



Tema 2: Estructura Atómica y radiación atómica

1. Naturaleza atómica de la materia

1.1. Teoría atómica de Dalton

Desde el mundo antiguo han existido teorías filosóficas acerca de la composición de la materia por entidades discretas. Estas teorías trataban de definir la materia conocida desde la simplicidad de unos pocos componentes universales.

Los orígenes de las teorías científicas modernas sobre la estructura atómica de la materia se remontan a finales del siglo XVIII, cuando se estudiaron las reacciones químicas. Richter y Proust demuestran que los compuestos químicos contienen siempre las mismas proporciones de reactivos.

Dalton explica este hecho en 1803 con su teoría atómica, según la cual los distintos elementos están formados por átomos distintos. En las reacciones químicas los átomos se recombinan, sin que puedan combinarse fracciones de dichos átomos. Dalton confeccionó una primera lista de **pesos atómicos** a partir de las proporciones en las que se producían las reacciones químicas.

1.2. Ley de combinación de volúmenes e hipótesis de Avogadro

Según la ley de combinación de volúmenes de Gay-Lussac (1808) los volúmenes de gases de distintas sustancias consumidas al reaccionar, en las mismas condiciones de presión y temperatura, estaban en proporción de números enteros. Dicha ley fue explicada mediante la hipótesis de Avogadro, que postulaba que un número dado de átomos (o moléculas) ocupa el mismo volumen en todos los gases, en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Posteriormente se definió el mol como el peso molecular (o atómico para sustancias simples) expresado en gramos. Equivalentemente, un mol corresponde a la cantidad de sustancia que contiene el número de avogadro de moléculas (o átomos)

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \quad (1)$$

El número de Avogadro relaciona la unidad de masa atómica con la unidad macroscópica (el gramo):

$$1\text{gr} = N_A \text{uma}. \quad (2)$$

En efecto, la masa atómica del ^{12}C es $M_{at} = 12 \text{ uma}$. Por tanto un mol de C-12 pesa 12 gr $= N_A M_{at} = N_A 12 \text{ uma}$. Por tanto $1 \text{ gr} = N_A \text{ uma}$.

A pesar de la aceptación general de la existencia de los átomos, hasta finales del siglo XIX no se comenzó a estudiar la estructura de los mismos, con la salvedad de la hipótesis de Prout en 1815 de que todos los átomos estaban formados a partir de átomos de H, que no obtuvo gran acogida debido a que las medidas de los pesos atómicos cada vez más precisas, no daban exactamente múltiplos enteros de la masa atómica del H.

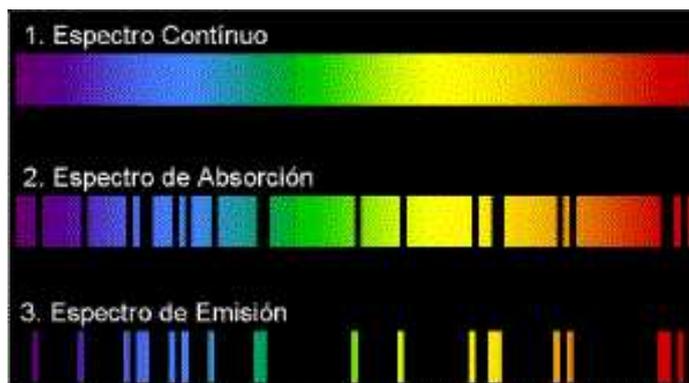


Figura 1: Espectros de absorción y emisión

1.3. Espectros atómicos

Durante el siglo XIX se habían observado los espectros de absorción y emisión de diversas sustancias. Estos consisten en una serie de líneas que corresponden a unas frecuencias determinadas para las cuales la radiación electromagnética es absorbida o emitida. Este conjunto de frecuencias es característico de cada sustancia. Es como un código de barras que permite identificar la presencia de una sustancia tanto en un material en el laboratorio como en una estrella lejana. Dichos espectros fueron asociados a la estructura atómica. Puesto que los distintos elementos se diferencian en última instancia en los átomos que los componen, los espectros deben ser característicos de dichos átomos y por tanto emitidos por éstos (en realidad también hay espectros moleculares).

Espectrómetros. Un espectrómetro es un aparato mediante el cual se discriminan y miden las longitudes de onda o frecuencias emitidas por una sustancia. En el caso de la luz visible, puede ser un prisma que dispersa a ángulos diferentes las distintas frecuencias. Para otros rangos del espectro e.m. pueden emplearse rejillas de difracción y recogerse las medidas en una placa fotográfica. Para radiación de alta frecuencia (rayos gamma) se emplean otros mecanismos basados en la ionización producida en un medio natural, que serán descritos en el tema 6.

1.4. El espectro del H. Fórmula de Balmer

El espectro del H pudo ser observado fácilmente en el siglo XIX debido a que parte del mismo está en la zona del visible. Dicha serie de líneas se conoce como serie de Balmer, quien en 1885 encontró una fórmula empírica que reproducía las longitudes de onda observadas:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3)$$

donde n es un número entero y R_{∞} es la constante de Rydberg

$$R_{\infty} = 1,09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (4)$$

Otras series del espectro del H que se encontraron en rangos de frecuencias superiores e inferiores al visible podían explicarse por la misma fórmula reemplazando 2^2 por 1^2 , 3^2 , etc.

2. Primeros modelos atómicos

2.1. Atomo de Thompson

Tras el descubrimiento del electrón y los experimentos en tubos de rayos catódicos quedó claro que los electrones eran constituyentes de los átomos. Al serle arrancados electrones, un átomo eléctricamente neutro quedaba con carga positiva. Dichos iones positivos eran mucho más masivos que los electrones. En el caso del H la masa del ión es 1836 la del electrón.

El modelo atómico de thompson consistía en un conjunto de electrones inmersos en materia cargada positivamente y que constituye la práctica totalidad de la masa atómica.

2.2. Experimento de Rutherford

Ernest Rutherford y sus estudiantes Geiger y Marsden realizaron un experimento crucial para el desarrollo de la Física Atómica. Investigaron la penetración y dispersión de partículas alfa a través de una fina lámina de oro. Observando los ángulos de dispersión encontraron una pequeña fracción de partículas que se desviaban apreciablemente e incluso alguna que retrocedía al chocar contra el blanco. Este hecho era inexplicable según el modelo de Thompson. La única explicación era que la partícula alfa chocaba contra un núcleo muy pequeño y masivo cargado positivamente (las partículas alfa tienen carga positiva igual a $2e$).

Modelo atómico de Rutherford Quedó así establecido el modelo atómico de Rutherford. El átomo debía ser como un sistema planetario en miniatura formado por una corteza de electrones orbitando en torno a un núcleo casi puntual, que contiene la práctica totalidad de la masa atómica. Frente a las dimensiones del átomo, que por mediciones indirectas de las estructuras cristalinas, debían ser como esferas de radio del orden de $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$, el radio del núcleo obtenido de las experiencias de Rutherford era del orden de un Fermi

$$1\text{fm} = 10^{-5}\text{Å} = 10^{-15}\text{m} \quad (5)$$

es decir, unas 100000 veces menor que el del átomo.

3. Modelo atómico de Bohr

El principal problema del modelo de rutherford es que un electrón orbitando alrededor del núcleo posee aceleración centrípeta. Según la teoría electromagnética una carga acelerada emite radiación electromagnética. Por lo tanto el electrón perdería paulatinamente energía hasta colapsar con el núcleo, el átomo sería inestable y emitiría radiación continuamente, lo cual está en desacuerdo con la experiencia.

El gran éxito del modelo de Bohr es que explicó teóricamente el espectro del hidrógeno. Bohr supuso que de entre todas las órbitas que un electrón puede describir en torno al núcleo, sólo unas concretas son permisibles.

3.1. Postulados del modelo de Bohr

Los postulados de Bohr se refieren a átomos hidrogenoides con un electrón y un núcleo con carga Ze

Postulado 1

El electrón describe órbitas circulares en torno al núcleo, debido a la fuerza eléctrica. Según la mecánica, la fuerza atractiva debe ser igual a la fuerza centrípeta

$$\frac{KZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (6)$$

$$K = 8,98755 \times 10^9 \text{Nm}^2/\text{C}^2$$

Postulado 2 Sólo están permitidas aquéllas órbitas en las cuales el momento angular es un múltiplo entero de $\hbar = h/2\pi$

$$l = mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (7)$$

donde la constante de Plank reducida es

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054589 \times 10^{-34} \text{Js} \quad (8)$$

En las órbitas permitidas el electrón no irradia ondas electromagnéticas

Postulado 3 El átomo puede emitir o absorber un fotón de radiación electromagnética mediante la transición del electrón de una órbita a otra, de forma que se conserve la energía total. Cuando el electrón pasa de una órbita de mayor a menor energía emite un fotón

$$E_i = E_f + h\nu \implies h\nu = E_i - E_f \quad (9)$$

Cuando el electrón absorbe un fotón, pasa a una órbita de mayor energía

$$E_i + h\nu = E_f \implies h\nu = E_f - E_i \quad (10)$$

Por tanto las posibles frecuencias de absorción y emisión están dadas por

$$h\nu = |E_f - E_i| = |\Delta E| \quad (11)$$

3.2. Radios de las órbitas

Por los postulados 1 y 2 se tiene el sistema de ecuaciones

$$\frac{KZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (12)$$

$$mvr = n\hbar \quad (13)$$

de la segunda ecuación

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (14)$$

Sustituyendo en la primera

$$KZe^2 = mv^2r = m \frac{n^2\hbar^2}{m^2r^2}r = \frac{n^2\hbar^2}{mr} \quad (15)$$

Despejando el radio

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{KZe^2m} = \frac{n^2}{Z}a \quad (16)$$

donde la constante a es el radio de Bohr

$$a = \frac{\hbar^2}{Ke^2m} = 0,529\text{\AA} \quad (17)$$

En el caso del átomo de hidrógeno, $Z = 1$, se obtiene para la primera órbita $n = 1$, $r=a=0.529\text{\AA}$

Ejercicio. Calcular el valor de las constantes $\hbar c$, Ke^2 , $\alpha = \frac{Ke^2}{\hbar c}$, demostrar que el radio de Bohr es $a = \frac{\hbar c}{\alpha mc^2}$ y calcularlo.

Solución.	$\frac{\hbar c}{Ke^2}$	$\frac{1973 \text{ eV } \text{\AA}}{14.39976 \text{ eV } \text{\AA}}$	Radio de Bohr
	$\frac{\hbar c}{Ke^2}$	137.036	
	$\alpha = \frac{Ke^2}{\hbar c}$	$\frac{1}{137,036}$	(cte. de estructura fina)

$$a = \frac{\hbar^2}{Ke^2m} = \frac{\hbar^2 c^2}{Ke^2 mc^2} = \frac{\hbar c}{\alpha mc^2} = 137 \frac{1973 \text{ eV } \text{\AA}}{0,511 \times 10^6 \text{ eV}} = 0,529\text{\AA} \quad (18)$$

3.3. Radios de las órbitas

Primero calculamos la velocidad

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{n\hbar}{m} \frac{KZe^2m}{n^2\hbar^2} = \frac{ZKe^2}{n\hbar} = \frac{Z}{n}\alpha c \quad (19)$$

La energía de la órbita es $E = T + V$, donde la energía cinética es

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{ZKe^2}{n\hbar} \right)^2 = \frac{1}{2}m\alpha^2 c^2 \frac{Z^2}{n^2} = \quad (20)$$

y la energía potencial

$$V = -\frac{KZe^2}{r} = -KZe^2 \frac{KZe^2m}{n^2\hbar^2} = -m \left(\frac{ZKe^2}{n\hbar} \right)^2 = -2T \quad (21)$$

Por lo tanto la energía total

$$E = T - 2T = -T = -\frac{\alpha^2 mc^2}{2} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (22)$$

Ejercicio. Calcular la energía de la primera órbita en el átomo de H

Solución. Para el H, $Z = 1$. Para la primera órbita, $n = 1$

$$E = -\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 = -\frac{511000 \text{ eV}}{2 \times (137)^2} = -13,6 \text{ eV} \quad (23)$$

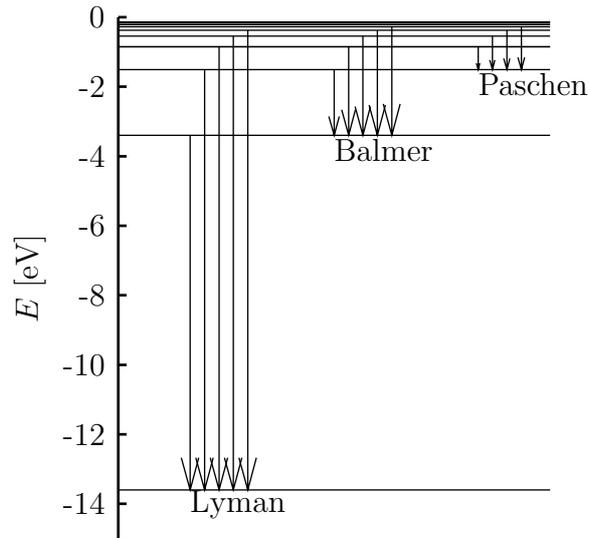


Figura 2: Espectro del H

3.4. Energía de ligadura

El estado fundamental corresponde a la órbita de mínima energía, más próxima al núcleo, con $n = 1$. Para el H esta energía es de -13.6 eV.

La energía mínima que hay que comunicar al átomo para arrancar el electrón se denomina energía de ligadura o potencial de ionización, I_p . Para el hidrógeno, $I_p = 13,6$ eV.

3.5. El espectro del hidrógeno

El esquema de niveles energéticos permitidos del H se muestra en la figura 2.

Los primeros niveles para $Z = 1$ son $E_1 = -13,6$ eV, $E_2 = -3,40$ eV, $E_3 = -1,51$ eV, $E_4 = -0,85$ eV.

Espectro de emisión: Cuando un átomo está en un estado excitado $n > 1$, puede producirse una transición al nivel $m < n$ emitiendo un fotón de energía

$$h\nu = E_n - E_m = E_R Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

donde $E_R = 13,6$ eV es la constante de Rydberg de energía (o potencial de ionización del H).

La longitud de onda es $\lambda = c/\nu \implies$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{hc} E_R Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

con

$$\frac{E_R}{hc} = \frac{E_R}{2\pi\hbar c} = \frac{13,6\text{eV}}{2\pi \cdot 1973\text{eV}\text{\AA}} = 1,097 \times 10^{-3} \text{\AA}^{-1} = 1,097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$$

m	serie	rango de frecuencias
1	Lyman	ultravioleta
2	Balmer	visible
3	Paschen	infrarrojo
4	Brackett	
5	Pfund	

Cuadro 1: Series del H

que es justamente la cte. de Rydberg en inversos de longitudes de onda. Esta fórmula corresponde a la fórmula de Balmer para $m = 2$. Para otros valores de m obtendríamos las diversas series de líneas del H de la tabla 1.

4. Mecánica cuántica (MC)

El éxito de la teoría de Bohr condujo al desarrollo posterior de la mecánica cuántica (MC). Esta es la parte de la Física que se aplica a los sistemas microscópicos (átomos, núcleos, moléculas, etc). Según esta teoría las partículas no describen trayectorias definidas y sólo se puede conocer la probabilidad de encontrar una partícula en determinada región del espacio. El estado físico se describe por una función de onda compleja. Por ejemplo, para un electrón en el átomo de H, la función de onda será una función de \vec{r} y t

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t).$$

La probabilidad de encontrar alelectrón en un volumen dV en el punto \vec{r} y en el instante t es

$$dP = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV.$$

La probabilidad total debe ser uno, por lo que la integral de volumen

$$\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1.$$

La función de onda se obtiene resolviendo la ecuación de Schroedinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\vec{r}) \Psi$$

donde $V(\vec{r})$ es la energía potencial.

Las órbitas estacionarias clásicas corresponden en MC a ondas estacionarias del tipo

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}.$$

Resolviendo la ecuación de Schroedinger se obtienen las energías E y funciones de onda $\psi(\vec{r})$ de los estados cuánticos estacionarios. Para el átomo de H se obtienen las mismas energías que en el modelo de Bohr. Ahora bien, desde el nuevo punto de vista, el electrón ya no

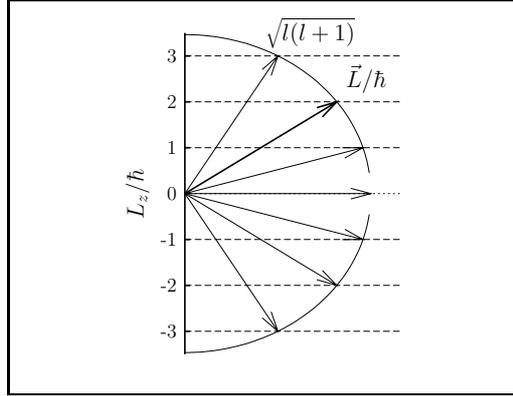


Figura 3: Cuantización de la orientación del momento angular

describe una órbita, sino que está descrito por la función de onda $\psi(\vec{r})$. Por ejemplo, para el nivel $n = 1$ se obtiene

$$\psi_1(r) = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}}$$

donde a = radio de Bohr.

5. Números cuánticos

Para cada valor de la energía o del número cuántico principal, n , se encuentran distintas funciones de onda independientes que verifican la ecuación de Schrödinger. Se dice que los niveles energéticos están degenerados. Los distintos estados de cada nivel difieren en otras magnitudes, que están también cuantizadas y se caracterizan por números cuánticos adicionales.

- **Número cuántico azimutal** $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Caracteriza el momento angular del electrón $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Los valores de l se denotan por letras s,p,d,f,g,... Los

primeros estados caracterizados por los números cuánticos nl del H son:

1s	$n = 1$
2s 2p	$n = 2$
3s 3p 3d	$n = 3$

- **Número cuántico magnético** $m_l = -l, -l + 1, \dots, l$. Según la Mecánica Cuántica, las distintas orientaciones del vector de momento angular \vec{L} están cuantizadas. Para un valor fijo del módulo

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

los posibles valores de L_z son

$$L_z = \hbar m_l \tag{24}$$

donde $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. Para un valor dado del número cuántico l , existen en total $2m_l + 1$ orientaciones posibles.

▪ **Número cuántico de espín, m_s .**

El espín \vec{S} es un momento angular intrínseco del electrón, cuyo módulo es constante

$$S = \sqrt{32}\hbar = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)} \quad (25)$$

pero sus direcciones en el espacio están cuantizadas:

$$S_z = \hbar m_s, \quad m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (26)$$

El estado de un electrón en un átomo está caracterizado por los cuatro números (n, l, m_l, m_s) .

6. Estructura electrónica de átomos complejos

6.1. Algunas definiciones

Estado electrónico: órbita ocupada por un electrón.

Átomo complejo: un átomo con más de un electrón.

Estado fundamental: estado de mínima energía.

6.2. Principio de exclusión de Pauli

Cada uno de los electrones en un átomo con muchos electrones ocupa una órbita caracterizada por números cuatro cuánticos (n, l, m_l, m_s) . El principio de exclusión de Pauli establece que no puede haber dos electrones con todos los números cuánticos iguales.

6.3. Estructura de capas

Capa electrónica: el conjunto de estados electrónicos con el mismo valor del número cuántico n . En una capa puede haber a lo sumo $2n^2$ electrones. En espectroscopía a cada capa se le asigna una letra mayúscula: K, L, M, N, ...

Capa	n	electrones
K	1	2
L	2	8
M	3	18
N	4	32
O	5	50

Salvo que se le comunique energía, el átomo se encuentra en el estado fundamental. Este se obtiene añadiendo electrones a las capas de menor a mayor energía. La energía total del átomo se obtiene como la suma de las energías individuales de un electrón.

K	$1s^2$			
L	$2s^2$	$2p^6$		
M	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	
N	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$
O	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$
P	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	
Q	$7s^2$			

Figura 4: Regla de Madelung

6.4. Subcapas

En un átomo complejo las energías y órbitas de los electrones individuales no coinciden con las del átomo hidrogenoide con carga Ze . Esto es debido a que los electrones interactúan y se repelen entre ellos. El efecto principal de la repulsión consiste en un incremento de la energía de cada estado con respecto a la del átomo hidrogenoide. La presencia de los otros electrones apantalla parcialmente la carga nuclear, de manera que los electrones observarán en general una carga neta menor. Este efecto es mayor para las capas más externas o con mayor valor del momento angular. Dentro de una capa, los estados con mayor valor del momento angular tienen mayor energía. Cada capa (n) se divide entonces en **subcapas** (nl) con distinta energía. La energía no depende de m_l, m_s . Cada subcapa puede contener $2(2l + 1)$ electrones.

6.5. Configuraciones electrónicas

Una regla práctica para colocar los electrones en las distintas subcapas es la regla de Madelung (figura 4), que indica la ordenación de energías.

Por ejemplo, la configuración electrónica del átomo de potasio ($Z = 19$) sería

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

donde el superíndice indica el número de electrones en cada subcapa (nl). Hay excepciones a la regla de Madelung.