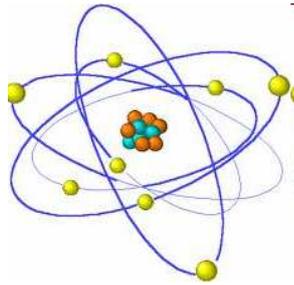


Bohr

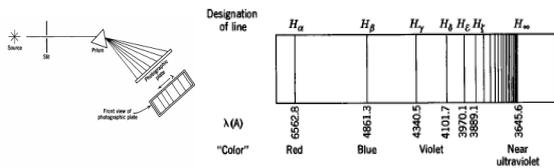


Bohr

Situacion a partir del modelo de Rutherford

Modelo Planetario?! problemas

Las Lineas espectrales



Midiendo λ se obtuvo para el hidrogeno



Esta secuencia pudo ser representada por una formula determinada por Balmer en 1885

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{\AA}$$

Rydberg en 1890 (maso) escribio

con $k = 1/\lambda \Rightarrow$

$$k = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ con } n=3,4,5$$

R_H = constante de Rydberg que vale $109677,576 \pm 0.012 \text{ cm}^{-1}$

Para otras lineas se encontro lo siguiente

Names, Wavelength Ranges, and Formulas for the Hydrogen Series

Lyman	Ultraviolet	$k = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	Near ultraviolet and visible	$k = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	Infrared	$k = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	Infrared	$k = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 5, 6, 7, \dots$
Pfund	Infrared	$k = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 6, 7, 8, \dots$

Pero que quiere decir todo esto?

Como justificar que sea discreto?

El modelo de Bohr

En 1913 Bohr desarrollo una teoria cuantitativa para describir este

fenomeno

Postulados:

1. Un electron se mueve en una orbita circular alrededor del nucleo en el campo coulombiano, de acuerdo con la leyes de la mecanica clasica

O sea que existe el nucleo, observar que habla de movimiento clasico.

2. Las unicas orbitas posibles son aquellas para las que el momento angular orbital L es un multiplo entero de la constante de Planck dividida por 2π .

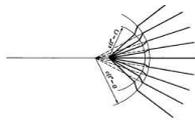
Aqui introduce "cuantificacion" pero a diferencia de Planck, el no habla de energia sino de momento angular

$$L = \frac{nh}{2\pi}, \text{ para } n = 1, 2, 3, \dots$$

Recordemos que Planck propuso $E = nh\nu$, con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

3. Si bien el electron esta constantemente acelerado, no emite radiacion electromagnetica. Luego su energia se mantiene cte.

Rompe con la vision clasica del electromagnetismo e introduce el concepto de la estabilidad del atomo. Pues al estar en una orbita circular esta acelerado y por lo tanto deberia radiar



4. El electron emite radiacion electromagnetica si, estando en un estado de energia total E_i , hace una transicion a un estado de energia E_f (ambos compatibles con la condicion 2). La radiacion emitida en este caso es de frecuencia

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

Ver la analogia con Planck y su analisis de la emision de los osciladores!
Pero tambien vale en este caso para la absorcion!

Introduce esta regla de seleccion a la Einstein

Consistencia de Bohr y Planck

Supuso que los electrones no podian moverse sobre todos los "camino Clasicos"

Luego de probar diferentes alternativas adopto a Planck y propuso

Sean E_1 y E_2 las energias del electron cuando se mueve en los "camino" inicial y final, entonces

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Consistencia de Bohr y Planck

Supuso que los electrones no podian moverse sobre todos los "camino Clasicos"

Luego de probar diferentes alternativas adopto a Planck y propuso

Sean E_1 y E_2 las energias del electron cuando se mueve en los "camino" inicial y final, entonces

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

PERO cuales serían los caminos permitidos?

Como ya vimos su propuesta era que el momento angular del electron en una orbita circular alrededor del nucleo debía ser un multiplo de $h/2\pi$.

Observemos que Segun vimos al estudiar a Planck, las orbitas que correspondian a los osciladores eran elipses en el espacio pq .
Teniamos que habiamos impuesto la condicion que el area determinada por la elipse debía tener un area multilo de h .

Este area es

$$\oint p_x dx$$

Con \oint la integral sobre un ciclo completo.
observar que la integral es siempre positiva.

Recordemos la similitud entre un movimiento circular (proyeccion) y un movimiento oscilatorio

Sea ahora el electron

Sean ahora las variables conjugadas, el desplazamiento ϕ y el momento p_ϕ que es el momento angular usual, luego, usando plank

$$\oint p_\phi d\phi = nh$$

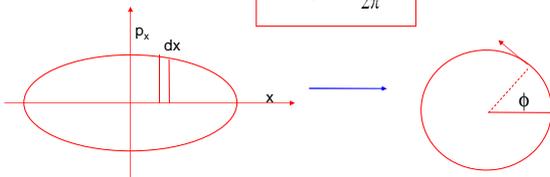
Pero p_ϕ es constante, luego

$$\oint p_\phi d\phi = p_\phi \oint d\phi = 2\pi p_\phi = nh$$

$$p_\phi = m r^2 \dot{\phi} = I \omega$$

Entonces

$$p_\phi = \frac{nh}{2\pi}$$



El Atomo de Bohr con un solo electron

Implicancias de la hipotesis de Bohr

Tenemos un nucleo de carga $+Ze$ y correspondientemente una masa M

Sea un unico electron de carga $-e$ y masa m

Seria un Hidrogeno, Helio una vez ionizado o Litio 2 veces ionizado (varia coulomb para cada caso).

La condicion de equilibrio mecanico

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow$$

$$Ze^2 = mv^2 r$$

O sea la atraccion coulombiana iguala a la fuerza centripeta.

Por otro lado el momento angular es

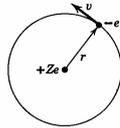
$$L = mvr$$

y por Bohr tenemos

$$L = mvr = \frac{n\hbar}{2\pi} \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots$$

Pero sea $\hbar = h/2\pi \Rightarrow$

$$mvr = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr}$$



De donde

$$Ze^2 = mv^2r = mr \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr}$$

De modo que

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2}$$

y tambien

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{n\hbar}{m} \frac{mZe^2}{n^2\hbar^2} = \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

Podemos ahora calcular la energia en una dada orbita, en ese caso

$$E = T + V$$

con la energia potencial en alguna de las orbitas aceptables dado por el trabajo de traerla de ∞

$$V = \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{r}$$

y para la energia cinetica en la orbita asociada es

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{Ze^2}{m\hbar} \right)^2 = \frac{Ze^2}{2r}$$

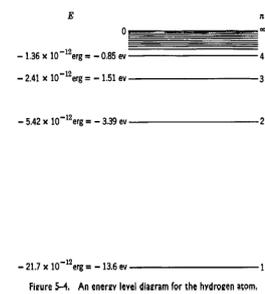


Figure 5-4. An energy level diagram for the hydrogen atom.

Ahora resulta que podemos calcular la frecuencia asociada radiacion en terminos de las energias de los niveles

De la relacion para La energia cinetica

$$Ze^2 = mrv^2 = \frac{mm^2 v^2}{m^2 r^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{mr}$$

Entonces

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$v = \frac{Ze^2}{n \hbar}$$

$$E = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{Ze^2}{2 \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2}} = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

De donde para la frecuencia de transicion

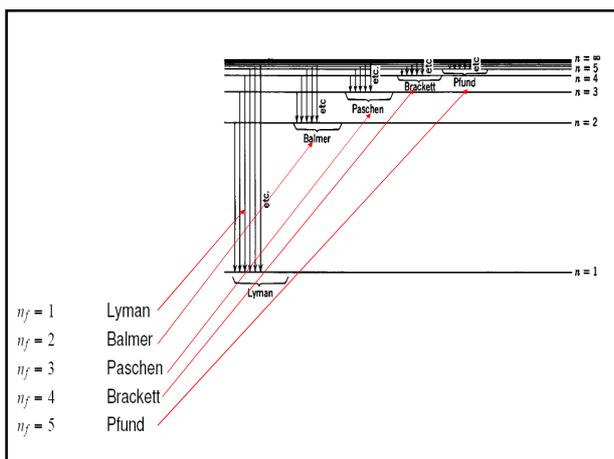
$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{mZ^2 e^4}{4 \pi \hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Con $k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ Se reescribe (Rydberg)

$$k = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad R_\infty = \frac{me^4}{4 \pi c \hbar^3}$$

Luego, de acuerdo a Bohr, cada una de las 5 series conocidas corresponde a un suconjunto de transiciones asociadas con un cierto valor del estado ("cuantico") final n_f

$n_f = 1$	Lyman
$n_f = 2$	Balmer
$n_f = 3$	Paschen
$n_f = 4$	Brackett
$n_f = 5$	Pfund



Como se consigue esto?

Usualmente los atomos estan en su estado fundamental $\Rightarrow n = 1$

Luego las transiciones por absorcion son de $n = 1$ a $n > 1$

Si uno calienta suficientemente el gas \Rightarrow

$$\frac{P_{n=2}}{P_{n=1}} = \frac{\exp(-E_{n=2}/kT)}{\exp(-E_{n=1}/kT)}$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$$

$$E_{n=2} = -5.4 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$$E_{n=1} = -21.7 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$$\frac{P_{n=2}}{P_{n=1}} = \exp(-16.3 / (1.38 \cdot 10^{-4}) \cdot T) = \exp\left(\frac{-1.1812}{T} \cdot 10^5\right)$$

Si $T = 300$

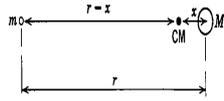
$$\exp\left(\frac{-1.1812}{300} \cdot 10^5\right) = 1.0088 \times 10^{-171}$$

$$\exp\left(\frac{-1.1812}{10^5} \cdot 10^5\right) = 0.30691$$

La masa nuclear es finita

Pero la masa del nucleo no es infinita

El centro de masa esta en $m(r-x) = Mx$



de donde

$$x = \frac{m}{m+M}r$$

$$r-x = \frac{M}{m+M}r$$

ahora para el momento angular total

$$L = I\omega$$

$$I = \sum m_i r_i^2$$

Con I el momento de inercia

$$L = m(r-x)^2\omega + Mx^2\omega$$

Reemplazando lo anterior

$$L = m\left(\frac{M}{m+M}r\right)^2\omega + M\left(\frac{m}{m+M}r\right)^2\omega$$

$$= \frac{mM}{m+M}r^2\omega$$

Ahora Bohr propone:

Las orbitas posibles son aquellas en la que el momento angular total del atomo satsface las relaciones originales

Del mismo modo que antes:

$$\frac{mM}{m+M}r^2\omega = \frac{mM}{m+M}rv = nh$$

$$\mu v^2\omega = \mu rv = nh$$

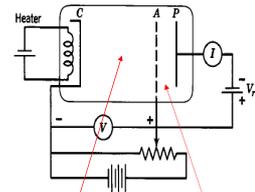
Resulta que con esta correccion

$$k = R_M Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R_M = \frac{mM}{(m+M)} \frac{e^4}{4\pi\hbar^3}$$

Con lo que R_H coincide con el valor experimental en 3/100000

Experimento de frank-Hertz



Se toma un "tubo" con vapor de Hg .

Se aplica un potencial acelerador.

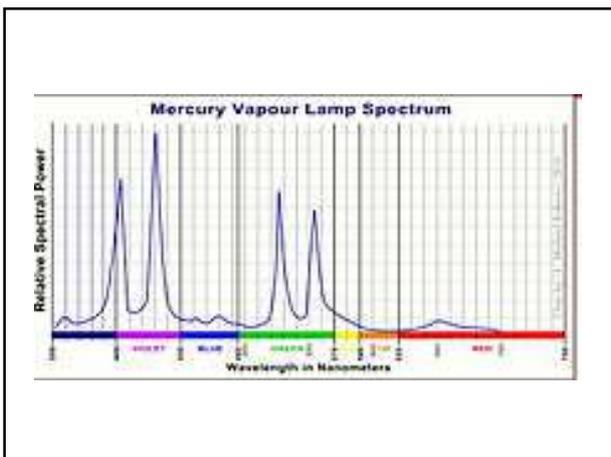
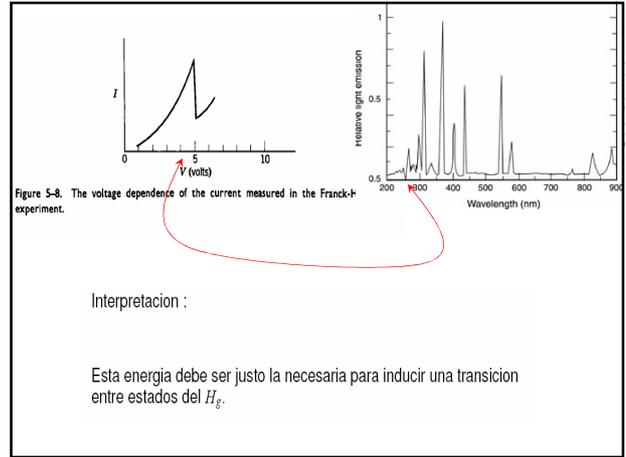
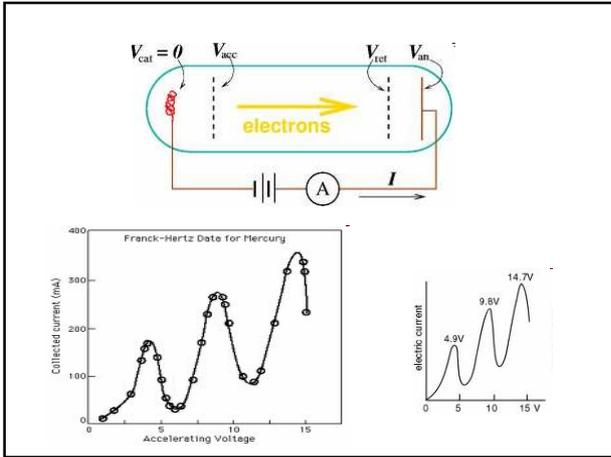
A voltage V aparece una corriente I .

La corriente I crece monotonamente con V .

Cuando V alcanza un valor de $V = 4.9V$ se produce una caída abrupta de la corriente I

Potencial acelerador

Potencial retardador



Cuando la diferencia de potencial es un poquito por encima de $4.9V$ el electron deberia pasarle algo justo antes del anodo

Si se sigue aumentando el potencial la corriente tiene que volver a crecer....

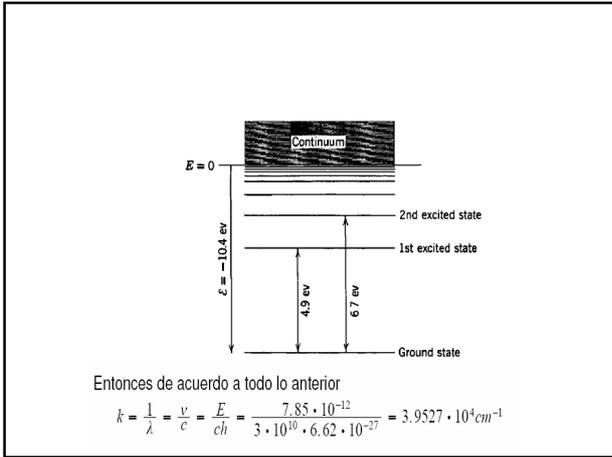
Si la energia era menor que $4.9eV$ no hay emision de lineas espectrales

(eV es la energia que gana un electron al ser acelerado por una diferencia de potencial de $1V$.)

$1eV = 1.602176J$

Entonces de acuerdo a todo lo anterior

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{ch} = \frac{7.85 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot 10^{10} \cdot 6.62 \cdot 10^{-27}} = 3.9527 \cdot 10^4 cm^{-1}$$

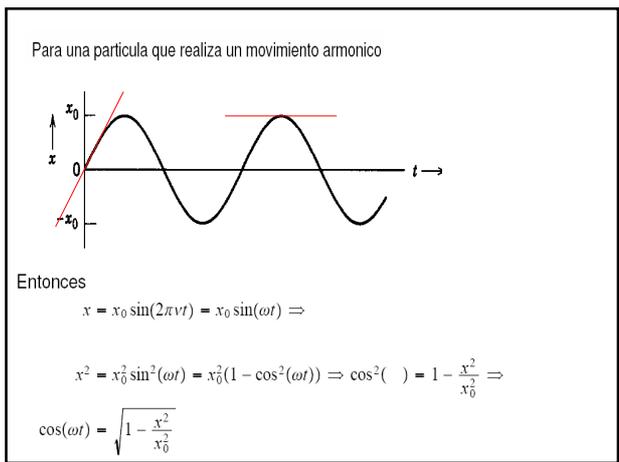
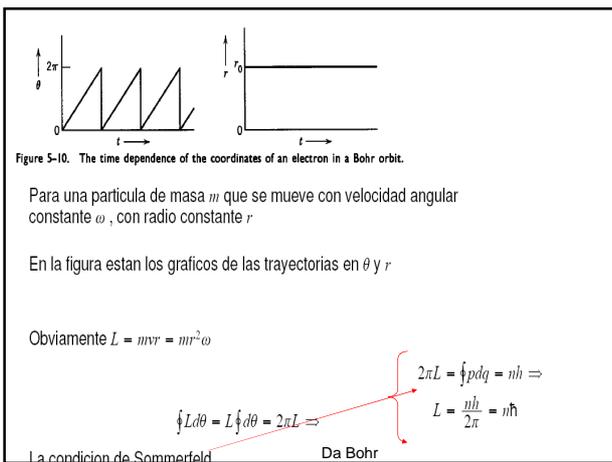


Wilson Sommerfeld

Wilson y Sommerfelds propusieron en 1916 lo siguiente:
 Para todo sistema fisico en el que las coordenadas son funciones periodicas del tiempo, hay una condicion cuantica en cada coordenada:

$$\oint p_q dq = n_q h$$

donde q es una coordenada y p_q es el momento asociado. n_q toma valores enteros y \oint es sobre un periodo de q



$$dx = x_0 \omega \cos(\omega t) dt$$

$$\frac{dx}{dt} = x_0 \omega \cos(\omega t)$$

y el momento asociado es

$$p = m \frac{dx}{dt} = x_0 m \omega \cos(\omega t)$$

Si ahora aplicamos la regla

$$\oint p \, dq = \oint p \, dx = \oint x_0 m \omega \cos(\omega t) \, dx = nh$$

$$= \oint x_0 m \omega \sqrt{1 - \frac{x^2}{x_0^2}} \, dx$$

que resulta

$$\oint p \, dx = x_0^2 m \omega \pi$$

Notamos ahora que la energía del oscilador está dada por, la energía cinética cuando el término de la energía potencial se hace mínima y eso corresponde a $t = 0$

Luego con

$$v = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0} = x_0 \omega \Rightarrow$$

$$E = \frac{1}{2} m (x_0 \omega)^2$$

Entonces comparando con \oint resulta

$$\oint p \, dx = x_0^2 m \omega \pi = E 2\pi \frac{1}{\omega} = \frac{E}{\nu} = nh \Rightarrow$$

$$E = nh\nu$$

Que es Planck

(Observar que las \oint son las áreas de las famosas elipses)

Principio de Correspondencia

En 1923 Bohr publicó el ppo de correspondencia

1. Las predicciones de la teoría cuántica deben corresponderse con la visión clásica para números cuánticos muy altos (Planck-para bajas frecuencias)

2. A selection rule holds true over the entire range of the quantum number concerned. Thus any selection rules which are necessary to obtain the required correspondence in the classical limit (large n) also apply in the quantum limit (small n).

Entonces por ejemplo cuando estudiamos el proceso de emisión

$$E_{\text{foton}} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right] = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{2n+1}{(n+1)^2 n^2} \right]$$

$$\text{Con } a_0 = e^2 / (2hcR_H)$$

Para n muy grande

$$E_{\text{foton}} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{2n+1}{(n+1)^2 n^2} \right]_{n \rightarrow \infty} \approx \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{2n}{n^4} \right] = \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{n^3}$$

De donde

$$h\nu = \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{n^3} \Rightarrow v^2 = \frac{e^4}{a_0^2 h^2 n^6}$$

Clasicamente...

Si calculamos la frecuencia del electron obtenemos con $Ze^2 = mv^2 r$ y $Z = 1$

$$v^2 = \left(\frac{v}{2\pi r} \right)^2 = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \frac{e^2}{mr^3} = \frac{e^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{m} \frac{1}{a_0^3 n^6}$$

Por correspondencia ambas expresiones deben ser iguales

$$\frac{e^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{m} \frac{1}{a_0^3 n^6} = \frac{e^4}{a_0^2 h^2 n^6}$$

de donde obtenemos

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

Con esto $R_H = 109500 \text{ cm}^{-1}$ y el experimental es 109700 cm^{-1}

Respecto de los rayos x

Se producen cuando electrones muy energeticos inciden sobre un blnaco muy energeticos $\Rightarrow 10 - 100 \text{ keV}$

donde

$$1 \text{ eV} = 1.60217653(14) \times 10^{-19} \text{ J}^{[1]}$$

- $h = 6.58211899(16) \times 10^{-16} \text{ eV s}$;
- $h c = 197.3269631(49) \text{ eV nm}$ (or MeV fm)

$$\frac{1 \text{ eV}}{k_B} = \frac{1.60217653(14) \times 10^{-19} \text{ J}}{1.3806505(24) \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 11604.505(20) \text{ kelvins}$$

Critica a Wilson Sommerfeld

La ppal es que solo sirve para sistemas periodicos
Ademas solo se puede aplicar a atomos de 1 electron