

Tema 3. Propiedades de la Radiación Electromagnética

Contenido:

- Introducción
- La radiación electromagnética como onda
- La radiación electromagnética como corpúsculo

• Introducción

La radiación electromagnética se define como un tipo de energía que se transmite a través del espacio a grandes velocidades, puede expresarse de muy distintas formas: luz, calor, rayos X, microondas. No necesita medio material para su propagación.

Existen dos modelos que intentan explicar el comportamiento de estas radiaciones, el modelo ondulatorio y el corpuscular. El modelo ondulatorio no explica todos los aspectos de su comportamiento como son la absorción y emisión de radiaciones electromagnética de la materia y por ello necesitamos el modelo corpuscular, que es con el que vamos a trabajar mas nosotros)El modelo corpuscular considera el flujo de partículas discretas llamadas fotones. Ambas ideas son complementarias.

Este doble punto de vista no es excluyente sino complementario.

La espectroscopia significa separación y detección de los cambios de energías producidas por la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Estos cambios de energía se deben a fenómenos de emisión, absorción o difracción experimentados por átomos, iones o moléculas.

Fig. 5.1 El visible es un rango muy pequeño. En el infrarrojo la energía que se manifiesta en forma de calor.

Tabla 5.1

La espectroscopia antes era solo para el visible luego se amplió a todo el espectro. Incluye otros tipos de radiaciones a parte de la electromagnética como pueden ser las radiaciones acústicas.

Tabla. Métodos espectroscopicos que existen. El ultravioleta cercano se suele estudiar con el visible. El aire en esta zona absorbe el ultravioleta, por lo que hay que trabajar en el vacío.

Las seis primeras técnicas están basadas en la interacción del componente eléctrico de la radiación electromagnética con la materia.

Las dos ultimas dependen del componente magnético de la radiación. Se aplica un campo magnético, si no se aplicara la interacción solo sería eléctrica.

Con los rayos X se puede trabajar de cuatro formas distintas:

- Absorción
- Emisión
- Fluorescencia
- Difracción

Los tres primeros están basados en la naturaleza ondulatoria de la luz.

En la segunda técnica de la tabla la radiación no es suficientemente energética como para llegar al núcleo, pero si es capaz de llegar a los electrones internos.

2. La Radiación Electromagnética Como Onda

Se representa como un campo eléctrico y otro magnético, perpendiculares entre sí y que están en fase. A la hora de interactuar con la materia solo vamos a considerar la componente eléctrica, ya que solo el campo eléctrico va a ser el que va a interactuar con los electrones de los átomos).

Se define matemáticamente como una onda polarizada, los parámetros que definimos son:

A	Amplitud	Valor máximo del campo eléctrico
P	Periodo	Tiempo que transcurre para que la onda pase entre dos puntos equivalentes
	Frecuencia	Es el inverso del periodo
	Longitud de onda	Distancia entre dos puntos equivalentes consecutivos
k	Numero de ondas	El inverso de la longitud de onda. Se suele trabar con este parámetro en Infrarrojo.
v	Velocidad de propagación	V=

Cuando una onda cambia de medio, la onda varia su velocidad de propagación y, por tanto, su longitud de onda (ya que hemos dicho que la frecuencia va a ser constante para cada tipo de radiación). El máximo de velocidad de propagación va a estar en el vacío y se va a definir como c siendo su valor $3 \cdot 10^8$ m/s. En el aire va a ser un 0,03% menos, por que para efectos practico vamos a considerar la misma.

$$y = A \sin(2\pi vt + \phi)$$

Matemáticamente una onda se define como:

Y para un conjunto de ondas:

Cuando hablamos de la superposición de dos ondas, existen dos posibilidades. La primera es que las dos ondas tengan igual frecuencia, pero distinta amplitud. La segunda es que tengan igual amplitud pero distinta frecuencia, en este caso, el resultado no va a ser una onda sinusoidal y el periodo resultante va a ser inversamente proporcional a la diferencia de frecuencias de las dos ondas.

Dentro del estudio de las ondas, hablaremos de tres de los fenómenos más importantes la difracción, la transmisión y la dispersión.

2.1 Difracción de ondas

El fenómeno de la difracción consiste en la desviación de un haz paralelo cuando este cambia de medio o bien cuando pasa a través de rendija pequeña.

El interferometro de Young consta en dos rendijas paralelas, cuyo ancho es del orden de la longitud de onda, los rayos que la atraviesan se proyectan sobre un plano, en el cual hay claros y oscuros. Los oscuros se explican porque las ondas se interfieren entre sí.

En este fenómeno es en el que se basa la espectroscopia de difracción de rayos X. En vez de dos rendijas paralelas lo que se coloca es un sólido cristalino y se estudian los claros y oscuros formados.

2.2 Transmisión de ondas

La velocidad con la que se propaga la radiación a través de cualquier sustancia va a ser menor que la velocidad con la que se propaga en el vacío. Cuando atraviesa un medio, las frecuencias emergentes e incidentes son iguales, y como la frecuencia y la energía se relacionan a través de la fórmula, podemos afirmar que la energía de una onda cuando atraviesa un medio no varía. Es decir no se produce transferencia permanente de energía.

Lo que ocurre realmente es el fenómeno de la polarización periódica de las especies atómicas o moleculares del medio. Es decir, se produce una deformación de las nubes electrónicas asociadas a los átomos. Existe una retención momentánea de la energía, que se vuelve a emitir sin alteración.

Se define el índice de refracción como la relación existente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la onda en el medio.

2.3 Dispersión de ondas

De todo lo dicho en el apartado anterior, hay que decir que realmente se pierde una pequeña parte de energía que se dispersa en todas las direcciones del espacio. Se pierde algo de energía al atravesar el medio, aumenta cuando aumenta el tamaño de las moléculas del medio.

Existen tres tipos de dispersiones en función de la relación entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda de la radiación, estos tipos son:

- **Rayleigh.** Moléculas o agregados de moléculas cuyo tamaño es notablemente inferior a la longitud de onda de la radiación. Debido a este tipo de dispersión se produce el color azul del cielo.
- **Por moléculas grandes.** Es producido por el efecto Tyndall. El tamaño de las partículas es del orden de la longitud de onda de la radiación.
- **Ramman.** Lo que sucede es que parte de la radiación dispersada sufre cambios cuantizados de frecuencia. Son el resultado de transiciones de energía. Esto ha dado lugar a la espectroscopia de Ramman.

Se dice que una radiación está polarizada cuando la oscilación del campo eléctrico se produce en un solo plano. Existen sustancias que son capaces de polarizar las radiaciones.

3. La Radiación Electromagnética como Corpúsculo

Se entendieron a través del efecto fotoeléctrico. Así que veremos en que consiste:

- **Hezt.** Observa como una chispa salta mas fácilmente entre dos esferas cargadas si estas estaban iluminadas.
- **Einsten.** Realiza una serie de experimentos con el fototubo. Da una explicación muy sencilla de lo observado por Hezt. Su teoría por simple y revolucionaria no fue aceptada.
- **Millikan.** Experimenta con gotas de aceites cargadas. Es entonces cuando es aceptada la explicación de Einsten.

¿Pero en que consiste el efecto fotoeléctrico? Consiste en un tubo donde se ha hecho el vacío. Se colocan dos electrodos metálicos conectados a una fuente de voltaje variable y a un amperímetro. Se hace incidir la luz sobre el electrodo positivo y se observaba en el amperímetro una variación del voltaje. Se va aumentando el voltaje, llega un momento que al incidir la luz no varía la corriente, lo que sucede que los electrones que salen de la placa por el efecto de la luz no son capaces de superar el voltaje en contra que hace la fuente. A este potencial se le llama potencial umbral.

De todo esto se extraen dos conclusiones:

- Una luz de frecuencia constante brilla en el ánodo a potencial decreciente se observa una corriente instantánea que es directamente proporcional a la intensidad de la radiación.
- La magnitud del potencial umbral depende de la composición química del cátodo y de la frecuencia de la radiación incidente.

Matemáticamente la energía umbral (eU_0) se define como:

Donde w es el trabajo necesario para arrancar un electrón de una superficie metálica.

Como $h\nu$ coincide con la energía de un fotón, la ecuación anterior quedaría, una vez transformada en:

Según el modelo ondulatorio, el efecto fotoeléctrico no se produciría.

3.1 Absorción de la Radiación

Según la teoría cuántica las partículas tienen un número limitado de energías discretas. Por lo que la absorción de energía solo se va a producir cuando le suministremos energías concretas, es decir, cuando le incidamos con una radiación de frecuencia adecuada. Cada sustancia va a absorber una serie de frecuencias concretas, no va a absorber todas las frecuencias, porque ya como hemos dicho antes, no puede absorber todas las energías.

Existen tres tipos de absorción, la atómica, la molecular y la inducida por un campo magnético.

3.1.1 Absorción atómica

La materia está en forma atómica, para pasarla a forma atómica normalmente se le aplica temperatura (por encima de 2000°C). Cuando la radiación incide sobre el átomo, se promocionan los electrones de la capa de valencia hacia niveles de mayor energía.

Un ejemplo es el Na, aparecen dos líneas juntas cuyas absorbancias están a 589 y 589'6 nanómetros que son las transiciones de 3s a 3p. También se produce otra línea a 285 nm, que es la radiación más energética y es el paso de 3s a 5p.

La zona ultravioleta-visible proporciona la energía suficiente para promocionar electrones de la capa de valencia hacia estados de mayor energía. Para promocionar electrones de capas inferiores es necesario radiaciones de mayor energía.

Este tipo de absorción va a producir espectros de líneas de fácil interpretación.

Nota: Ver figura 5-15

3.1.2 Absorción molecular

La energía asociada a la banda de una molécula tiene tres componentes: Energía electrónica, vibracional y rotacional. O lo que es lo mismo, cada estado electrónico tiene asociado un estado vibracional y este a su vez un estado rotacional, representados por líneas más estrechas.

Una molécula tiene más niveles de energías, más estados electrónicos, por lo que su estudio se hace más complicado.

Los estados excitados tienen dos formas de volver a los niveles inferiores de energía:

- Mediante relajación no radiante. No emite radiación, la energía puesta en juego al pasar a un estado energético inferior, la transforma en energía cinética que cede a otras moléculas mediante choques.
- Fluorescencia. Emite energía en forma de radiación fluorescente.

Ver Figura 5-16

3.1.3 Absorción inducida por un campo magnético

Los núcleos o los electrones se someten a un intenso campo magnético lo que origina un cambio de spin, que provoca la creación de niveles adicionales de energía.

Este tipo de absorción va a dar lugar a dos tipos de técnicas: La RMN (resonancia magnética nuclear) que utiliza ondas de radio y la resonancia de spin electrónico que usa ondas microondas.

3.2 Emisión de radiación

Antes de la emisión ha sucedido la absorción de la energía. El tipo de emisión va a depender por tanto de cómo haya absorbido la energía la molécula. Los tipos de absorción posibles son:

- **Mediante bombardeo con electrones u otras partículas elementales.** Se promocionan los electrones de las capas internas, al volver al estado fundamental va a radiar una frecuencia específica para cada átomo, esta frecuencia es de la zona de rayos X. Es utilizado para el análisis de sólidos. La técnica es la espectroscopia de emisión de rayos X.
- **Mediante exposición a una chispa, arco, llama o tratamiento térmico.** El tipo de analito va a ser el átomo. Se excitan los electrones de valencia y al volver al estado fundamental emiten una radiación característica del átomo. Lo que se obtienen son espectros sencillos de líneas, fáciles de interpretar. El problema de esta técnica es que es no selectiva, es decir, se van a excitar todos los electrones de valencia que contiene la muestra. La técnica es la espectroscopia de emisión atómica.
- **Mediante absorción de radiación electromagnética.** Se produce una excitación selectiva. Podemos excitar electrones de átomos, que nos dan lugar a espectros de línea, o de moléculas, que dan lugar a espectros más complicados. La técnica es la fluorescencia atómica o molecular o la fosforescencia molecular.
- **Emisión térmica.** Radiación que se emite cuando los sólidos se calientan hasta la incandescencia.

3.3 Fluorescencia y fosforescencia

Son dos formas de radiación. La fluorescencia es más rápida, es inmediata. La fosforescencia es un proceso más complicado, la radiación se emite tras un cierto tiempo.

Dentro de la fluorescencia se clasifican en resonantes y en no resonante. La no resonante la longitud de onda con la que se produce la radiación es distinta de la que se recoge.

$$E_{\text{fot } n} = E_{\text{elect } n} + w$$

$$eU_0 = h\nu - w$$

$$n = \frac{c}{v}$$

$$E = h\nu$$

$$y = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \sin(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

$$y = A \operatorname{sen}(2\pi \nu t + \varphi)$$