

Teoría de Planck

hipótesis: la energía de un oscilador es un múltiplo entero de $h\omega$.

$$\boxed{E = n h \omega} \quad \text{cte a determinar} \quad (1)$$

$\swarrow$ energía $\downarrow$ entero $\searrow$ freq. angular

$$\bar{E}_\omega = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \omega e^{-\frac{n h \omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \omega}{kT}}} = -h\omega \frac{d}{dx} \left[\log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \right]_{x = h\omega/kT}$$

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots$$

$$e^{-x} S = e^{-x} + e^{-2x} + \dots$$

$$S(1 - e^{-x}) = 1 \Rightarrow S = \frac{1}{1 - e^{-x}} \Rightarrow \frac{d}{dx} [\log(1 - e^{-x})^{-1}] = \frac{(1 - e^{-x})^{-2} e^{-x}}{(1 - e^{-x})^{-1}} = \frac{-e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{-1}{e^x - 1} \quad \checkmark$$

$$\boxed{\bar{E}_\omega = \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}} \quad (2)$$

$$\bar{E}_\omega \rightarrow kT$$

$$h\omega \ll kT$$

Rayleigh-Jeans

$$\bar{E}_\omega \rightarrow h\omega e^{-\frac{h\omega}{kT}}$$

$$h\omega \gg kT$$

experimento

$$u(\omega) = n(\omega) \bar{E}_\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \quad (3)$$

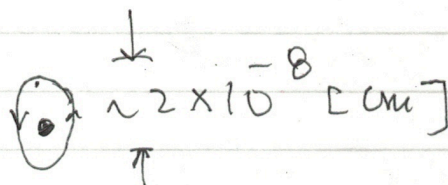
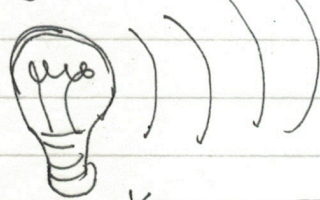
reproduce los resultados experimentales si $\hbar = 1.054 \times 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}]$

Efecto Fotoeléctrico

- (i) Al iluminar una placa metálica escapan e^- .
- (ii) Energía de los e^- emitidos es independiente de la intensidad de la luz; sólo dep. de la frecuencia y el tipo de metal.
- (iii) Emisión de e^- es virtual / "instantánea".

(ii) y (iii) NO pueden ser explicados clásicamente

$$1 [\text{watt}] = 10^7 [\text{erg/s}]$$



← 100 [cm] →

la potencia incidente sobre la forma de la placa metálica

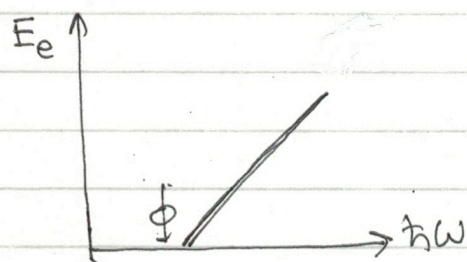
$$\Rightarrow : \quad 10^7 \left[\frac{\text{erg}}{\text{sec}} \right] \frac{\pi (10^{-8})^2 (\text{cm}^2)}{4\pi (100)^2 (\text{cm}^2)} = 0.25 \times 10^{-13} \left[\frac{\text{erg}}{\text{sec}} \right]$$

$\Rightarrow$ para observar $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12} [\text{erg}]$ se requiere un
energía obs. en los foto-electrones

tiempo del orden de: $\frac{1.6 \times 10^{-12}}{0.25 \times 10^{-13}} \approx 60 \text{ [sec]} = 1 \text{ [min]}$

Einstein: una onda e.m. está compuesta de n partículas (fotones) de energía $h\nu$.

$\Rightarrow$ mayor intensidad $\rightarrow$ mayor n° de fotones.



$$E_e = h\nu - \phi \quad \leftarrow \text{fn. trabajo del metal}$$

$\downarrow$
verificado experimentalmente por milliken.

Calor Específico de moléculas diatómicas

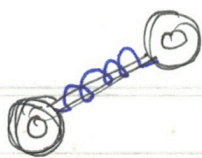
P. de Equipartición de Energía:

cada grado de libertad contribuye con $\frac{1}{2} k_B T$ a la energía total (no relativista)

P. libre en 3D: $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \rightarrow \frac{3}{2} k_B T = U$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B$$

Molécula diatómica



$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2}ks^2$$

$\downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$
 $\frac{3}{2}KT \quad KT \quad \frac{1}{2}KT = 3KT \Rightarrow C_v = 3K_B$

sin embargo, experimentalmente se encuentra $C_v = \frac{5}{2}K_B < 3K_B$

según Planck, el grado de l. vibracional sólo puede tener una energía del tipo $n\hbar\omega$

$$\Rightarrow \overline{E}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$$

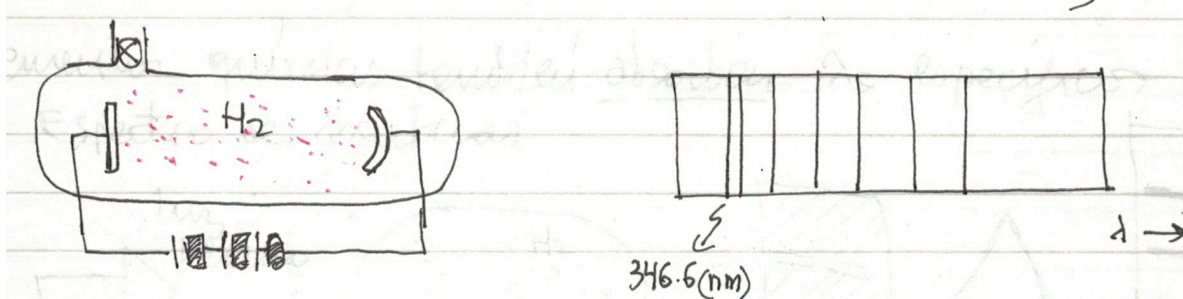
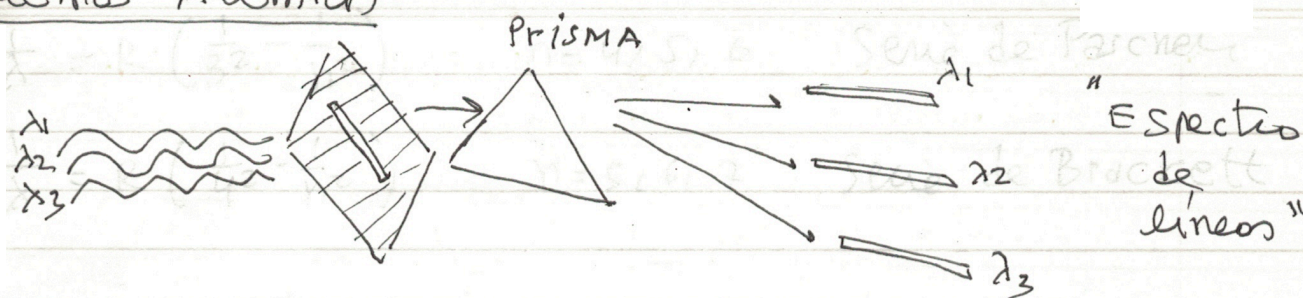
del espectro vibracional de la molécula se deduce que $\hbar\omega/K_B \sim 5000[K] \Rightarrow eT$ ambiente (300 [K]),

$$\frac{\hbar\omega}{K_B T} \approx \frac{5000}{300} \gg 1 \Rightarrow \overline{E}_{vib} \ll K_B T$$

o sea, el grado de l. vibracional está "congelado".

$$\overline{E}_{vib} \approx KT \left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right) e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)} = KT \times 16 e^{-16} = 2 \times 10^{-6} KT \ll KT$$

Espectros Atómicos



λ_s contenidos en un espectro de líneas son característicos del elemento.

1er misterio: ¿Por qué sólo ciertos λ_s están presentes?

H₂: en la región VISIBLE, se hallaron los sigs. λ_s :
656.3 nm, 486.1 nm, 434.1 nm y 410.2 nm

Johann Balmer (1885): Fórmula empírica

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

$$R = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

serie de Balmer

Otras series para el H₂ fueron halladas:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

$n = 2, 3, 4, \dots$ serie de Lyman

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

$$n = 4, 5, 6$$

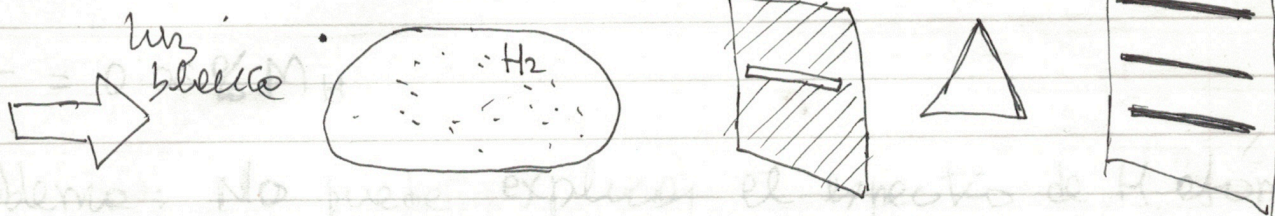
Serie de Paschen

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 5, 6, 7$$

Serie de Brackett

Elementos químicos también absorben λ s específicos
 → Espectro de absorción



c/ línea del espectro de absorción
 coincide con una línea del espectro de emisión.

coincide

Note histórica: Descubrimiento del He a partir del espectro
 de absorción de la luz solar.

$$c = 4.8 \times 10^8 \text{ cm/s}$$

$$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

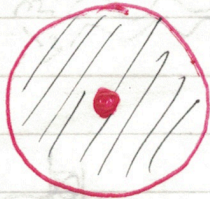
$$\lambda_0 = 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \omega = 4 \times 10^{16} \text{ (rad/s)} \text{ ultravioleta}$$

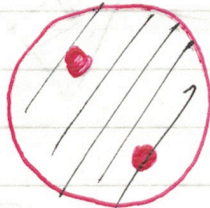
→ solo 1 línea espectral → f

Modelo atómico de Thompson (a.k.a. the plum pudding model)

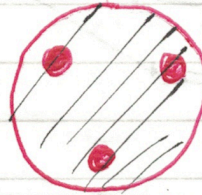
1904



$1e^-$



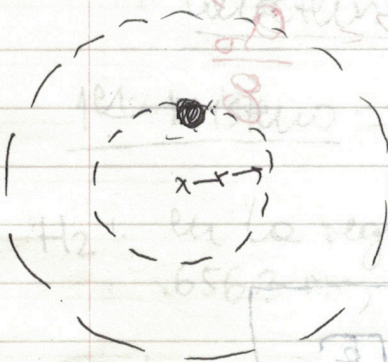
$2e^-$



$3e^-$

$$m_{e^-} = 0.000544 M_H$$

Problema: No puede explicar el espectro de H atómico.



$$\text{Gauss} \Rightarrow -\frac{eq(r)}{r^2} = m_e a_e$$

$$q(r) = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{e}{4\pi a_0^3} = e \left(\frac{r}{a_0} \right)^3$$

$$\Rightarrow F = -e^2 \frac{(r/a_0)}{r^2} = -\frac{e^2 r}{a_0^3}$$

$\Rightarrow$ oscilación armónica de frecuencia

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{m_e a_0^3}}$$

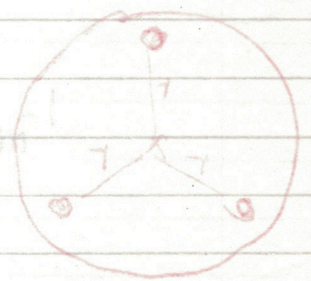
$$e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

$$m_e = 9.1 \times 10^{-28} \text{ gr}$$

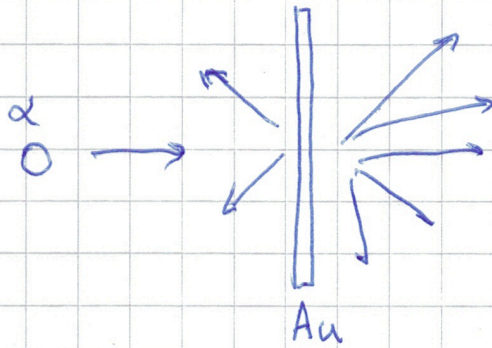
$$a_0 = 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \omega = 4 \times 10^{16} \text{ (rad/s)} \text{ ultravioleta}$$

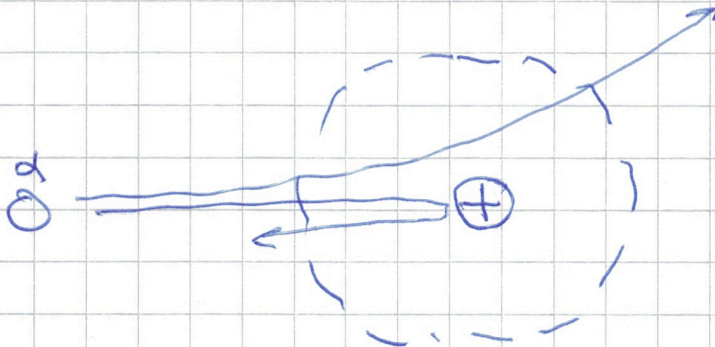
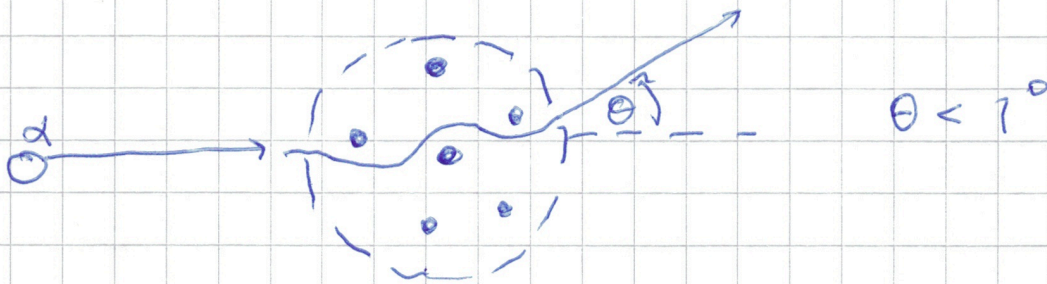
$\Rightarrow$ solo 1 línea espectral $\rightarrow \leftarrow$



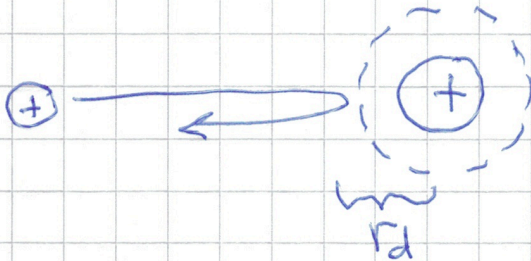
Rutherford



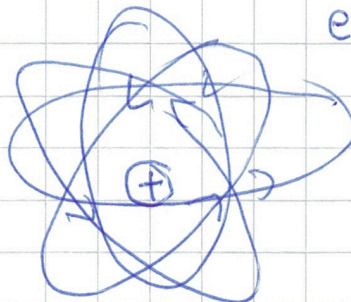
No puede ser explicado
con el modelo de Thompson



scattering de Coulomb



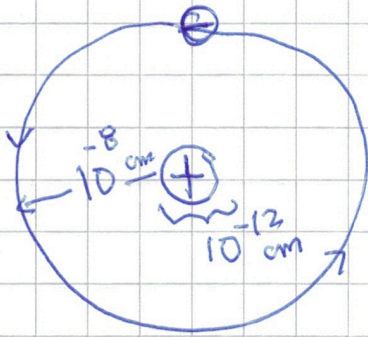
$$r_d = \frac{k q_\alpha Q}{(1/2) m_\alpha v^2} \sim 10^{-14} \text{ m (Å)} \quad (Ae)$$



e^- en órbita

↓
no es posible

H:



Modelo de Rutherford

→ De acuerdo con Newton

→ En contradicción con Maxwell

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} a^2$$

(Jackson)

potencia
irradiada

Orbita circular: $F_{\text{cent}} = F_{\text{Coulomb}}$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{+e^2}{r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{+e^2}{r}$$

$$y \quad a = v^2/r = \frac{+e^2}{mr^2}$$

$$\Rightarrow \frac{dW}{dt} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \left(\frac{e^2}{mr^2} \right)^2 = \frac{2e^6}{3c^3 m^2 r^4} \quad (1)$$

Energía: $E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$

$$\Rightarrow \frac{dE}{dt} = \frac{e^2}{2r^2} \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

Cons. de Energía: $\Rightarrow 0 = \frac{dW}{dt} + \frac{dE}{dt}$

$$\frac{2e^6}{3c^3 m^2 r^4} = -\frac{e^2}{2r^2} \frac{dr}{dt} \Rightarrow dt = \frac{3c^3 m^2 r^4 (-e^2) dr}{4e^6 r^2}$$

$$dt = -\frac{3c^3 m^2}{4e^4} r^2 dr \quad / \quad \int_{r=a_0}^{r=0}$$

$$a_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\tau = \frac{m^2 c^3 a_0^3}{4e^4} \sim 10^{-11} \text{ [s]}$$

Modelo de Bohr

1. 3 órbitas (estacionarias) que no irradian
2. El átomo irradia cuando el e- cambia de órbita
 $h\nu = \Delta E = E_n - E_{n-1}$ (órbitas vecinas)

3. Pero $n \rightarrow \infty$, la frec. de la radiación debe coincidir con la clásica (P. de correspondencia).

$$3 \Rightarrow \hbar \omega = \frac{E_n - E_{n-1}}{n - (n-1)} \rightarrow \frac{dE(n)}{dn} = \hbar \bar{\omega} = \hbar \frac{v}{r} \quad \swarrow \text{frec. clásica}$$

y como $mv^2 = \frac{e^2}{r} \Rightarrow r = e^2/mv^2$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{\omega} = \frac{mv^3}{e^2}}$$

luego, $\frac{dE}{dn} = \hbar \bar{\omega} = \frac{\hbar mv^3}{e^2} = \frac{\hbar m}{e^2} \left(\frac{-2E}{m} \right)^{3/2} =$

$$\Rightarrow (-E)^{-3/2} dE = \frac{\hbar}{e^2} \sqrt{\frac{8}{m}} dn \quad / \int$$

$$-2E^{-1/2} = \frac{\hbar}{e^2} \sqrt{\frac{8}{m}} n \Rightarrow E_n = - \left(\frac{me^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} = -\frac{R_y}{n^2}$$

$$\boxed{E_n = -\frac{R_y}{n^2}}$$

$$n = 1, 2, \dots$$

donde $R_y = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0} \approx 13.6 \text{ [eV]}$

donde $a_0 \equiv \hbar^2/m = 0.53 \times 10^{-8} \text{ [m]}$ "radio de Bohr"

$$r_n = \frac{-e^2}{2E_n} = \frac{-e^2}{2(-R_y)} n^2 = n^2 a_0$$

$$\boxed{r_n = n^2 a_0}$$

Al cambiar un e^- de la órbita n_2 a la n_1 , se emite un fotón

$$\Delta E = \underbrace{h\nu}_{\frac{hc}{\lambda}} = R_y \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{R_y}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En otros palabras, $\boxed{\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)}$ Explica todas las series conocidas.

$$\text{con } R \equiv \frac{R_y}{hc} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{hc} = \frac{\pi me^4}{\hbar^3 c} = 1.09486 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$$

Momento angular : $L = r p = \frac{e^2}{mv^2} \cdot mv = \frac{e^2}{v} = \sqrt{\frac{-m}{2E}} c^2$

$$= \sqrt{\frac{\hbar^2 n^2}{e^4}} \cdot e^2 = n\hbar$$

$$\boxed{L_n = n\hbar}$$

(Cuantización del momento angular)