

El modelo atómico aceptado actualmente consiste en un núcleo pesado con carga eléctrica positiva, compuesto por neutrones y protones, rodeado de una nube de electrones con carga eléctrica negativa y masa muy pequeña comparada con la del núcleo. El átomo es eléctricamente neutro.

De este modelo atómico se puede derivar toda la Química, como veremos más adelante.

Para ilustrar esto en el caso más sencillo, estudiaremos el átomo de Hidrógeno, que consta de un protón y un electrón. La teoría del átomo de Hidrógeno fue inventada por N. Bohr en 1913.

Problema con el átomo de Rutherford

La teoría electromagnética de Maxwell predice que una partícula cargada que está siendo acelerada, emite radiación en forma de ondas electromagnéticas. Por lo tanto los electrones que orbitan alrededor del núcleo pierden energía emitiendo radiación electromagnética. Un cálculo sencillo muestra que el átomo debiese desaparecer en un tiempo $t \sim 10^{-8}$ s.!!

La idea básica de Bohr es que el electrón en el átomo de Hidrógeno puede ocupar sólo algunas órbitas alrededor del protón. Las órbitas permitidas se llaman órbitas estacionarias, porque estando en ellas el electrón no pierde energía por radiación de luz.

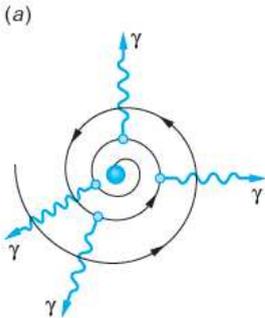


Figura 1. (a) Muestra el comportamiento clásico del electrón

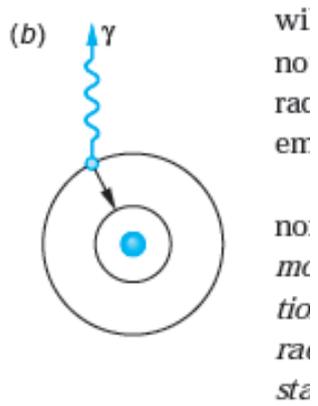


Figura 2.

(b) Muestra el comportamiento cuántico del electrón

Para determinar las órbitas estacionarias, Bohr postuló que el momentum angular, definido por $l = mvr$, donde m es la masa del electrón, v es su velocidad tangencial y r es el radio de la órbita estacionaria, sólo puede valer un múltiplo entero de una constante fundamental:

$$l = n \frac{h}{2\pi}, n = 1, 2, \dots$$

$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} / \text{ s}$ se llama la constante de Planck.

Utilizando las leyes de la Mecánica, Bohr encontró que la energía del electrón en el átomo de Hidrógeno está dada por:

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2}, R_y = 13.6 \text{ eV} \quad (1)$$

NOTA: $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$. Es la energía que adquiere un electrón al ser acelerado por una diferencia de potencial de 1 V (olt).

La energía negativa significa que el electrón está atrapado por el protón (como los planetas). Para liberarlo, debemos agregar al electrón una energía de 13.6eV (energía de ligazón del H).

La teoría de Bohr se completa con la regla de Einstein. Cada onda electromagnética(fotón) de frecuencia ν lleva un cuanto(paquete) de energía dada por

$$E = h\nu$$

Dado que la energía se conserva en todos los procesos, se obtienen las siguientes predicciones:

1) Si un electrón que está originalmente en una órbita estacionaria de número n , a una órbita estacionaria de número m , con $n < m$, se absorbe un fotón de frecuencia:

$$\nu_{nm}^a = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (2)$$

Si la frecuencia ν del fotón no coincide con ninguna de estas frecuencias características, no será absorbido por el átomo.

2) Si un electrón que está originalmente en una órbita estacionaria de número n , a una órbita estacionaria de número m , con $n > m$, se emite un fotón de frecuencia:

$$\nu_{nm}^e = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (3)$$

Con estas predicciones, Bohr pudo explicar los espectros de los átomos. El espectro de un átomo es su huella digital. Permite identificar su presencia en estrellas lejanas y en el medio interestelar.

En el caso 1) se trata de un espectro de absorción y en 2) de emisión.

El espectro de absorción permite detectar la presencia de un elemento químico al hacer pasar luz blanca por un medio conteniendo el elemento a ser estudiado. El espectro mostrará líneas oscuras en la posición correspondiente a las frecuencias dadas por (2)

El espectro de emisión permite detectar la presencia de un elemento, cuando el material se calienta y emite luz. En el espectro aparecerán líneas brillantes en las posiciones dadas por (3)

ESPECTRO DE ABSORCION Y DE EMISION DEL ATOMO DE HIDROGENO

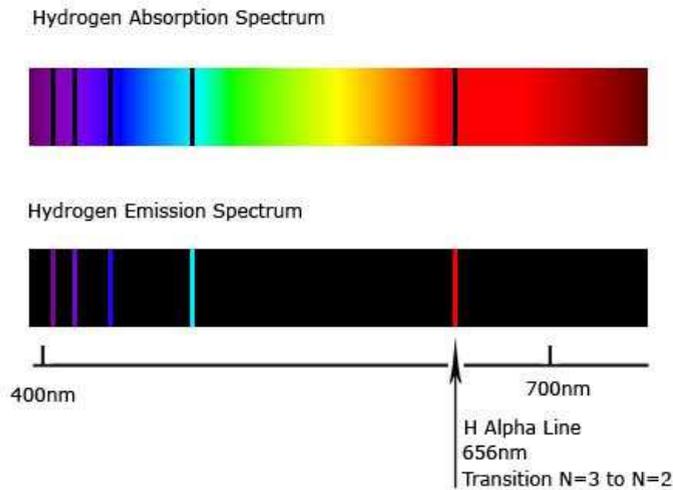


Figura 3.

Consideremos una órbita estacionaria circular de radio r . m_e es la masa del electrón.

$$m_e \frac{v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2}, \quad m_e^2 v^2 r^2 = m_e k e^2 r = \left(n \frac{h}{2\pi} \right)^2 \quad r_n = n^2 a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e k e^2}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - k \frac{e^2}{r} = -k \frac{e^2}{2r} \quad E_n = -\frac{m_e k^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

1. $a_0 = 5.29 \times 10^{-11} m$ es el radio de Bohr del átomo de Hidrógeno. Por primera vez se supo el tamaño de un átomo.
2. El espectro del átomo de Hidrógeno: $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, $m < n, n, m \in \mathbb{Z}$. $R = 1.09 \times 10^7 m^{-1}$ es la constante de Rydberg.
3. $h\nu = \frac{m_e k^2 e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, $\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e k^2 e^4}{2\hbar^2 h c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ Bohr predice $R = \frac{m_e k^2 e^4}{4\pi \hbar^3 c}$.

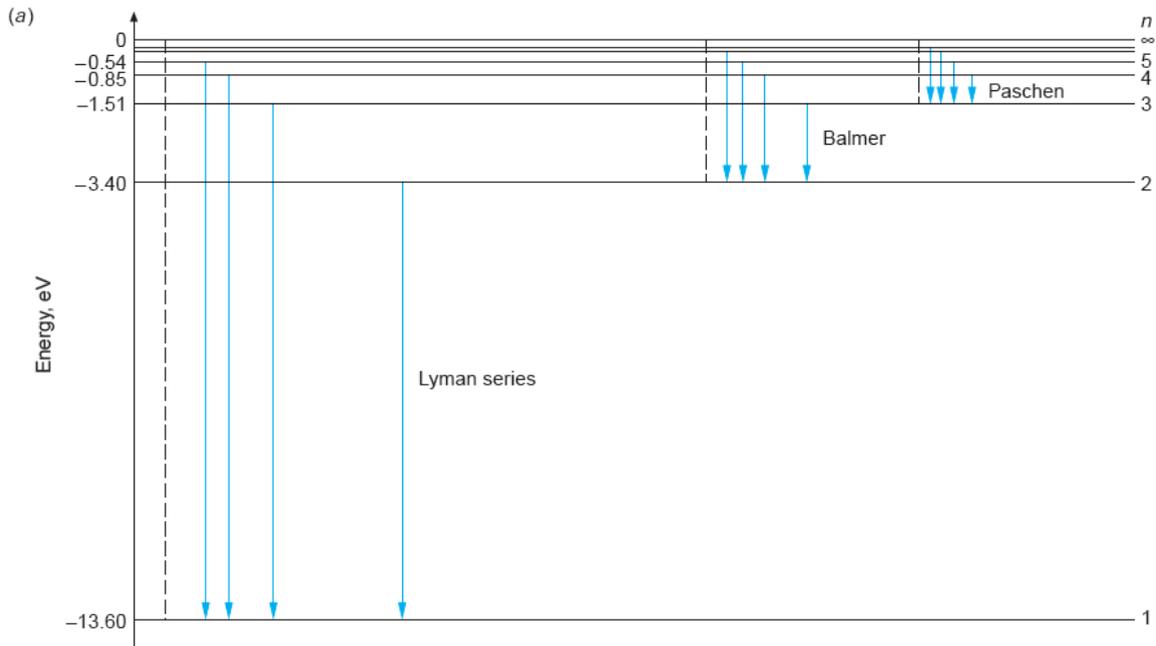


Figura 4. Niveles de energía de H, mostrando los 7 estados estacionarios más bajos y las 4 transiciones más bajas para las series de Lyman, Balmer, Paschen.

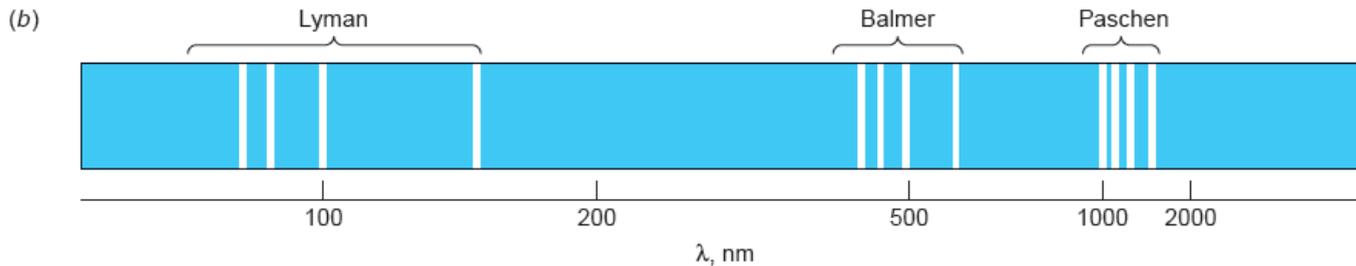


Figura 5. Líneas espectrales correspondientes a las 3 series.

Serie de Lyman $m = 1$

n	λ (nm)
	in vacuum
2	121.57
3	102.57
4	97.254
5	94.974
6	93.780
∞	91.175

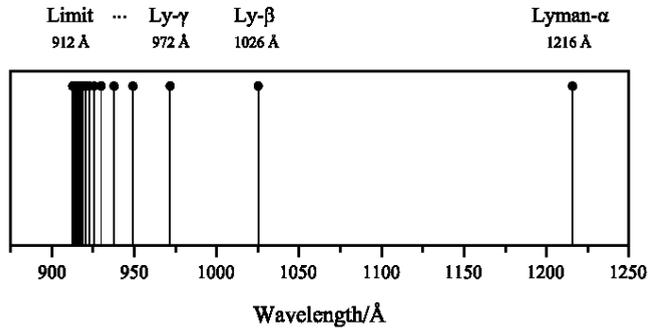


Figura 6. Serie de Lyman 1906-1914

Serie de Balmer(1885) $m = 2$

n	λ (nm)
	in air
3	656.3
4	486.1
5	434.0
6	410.2
7	397.0
∞	364.6



Figura 7.

1. Encontrar la longitud de onda de la línea H_β . Es emitida en la transición $n_i = 4, n_f = 2$.

Hasta ahora hemos considerado al núcleo con masa $M = \infty$. Sin embargo, tanto el núcleo como el electrón giran alrededor del centro de masas(CM) del sistema. Si \vec{P} es em momentum del núcleo y \vec{p} el momentum del electrón en el sistema del CM, la energía del átomo es:

$$E = \frac{1}{2M}\vec{P}^2 + \frac{1}{2m_e}\vec{p}^2 + U \quad \vec{P} + \vec{p} = 0 \quad \vec{P} = -\vec{p}$$

$$E = \left(\frac{1}{2M} + \frac{1}{2m_e} \right) p^2 + U = \frac{1}{2\mu} p^2 + U, \mu^{-1} = M^{-1} + m_e^{-1} \quad \mu: \text{masa reducida}$$

$$\mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

- $R_\mu = \frac{\mu k^2 e^4}{4\pi \hbar^3 c} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}, \frac{1}{\lambda} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

- Encuentre R_H, R_{He}

$$R_H = \frac{1.09 \times 10^7 m^{-1}}{1 + \frac{9.1094 \times 10^{-31}}{1.6726 \times 10^{-27}}} = 1.09677 \times 10^7 m^{-1}$$

- Para valores de n grandes deben ser válidos los resultados clásicos.

- Los átomos de Rydberg son aquellos en los que uno o más de sus electrones han sido excitados a un estado de muy alta energía, por lo que se localizan muy lejos del núcleo atómico y son muy sensibles a campos externos.
- Estos sistemas poseen propiedades exageradas, como prolongados tiempos de vida y fuertes interacciones interatómicas de largo alcance que pueden sintonizarse controladamente.
- Estas propiedades dan lugar a una rica variedad de fenómenos que resultan interesantes no sólo para la investigación en física fundamental, sino también para el desarrollo de tecnología.

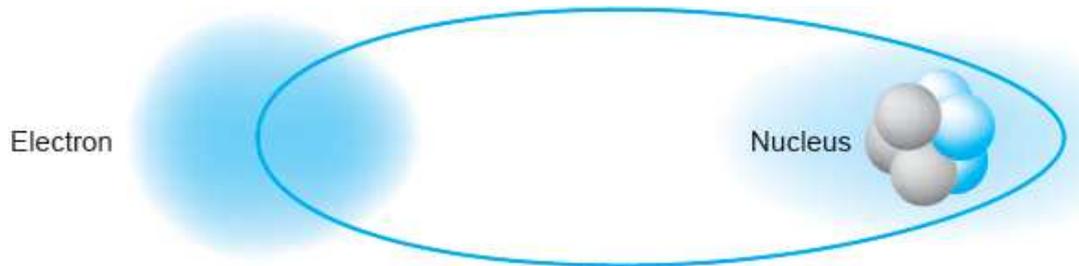


Figura 8. Un átomo de Rydberg de Litio ($Z = 3$)

- $r_n = n^2 a_0$, Si n es muy grande, el tamaño del átomo puede ser de mm , e incluso m .
- $r_{1000} = 0.1mm$.
- $\Delta E_n = E_n - E_{n-1} = -\frac{R}{n^2} + \frac{R}{(n-1)^2} = -\frac{R}{n^2} \left(1 - \frac{1}{(1-1/n)^2} \right) \simeq -\frac{R}{n^2} \left(1 - 1 - \frac{2}{n} \right) = \frac{2R}{n^3}$
- $\Delta E_\infty = 10^{-5} eV$. Vale el principio de correspondencia. El átomo es (semi)clásico.
- No se observan en condiciones normales puesto que ΔE_∞ es menor que las fluctuaciones térmicas a temperatura ordinaria $kT \simeq 10^{-21} J = 10^{-2} eV$. Las fluctuaciones térmicas ionizan este tipo de átomo rápidamente.



Figura 9. Henry Moseley

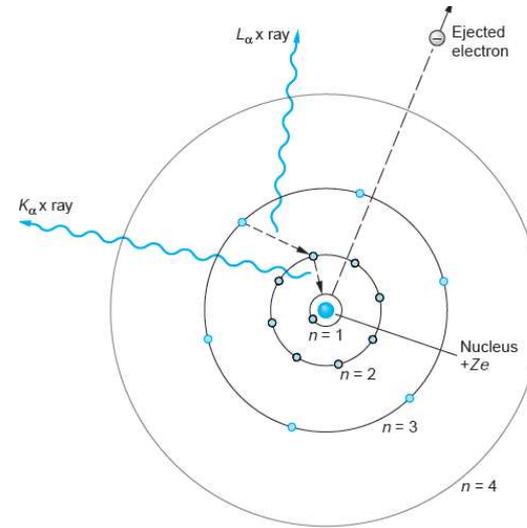
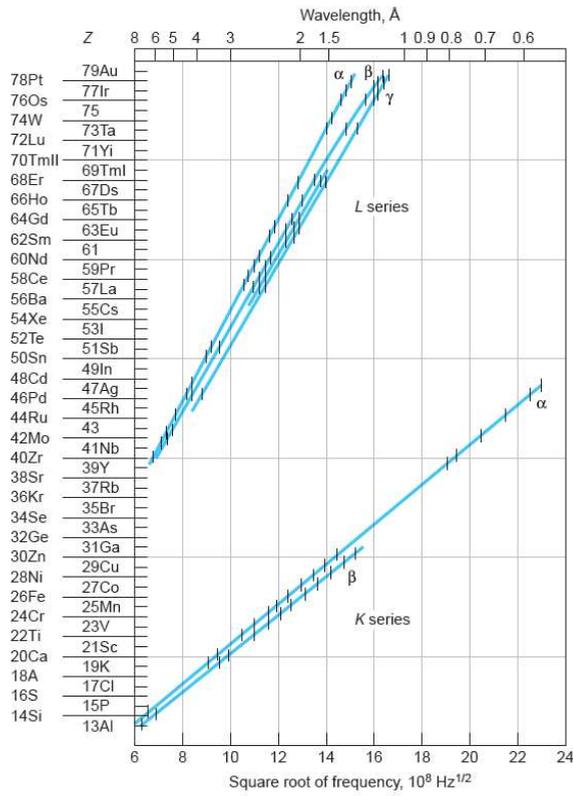


Figura 10. En un elemento con $Z \geq 12$, un electrón es arrancado del nivel $n = 1$. Para llenar esta vacancia,

electrones de niveles superiores ($n = 2, 3, \dots$) saltan al nivel 1 emitiendo un rayo X.



Moseley notó que el espectro de rayos X varía regularmente de un elemento a otro. Las líneas características del espectro de rayos X se deben a transiciones entre los niveles más bajos del átomo.

$$\sqrt{f} = A_n(Z - b), \text{ Ley de Moseley}$$

Figura 11.
Gráficos de Moseley de \sqrt{f} versus Z

- Moseley considera la energía que debe poseer un fotón al ser emitido en una transición de nivel energético mayor a uno menor. La energía la calcula a partir del modelo atómico de Bohr y tomando en cuenta el **apantallamiento** sufrido por el electrón (que va a realizar la transición) debido a la carga nuclear.
- A modo de ejemplo, para la línea K_α , el hueco que queda en la capa K se llena con un electrón de la capa L ($n=2$). Pero un electrón de la capa L ve parcialmente apantallado al núcleo por el electrón restante de la capa K, por lo que ve una carga nuclear de sólo $Z-1$. De tal manera la energía del fotón K_α puede aproximarse como una transición de $n=2$ hasta $n=1$ en un átomo con un electrón cuya carga nuclear efectiva es $Z-1$.
- Por esto $\sqrt{f} = A_n(Z - b)$.
- Propone el criterio de ordenamiento, de los elementos químicos con base en el número atómico y enuncia la ley periódica moderna: Cuando los elementos se ponen en orden de sus **números atómicos** sus propiedades físicas y químicas muestran tendencias periódicas.
- Predice la existencia de elementos con $Z = 43, 61, 75$.

$$m_e \frac{v^2}{r} = k \frac{Ze^2}{r^2}, \quad m_e^2 v^2 r^2 = m_e k Z e^2 r = \left(n \frac{h}{2\pi} \right)^2 \quad r_n = n^2 \frac{a_0}{Z}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e k e^2}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - k \frac{Ze^2}{r} = -k \frac{Ze^2}{2r}, \quad E_n = -Z^2 \frac{m_e k^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

- Apantallamiento: $Z \rightarrow Z - 1$, $E_n = -(Z - 1)^2 \frac{m_e k^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$
- $n_f = 1$, $f = (Z - 1)^2 \frac{m_e k^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$, $A_n = \frac{m_e k^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) = c R_\infty \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$
- Las longitudes de onda de la serie K son: $\lambda = \frac{c}{f} = \frac{1}{(Z - 1)^2 R_\infty \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}$
- La serie L involucra saltos a $n_f = 2$ y hay más electrones apantallados.

$$f = (Z - 7.4)^2 c R_\infty \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots$$

1. K_α para el molibdeno ($Z=42$). Comparar con la Fig. 10: $n = 2, R_\infty = 1.09 \times 10^7 m^{-1}$,

$$\lambda = \frac{1}{(42-1)^2 R_\infty \left(1 - \frac{1}{2^2}\right)} = 0.0723 \text{ nm}$$

El **experimento de Franck y Hertz** se realizó por primera vez en 1914 por James Franck y Gustav Ludwig Hertz. Tiene por objeto probar la cuantización de los niveles de energía de los electrones en los átomos. El experimento confirmó el modelo cuántico del átomo de Bohr demostrando que los átomos solamente podían absorber cantidades específicas de energía (cuantos). Por ello, este experimento es uno de los experimentos fundamentales de la física cuántica.

Por esta experiencia Franck y Hertz recibieron el premio Nobel de física en 1925.

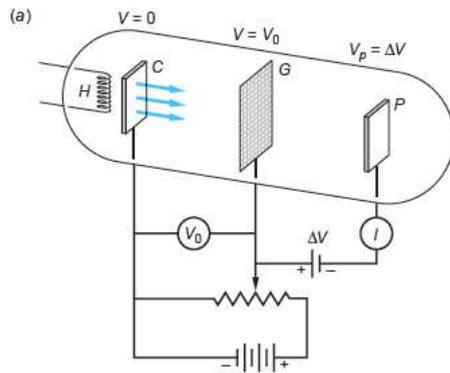


Figura 12.

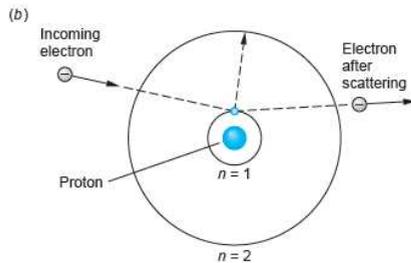


Figura 13.

Con el fin de poner en evidencia la cuantización de los niveles de energía, utilizamos un **triodo**, compuesto de un **cátodo**, de una rejilla polarizada y de un **ánodo**, que crea un haz de electrones en un tubo de vacío que contiene **mercurio** gaseoso.

Medimos entonces la variación de la corriente recibida por el ánodo con arreglo a la **energía cinética** de los electrones, y podemos deducir las pérdidas de energía de los electrones en el momento de las colisiones.

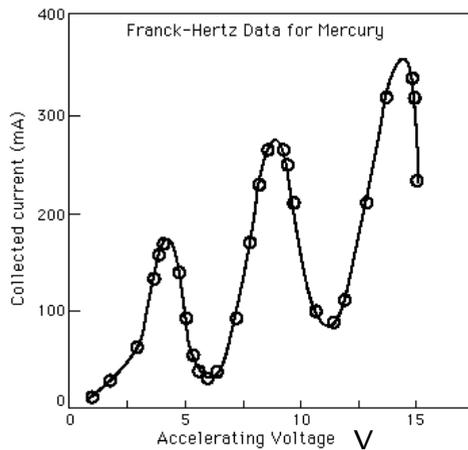


Figura 14.

- Para diferencias de potencial bajas - hasta 4,9 V - la corriente a través del tubo aumenta constantemente con el aumento de la diferencia potencial. Con el voltaje más alto aumenta el campo eléctrico en el tubo y los electrones fueron empujados con más fuerza hacia la rejilla de aceleración.
- A los 4,9 voltios la corriente cae repentinamente, casi de nuevo a cero.
- La corriente aumenta constantemente de nuevo si el voltaje se sigue aumentando, hasta que se alcanzan 9.8 voltios (exactamente 4.9+4.9 voltios).
- En 9.8 voltios se observa una caída repentina similar.
- Esta serie de caídas en la corriente para incrementos de aproximadamente 4.9 voltios continuará visiblemente hasta potenciales de por lo menos 100 voltios.

- Para potenciales bajos, los electrones acelerados adquirieron solamente una cantidad modesta de energía cinética. Cuando se encontraron con los átomos del mercurio en el tubo, participaron en colisiones puramente **elásticas**. Esto se debe a la predicción de la mecánica cuántica que un átomo no puede absorber ninguna energía hasta que la energía de la colisión exceda el valor requerido para excitar un electrón que esté enlazado a tal átomo a un estado de una energía más alta.
- Con las colisiones puramente elásticas, la cantidad total de energía cinética en el sistema sigue siendo igual. Puesto que los electrones son unas mil veces menos masivos que los átomos más ligeros, esto significa que la mayoría de los electrones mantuvieron su energía cinética. Los potenciales más altos sirvieron para conducir más electrones a la rejilla al ánodo y para aumentar la corriente observada, hasta que el potencial de aceleración alcanzó 4.9 voltios.
- La energía de excitación electrónica más baja que un átomo de mercurio puede tener requiere 4,9eV. Cuando el potencial de aceleración alcanzó 4.9 voltios, cada electrón libre poseyó exactamente 4.9 eV de energía cinética (sobre su energía en reposo a esa temperatura) cuando alcanzó la rejilla. Por lo tanto, una colisión entre un átomo del mercurio y un electrón libre podía ser **inelástica** en ese punto: es decir, la energía cinética de un electrón libre se podía convertir en energía potencial excitando el nivel de energía de un electrón de un átomo de mercurio. Con la pérdida de toda su energía cinética, el electrón libre no puede superar el potencial negativo leve en el electrodo a tierra, y la corriente eléctrica cae fuertemente.

- Al aumentar el voltaje, los electrones participan en una colisión inelástica, pierden 4.9eV , pero después continúan siendo acelerados. De este modo, la corriente medida sube otra vez al aumentar el potencial de aceleración a partir de 4.9 V .
- A los 9.8 V , la situación cambia otra vez. Allí, cada electrón ahora tiene energía suficiente para participar en dos colisiones inelásticas, excitando dos átomos de mercurio, para después quedarse sin energía cinética. Ello explica las caídas de corriente observadas. En los intervalos de 4.9 voltios este proceso se repetirá pues los electrones experimentarán una colisión inelástica adicional.

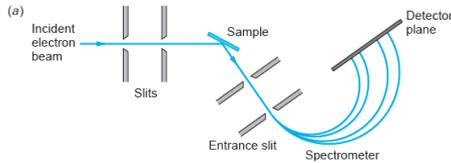


Figura 15.

Un haz de electrones incide en la muestra.

Los electrones dispersados pasan a través de los agujeros de entrada, donde son desviados por un campo magnético que sale de la figura. Son detectados en el detector.

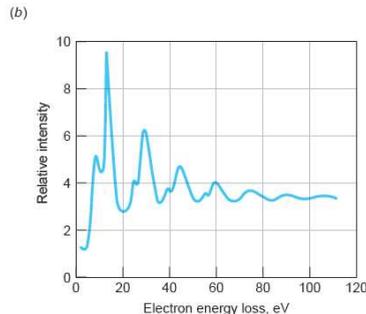


Figura 16.

Espectro de pérdida de energía en Al(Aluminio).

- Un electrón de energía incidente

E_i golpea un átomo del material y excita algunos de los modos cuánticos: vibración, rearrreglo de la red cristalina, excitación de electrones, de energía E_1 .

- El electrón sale de la muestra con energía $E_f = E_i - E_1$. Tanto E_i como E_f se pueden medir con suma precisión, con lo cual se determina E_1 .
- $R = \frac{m_e v}{e B_0}$, radio de la órbita en el espectrómetro. Determina la energía cinética final del electrón.
- E_1 caracteriza el material.