las partículas microscópicas eran desconocidas. La única forma de entender su comportamiento

radicaba en un conjunto cada vez más grande de hipótesis y principios, pero no existía una teoría que los contuviera a todos. Por lo que la necesidad de una teoría del mundo microscópico era evidente. La mecánica cuántica aparece como la teoría que permite explicar y predecir estos fenómenos. A lo largo de esta obra se pretende explicar como funciona esta teoría y aplicarla a los sistemas de interés en la química, como son los átomos y las moléculas.

1.3. Problemas

1. A partir de los postulados del modelo atómico de Bohr, obtenga expresiones para el radio y el momento lineal de un electrón en las órbitas estables. Demuestre que

$V_n = 2E_n = -2T_n$, donde T_n , V_n y E_n son respectivamente la energía cinética, potencial y total del sistema en una órbita permitida. (Recuerde que las órbitas son circulares.)

2. En microscopía, el máximo detalle que se puede observar es del orden de magnitud de la longitud de onda utilizada. ¿Cuál será el límite de resolución de un microscopio electrónico que usa electrones con energía cinética de 150 keV? ¿Cuántas veces más grande es éste, comparado con un microscopio óptico? (La longitud de onda en la región visible está entre 400 y 700 nm.)