

Capítulo 5

Estructura atómica y procesos

5.1 Estructura atómica elemental

Las órbitas de Bohr corresponden al número cuántico principal, n .

Niveles de energía del átomo de hidrógeno

$$\mathcal{E}_n = \frac{R_y}{n^2} \quad (5.1)$$

donde la energía de Rydberg es:

$$R_y = \frac{m_e}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 = 13.6 \text{ eV} \quad (5.2)$$

El número cuántico principal corresponde al número de nodos de la solución radial de la ecuación de Schrödinger. En el tratamiento semiclásico de Bohr, la energía de una órbita circular en momento angular $n\hbar$ es igual a \mathcal{E}_n , pero es importante que nos demos cuenta que en la mecánica cuántica propiamente dicha existen muchos valores distintos posibles de momento angular para cualquier número cuántico principal n (desde cero hasta aproximadamente $n\hbar$).

La función de onda para el estado fundamental del hidrógeno se puede escribir de la forma siguiente:

$$\psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)} e^{-r/a_0} \quad (5.3)$$

donde a_0 se denomina el radio de Bohr.

$$a_0 = \left(\frac{\hbar}{m_e} \right) \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right) = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (5.4)$$

El momento angular de la órbita de un electrón se cuantiza mediante un número cuántico l . El momento angular actual es $\sqrt{l(l+1)}$ multiplicado por la constante de Planck \hbar , que es aproximadamente $l\hbar$ para un valor de l grande. El número cuántico l puede tener cualquier valor integral hasta $n - 1$. En el caso del átomo de hidrógeno, l casi no afecta a los niveles de energía, pero en el caso de átomos de múltiples electrones, aumentan las diferencias de energía entre los distintos

niveles de l . En la función de onda, l es el número de armónicos esféricos ($P_l^m(\cos\theta)$) en su variación angular. Por así decirlo, l es el número de nodos de la función de onda.

Figura 5.1. Representación de la nube de electrones que rodea al núcleo para distintos números cuánticos. [Herzberg]

Un tercer número cuántico es m , que es, en líneas generales, el componente del momento angular en una dirección específica. Puede tener cualquier valor de la secuencia: $-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. Por lo tanto, existen estados $2l + 1$ para cada l y $n + 1$ posibles valores l , dando un total de n^2 estados orbitales para cada nivel cuántico principal.

Los electrones tienen espín, dando lugar al momento angular (no orbital) $\hbar/2$ y, por consiguiente, a dos estados de espín $\pm 1/2$. También satisfacen las estadísticas de Fermi-Dirac, en particular, el principio de exclusión de Pauli, que afirma que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. Los dos estados de espín significan que cualquier estado orbital puede ser ocupado por hasta dos electrones. Sin embargo, el momento angular adicional del espín complica enormemente los espectros cambiando las energías y dando lugar a estados doblete y a toda la complejidad de los átomos.

5.2 Procesos atómicos en interacciones electromagnéticas

Los átomos son capaces de emitir o absorber radiación cuando sus electrones realizan una transición de un estado cuántico a otro. Si las energías de los estados inicial y final son ε_i y ε_j , la energía que emite (o absorbe) el fotón es $h\nu_{ij} = |\varepsilon_i - \varepsilon_j|$ y, evidentemente, la conservación de energía significa que ε_i debe ser mayor que ε_j para la emisión, e inferior para la absorción. Generalmente, la absorción tiene lugar mediante transiciones de dipolos eléctricos. Si la densidad de energía de la radiación de la frecuencia ν es $\rho(\nu)$ por unidad de frecuencia, (ν), por unidad de volumen, entonces la probabilidad de transición por unidad de tiempo de un estado inferior a otro superior se escribe $\rho(\nu_{ij})B_{ji}$ con el coeficiente de Einstein y B_{ji} por la regla de oro de Fermi:

$$B_{ji} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{S_{ij}}{4\pi\epsilon_0} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left| \int \psi_i \mathbf{e} r \psi_j^* d^3r \right|^2 . \quad (5.5)$$

La cantidad S_{ij} es la magnitud cuadrada del “elemento de la matriz” del momento dipolar atómico. (Aquí se tienen en cuenta los estados cuánticos individuales para evitar preocupaciones acerca del peso estadístico).

La emisión de radiación del átomo, si el electrón se encuentra en el estado superior, se puede inducir por la presencia de un campo de radiación. Su tasa por unidad de tiempo es $\rho(\nu_{ij})B_{ij}$ con el coeficiente de emisión, B_{ij} , igual al coeficiente de absorción B_{ji} . Incluso cuando no existe radiación de fondo, la emisión “espontánea” ocurre con una probabilidad por unidad de tiempo de $A_{ij} = B_{ij} 8\pi h \nu_{ij} / c^3$. Una orden típica de magnitud para $1/A_{ij}$, que es el transcurso del estado excitado, son los nanosegundos. Como resultado, los átomos normalmente pasan la mayor parte del tiempo en estado fundamental, que es el estado de baja energía, en el que los electrones llenan los estados de baja energía de la forma más consistente posible con el principio de exclusión.

Las reglas de selección en las que se permiten las transiciones por radiación dipolar eléctrica surgen del hecho de que los elementos de la matriz, S_{ij} , son cero, a menos que, por ejemplo, $\Delta l = \pm 1$. A menudo, los niveles de energía se ilustran gráficamente utilizando lo que se denomina el diagrama de “Grotrian”, en el que se indica la energía (medida, a menudo, en unidades de cm^{-1} correspondientes al inverso de la longitud de onda, $1/\lambda = \epsilon/hc$) mediante la altura, y el nivel cuántico de momento angular en la abscisa. La figura 5.2(a) muestra los niveles para el hidrógeno, que tiene la misma energía para distintos valores l . La figura 5.2(b) muestra energías a escala para muchos elementos distintos, pero con diferentes niveles de ionización, de forma que todos poseen tres electrones, lo que hace que sean parecidos al litio. La degeneración del momento angular se ha interrumpido y el electrón activo puede ocupar solamente el nivel principal $n = 2$ y superior, puesto que el nivel $n = 1$ ya se ha llenado con los otros dos electrones.

Cuando los estados de energía superior e inferior del electrón son estados enlazados, la emisión de radiación ocurre como una línea estrecha discreta a la frecuencia específica ν_{ij} . La radiación en línea es característica de un elemento concreto y es uno de los medios de identificación más potentes. Sin embargo, también se pueden dar transiciones entre estados enlazados y estados de electrones libres. En el caso de una transición a niveles inferiores, este sería un proceso de “recombinación” por el cual un átomo inicialmente ionizado se recombina con un electrón libre, emitiendo el exceso de energía en forma de un fotón electromagnético y formando un átomo compuesto. En ese caso, dado que existe una variedad continua de energías cinéticas posibles para el electrón libre (a diferencia de la situación con un estado superior enlazado), existe un espectro continuo de radiación electromagnética de este proceso. El proceso contrario se da cuando un fotón excita a un electrón que estaba inicialmente enlazado a un estado libre. Este es proceso de fotoionización de un átomo, conocido comúnmente como el efecto fotoeléctrico.

En el caso de los átomos de múltiples electrones, se dice que los electrones residen en “shells”, los cuales corresponden a los niveles cuánticos principales. Los estados de menor energía, correspondientes a los electrones enlazados más fuertemente al núcleo, son los del nivel $n = 1$, conocido como la *K-shell* (el estado más bajo de energía de un átomo). El siguiente nivel $n = 2$ es conocido como el *L-shell*, y así sucesivamente. Un átomo de un elemento relativamente pesado tiene numerosos *shell* llenos de electrones. Por ejemplo, el cobre tiene los *shell* K, L y M llenos y posee un electrón en el *N-shell*. El electrón más sencillo de eliminar del átomo es el que se encuentra en el

estado superior de energía. Su energía de enlace determina la “energía de ionización” del elemento, es decir, la energía necesaria para suprimir el electrón (7,72 eV para el cobre).

(a) (b)

Figura 5.2. Diagramas de nivel de energía para: (a) hidrógeno, en el que se indican las transiciones permitidas, especialmente las series de Balmer, (b) configuraciones similares al litio que surgen de distintas etapas de ionización, cada una de las cuales posee tres electrones.[Herzberg.]

Los electrones *K-shell* están más fuertemente enlazados. Su energía de enlace es aproximadamente $Z^2 R_y$, (más concretamente, para el cobre 9,0 keV, correspondiente a una longitud de onda de 0,138 nm.).

Si una absorción fotoeléctrica suprime un electrón de *shell interno* (por ejemplo, un *K-shell*), como sucede a menudo, el átomo resultante parcialmente ionizado se encuentra a la izquierda en un estado excitado. Además, la energía de excitación supera con creces la energía de ionización del átomo resultante. Por tanto, existe un agujero en un *shell* muy profundo y los electrones de otros *shell* superiores pueden liberar gran cantidad de energía (aproximadamente la energía de enlace del *K-shell*) si realizan una transición hacia abajo en el agujero. Una de las formas más sencillas de que se de esta aproximación es que el exceso de energía se entregue a uno de los electrones enlazados más débiles del *shell* superior. Dado que la energía sobrepasa la energía de ionización, el electrón enlazado más débil se convierte en uno totalmente no enlazado y es expulsado del átomo, apareciendo en su energía cinética con el exceso de energía menos su energía de enlace. Este proceso se denomina efecto de Auger (o “autoionización”) y los electrones expulsados se conocen como electrones de Auger.

5.3 El efecto fotoeléctrico

Resulta interesante contrastar el efecto fotoeléctrico con la dispersión de Compton, ya que ambos procesos describen la interacción de un fotón con un electrón, la transferencia de energía a éste y su expulsión del átomo. A continuación, se indican las principales diferencias:

- En la *dispersión de Compton* el momento combinado del electrón y el fotón se conserva, mientras que en la absorción fotoeléctrica se transfiere al núcleo del átomo. Por consiguiente:

- En la *dispersión de Compton*, surge un fotón de la interacción, llevando una energía y un momento sustanciales, mientras que el efecto fotoeléctrico implica una absorción de toda la energía fotónica y su transferencia a la energía de enlace y cinética del electrón.
- La *dispersión de Compton* es importante solamente cuando la energía fotónica es comparable al menos con la energía de reposo del electrón, mientras que la sección transversal fotoeléctrica aumenta claramente a medida que disminuye la energía fotónica y domina totalmente la absorción fotónica para energías inferiores a aproximadamente 100 keV.

La sección transversal para la absorción fotoeléctrica no es directa para el cálculo riguroso. Algunos de los primeros cálculos, anteriores al desarrollo total de la mecánica cuántica (Kramers 1923), utilizaron la teoría clásica de la radiación y el “principio de correspondencia” para obtener estimaciones (bastante precisas) basadas en cálculos del proceso inverso, recombinación radiactiva y, por lo tanto, deducir la sección transversal fotoeléctrica a partir de los argumentos de equilibrio y del principio del equilibrio detallado. Estos cálculos no relativistas se pueden realizar utilizando el formulismo de bremsstrahlung que analizaremos más adelante, pero probablemente no se aproveche bien el tiempo aquí. El resultado de estos cálculos es obtener una sección transversal para la absorción por un electrón *K-shell* sencillo de fotones con energía superior a la energía de enlace del *K-shell* en la forma siguiente:

$$\sigma_p = \left[G \frac{32\pi^2}{3\sqrt{3}} r_e^2 \right] \alpha^3 Z^4 \left(\frac{m_e c^2}{h\nu} \right)^3 \quad (5.6)$$

donde α es la constante de la estructura fina ($\approx 1/137$), Z es la carga nuclear, $h\nu = \varepsilon$ es la energía fotónica y G un factor numérico de unidad de orden. Observe que el factor dentro de los corchetes equivale aproximadamente a siete veces la sección transversal de Thomson ($8\pi r_e^2/3$). Sin embargo, la característica más importante es el rápido aumento de la sección transversal ($\propto E^{-3}$), a medida que la energía del fotón disminuye. Esta sección cruzada se aplica solamente hasta una energía fotónica igual a la energía de enlace del *K-shell*. Por lo tanto, existe un “borde de absorción” en la sección transversal a esa energía. Por debajo de eso, el fotón no tiene suficiente energía para que haya fotoionización en los electrones *K-shell* y la absorción disminuye bruscamente. Sin embargo, los electrones *L-shell* se pueden expulsar hasta una energía aproximada de $1/n^2 = 1/4$ de la energía del *K-shell*, de forma que permanecen activos, y los electrones *N-shell* lo hacen a energías incluso inferiores a esa y así sucesivamente, dando origen a un borde de absorción para cada *shell*. Los *shell* superiores tienen secciones transversales intrínsecamente inferiores (típicamente $1/n^3$ por electrón), pero debido a la fuerte dependencia de energía ε^{-3} , la sección transversal total sigue manteniendo una tendencia ascendente a una energía fotónica decreciente, tal y como se indica en la figura 5.3.

La dependencia de la energía fotónica es menor a energías superiores, donde los efectos relativistas son importantes para los electrones expulsados. La razón de esto es predominantemente el hecho de que la velocidad del electrón se vuelve constante (igual a c) y, en el límite $\varepsilon \gg m_e c^2$, su momento, que determina su espacio-fase cuántica, se vuelve proporcional a la energía (en lugar de la raíz cuadrada de la energía de forma no relativista). El efecto consiste en reducir la potencia de dependencia de la energía fotónica a $\sigma \propto \varepsilon^{-1}$.

Figura 5.3. Procesos de absorción fotónica para el plomo. El efecto fotoeléctrico domina a energías bajas y los bordes de absorción para distintos *shell* son visibles. [H.Anderson, Ed.]

Una aproximación diferente, y a menudo mencionada, es la aproximación para la sección transversal fotoeléctrica no relativista que representa a los electrones *K-shell*: [H.Hall, Rev. Mod. Phys. 8, 358 (1936)]

$$\sigma_p = 4\sqrt{2}Z^5\alpha^4 \left(\frac{m_e c^2}{h\nu}\right)^{3.5} \sigma_{\text{Thomson}} \quad (5.7)$$

mientras que para el caso fuertemente relativista, $\varepsilon \gg m_e c^2$, se puede utilizar la fórmula siguiente:

$$\sigma_p = 1.5Z^5\alpha^4 \left(\frac{m_e c^2}{h\nu}\right) \sigma_{\text{Thomson}} \quad (5.8)$$

[Cada una de las expresiones es la sección transversal por átomo].

En la figura [5.4](#) se proporciona una representación gráfica completa para la absorción fotónica total hasta una energía de 1,8 keV.

Figura 5.4. Coeficientes de absorción para todos los elementos. [Enge]

5.4 Electrones y producción de pares

En 1928, Paul Dirac, en un golpe maestro de perspicacia matemática, desarrolló una teoría del electrón en la que combinaba la mecánica cuántica sistemáticamente con la relatividad. La teoría predijo muchos fenómenos hasta ahora insospechados, incluyendo especialmente el espín de electrones, pero además afirmando la existencia de estados de electrones de energía negativa. Para explicar la razón por la cual los electrones no realizaban una transición inmediata desde sus estado positivo de energía hasta el negativo, Dirac postuló que todos los estados negativos son completos. En ese caso, una vacante o “agujero” en los estados negativos de energía, que naturalmente tiene energía positiva con respecto a una situación de ocupación total, se comporta exactamente como un electrón, a excepción de que su carga es positiva. Por consiguiente, se predijo el positrón. En realidad, Dirac pensó en primer lugar que los agujeros podían corresponder a los protones. Sin embargo, unos años después, cuando se observó la primera prueba experimental de positrones, vio inmediatamente que esto era la confirmación de esta teoría.

Cuando un positrón — un agujero en lo que sino serían estados de energía negativa completos — y un electrón se encuentran, puede tener lugar una transición descendente del electrón al estado inferior de energía negativa. El electrón llena el agujero, aniquilando a ambas partículas y su energía se vuelve negativa y las energías de reposo ($2m_e c^2$) y cinética de las dos partículas aparecen como un fotón. Resulta útil la analogía con la transición de un electrón en un átomo, aunque esta situación implica realmente dos estados libres del electrón, por lo que se acerca más al bremsstrahlung.

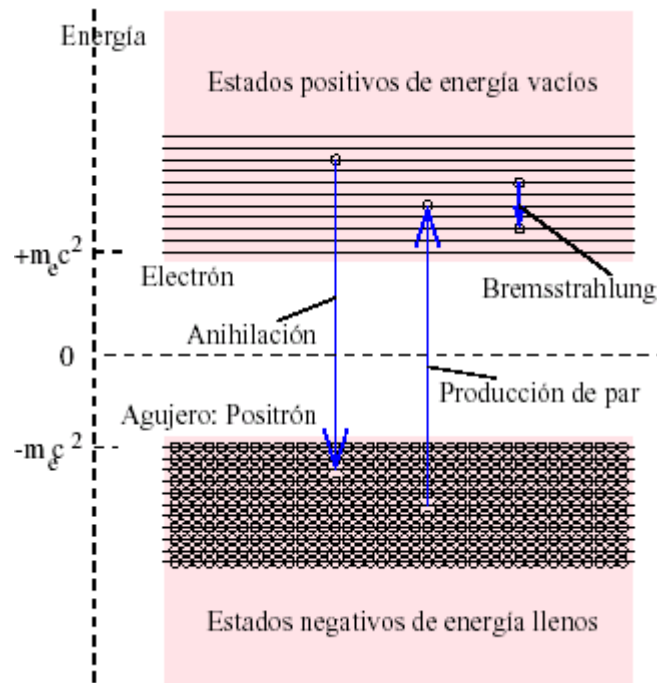


Figura 5.5. Esquema de estados de energía positivos y negativos de electrones, aniquilación y producción de pares.

Al igual que cualquier proceso cuántico elemental, la aniquilación electrón-positrón tiene un proceso inverso que es la producción de pares. Ésta tiene lugar cuando un fotón con energía que supera $2m_e c^2$ produce un electrón y un positrón, absorbiendo toda la energía del fotón, a través de la interacción con una carga cercana (generalmente un núcleo). La presencia de este tipo de carga es necesaria como perturbación para unir el fotón con el campo del electrón y absorber parte del momento del fotón, que puede transferirse totalmente al par electrón / positrón debido a que la proporción de momento y energía es siempre inferior a la de un fotón ($1/c$).

Sin ayuda de una mecánica cuántica relativista más extensa, no nos encontramos en la posición para calcular la sección transversal. Su valor resulta ser una función (logarítmica) débil de la energía fotónica en el rango $2m_e c^2 \ll h\nu \ll m_e c^2 Z^{-1/3} \alpha^{-1}$:

$$\sigma_{pp} \approx Z^2 \alpha r_e^2 \left(\frac{28}{9} \ln \frac{2h\nu}{m_e c^2} - \frac{218}{27} \right) . \quad (5.9)$$

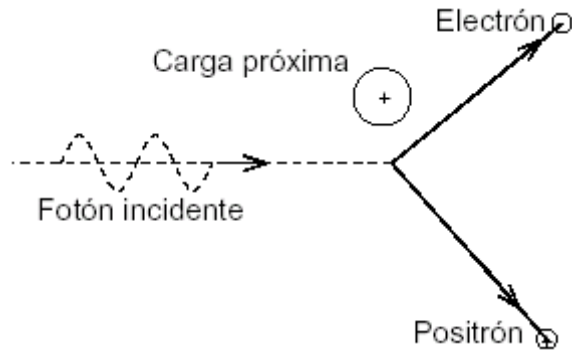


Figura 5.6. Producción de pares mediante un fotón energético en presencia de una carga cercana.

Cuantitativamente, se pueden entender estos factores de la forma siguiente. El factor Z^2 surge de la resistencia del acoplamiento perturbativo mediante un núcleo de carga atómica Z . La constante de la estructura delgada $\alpha \equiv e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ y el radio clásico de electrón, $r_e \equiv e^2/4\pi\epsilon_0 m_e c^2$ son características de acoplamiento entre los fotones electromagnéticos y el electrón. La sección transversal se vuelve básicamente constante para la energía protónica muy alta $h\nu \gg m_e c^2 Z^{-1/3} \alpha^{-1}$, debido al blindaje que proporcionan los electrones enlazados al núcleo. Naturalmente, la sección transversal desciende a cero a medida que la energía fotónica disminuye a $2m_e c^2 = 1,02 \text{ MeV}$. Estas características se ilustran en la figura 5.3 y, además, se muestra la interacción del coeficiente para la producción de pares con los electrones. Éste resulta insignificante en el caso de los elementos pesados ya que el núcleo es ligeramente más efectivo Z^2 veces que un electrón y sólo existen Z electrones por núcleo. Por lo tanto, la atenuación total debida a todos los electrones es aproximadamente $1/Z$ veces la de los núcleos.

Tabla 5.1. Parámetros atómicos: definiciones y valores.

Energía Rydberg	R_y	$(m_e/2) (e^2/4\pi\epsilon_0\hbar)^2$	13,61 eV
Radio de Bohr	a_0	$\hbar^2 4\pi\epsilon_0 / e^2 m_e$	$5,292 \times 10^{-11} \text{ m}$
Constante de estructura delgada	α	$e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	1/137,04
Radio de electrón clásico	r_e	$e^2/4\pi\epsilon_0 m_e c^2$	$2,818 \times 10^{-15} \text{ m}$
Sección transversal de Thomson	σ_T	$8\pi r_e^2/3$	$6,652 \times 10^{-29} \text{ m}^2$
Relaciones		$\alpha^2 = 2R_y/m_e c^2$ $2R_y a_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 = \alpha\hbar c$ $r_e = a_0 \alpha^2$ $\hbar = m_e c a_0 \alpha = m_e c r_e / \alpha$	