Nas aulas anteriores, aprendemos que a energia de uma onda eletromagnética é transportada em pacotes chamados de fótons ou quanta.

A energia E de um fóton, para uma onda de frequência f é: $E = hf$.

Isto permite explicar as observações sobre:

- a radiação de corpo negro (ou radiação térmica)
- o efeito fotoelétrico (emissão de elétrons por uma superfície que absorve fótons)
- o efeito Compton (fótons ~~[illegible]~~ espalhados por elétrons livres e mudando de frequência).

Na aula de hoje veremos que isto permite também explicar observações sobre o espectro de linhas dos átomos, no contexto do modelo de Bohr.

Espectro atômico de linhas (§40.4)

Para estudar a estrutura de átomos (hidrogênio, carbono, ...), observamos as ondas eletromagnéticas que eles emitem ou absorvem, quando são isolados de outros átomos, por ex. no estado gasoso. [Matéria quente no estado condensado, i.e. sólido ou líquido, emite com um espectro contínuo]

Se estes átomos isolados são iluminados por luz, eles absorvem somente certos comprimentos de onda.

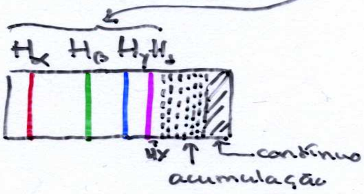
Se eles tem recebido energia (ex. descarga elétrica num gas rarefeito), eles emitem só em certos comprimentos de onda.

Pode-se usar por ex. uma rede de difração para separar os vários comprimentos de onda. No visível, observa-se:

. espectro de emissão: linhas coloridas sobre fundo escuro
absorção: escuras contínuo

Este conjunto de comprimentos de onda para o qual o átomo absorve ou emite, é sua assinatura.

Vamos nos concentrar sobre o caso do hidrogênio. Seu espectro de linhas, tem um conjunto de linhas no visível, assim:



Em 1885, Balmer encontrou uma fórmula para reproduzir as linhas conhecidas na época:

fórmula de Balmer (visível)

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

$$R = 1{,}0973732 \; 10^7 m^{-1}$$

por ex. $n = 3 \Rightarrow \lambda = 656{,}3$ nm : H_α
4 — 486,1 nm : H_β
5 — H_γ
6 — H_δ

[Balmer era um professor suiço com obsessão por números e fórmulas. Brincava que se lhe desse 4 números, ele ia achar algum fórmula para os conectar. Por sorte, alguem lhe deu os comprimentos de onda das 4 primeiras linhas do hidrogênio: H_α, H_β, H_γ, H_δ.]

Depois foram descobertas outras linhas em outros intervalos do espectro de ondas eletromagnéticas:

fórmula de Lyman (UV) $$\frac{1}{\lambda} = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{com } n > 1$$

Paschen (IR próximo) $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{com } n > 3$$

Brackett (IR) $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{com } n > 4$$

Não se sabia explicar isto classicamente.

O modelo "sistema solar" do átomo (§40.5)

No início do século XX, já se tinha descoberto o electron (J.J. Thomson 1897). Sabia-se que sua massa era pequena, que todos os átomos, exceto H, possuíam mais do que 1 elétron, que a dimensão dos átomos era de 1Å. Contudo não se sabia como carga e massa eram distribuidas no átomo.

No modelo de thomson, o átomo era uma esfera de diametro ~1Å carregada uniformemente e com os elétrons distribuidos como passas num bolo. Rutherford bombardeou átomos com partículas α (na realidade núcleos de Helio com dois protons e dois neutrons ligados). Esperáva-se pouco desvio do α porque o campo elétrico dentro do átomo deveria ser muito pequeno i.e., em geral:

Pouco desvio esperado no modelo de "bolo com passas" de thomson.

Mas Rutherford observou em alguns casos (1910-1911)

"Foi o acontecimento mais incrível que ocorreu em toda a minha vida. Era tão inacreditavel quando atirar uma bala de canhão sobre uma folha de papel e ela ser rebatida para trás."

Como explicar isto?

Rutherford sabia que o desvio do α pelos eletron devia ser pequeno devido à grande diferença de massa. Para ter um desvio de 180°, ele precisava de um campo elétrico grande. Rutherford sugeriu que o átomo tinha um núcleo denso, muito menor do que o tamanho do átomo, contendo carga + e quase toda a massa. Os eletrons estariam em volta.

O problema era que classicamente estes átomos "sistema solar" não deveriam existir: se um elétron está em órbita ao redor do núcleo, ele esta acelerando e deve emitir radiação eletromagnética. A medida que ele perde energia, ele deveria cair em espiral sobre o núcleo (num tempo curto).

Modelo quântico de Bohr para o átomo

A teoria clássica não tinha explicação para o fato de átomos só emitir e absorver certos comprimentos de onda, nem para a estabilidade do átomo "sistema solar".

Para resolver estes problemas, o físico dinamarquês Bohr, fez as hipóteses seguintes para o hidrogênio (1913):

(i) Postulado dos estados estacionários

O elétron se mantem em órbita circular ao redor do próton-núcleo SEM IRRADIAR energia.

Somente certas órbitas são aceitáveis.

(ii) Postulado da frequência

Radiação é emitida ou absorvida quando o elétron passa de uma órbita para outra.

pulo de energia do elétron

A frequência do fóton $\boxed{\begin{array}{ll} \text{emitido é} & E_i - E_f = hf \\ \text{absorvido é} & E_f - E_i = hf \end{array}}$

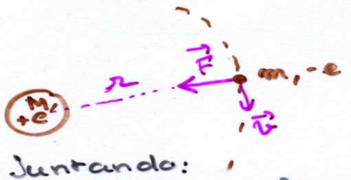
(iii) Postulado da quantificação do momento angular

O tamanho das órbitas permitidas do elétron é dado por: $\boxed{L = mvr = n\hbar \quad \text{com } n = 1, 2 \ldots \quad \hbar = h/2\pi}$

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

(Entenderemos melhor isto mais tarde)

Vamos ver que isto implica que a energia do H é quantizada.



$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r}$$
(Coulomb) (Newton)

Juntando:

$$\begin{cases} mv^2 = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r} \\ mvr = n\hbar \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \boxed{r \equiv r_n = \dfrac{4\pi\varepsilon_0}{me^2}(n\hbar)^2} \\ \boxed{v \equiv v_n = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{n\hbar}} \end{cases}$$

É comum introduzir

$a_0 = r_{n=1} = \dfrac{4\pi\varepsilon_0}{me^2}\hbar^2 = 0{,}529$ Å (consistente com dados)

de modo que

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

Com isto podemos calcular:

$$K = \frac{1}{2}mv_n^2 = \frac{m}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{(n\hbar)^2}$$

$$U = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n} = -m\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{(n\hbar)^2}$$

$$E = K + U = -\frac{m}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{(n\hbar)^2} \Rightarrow \boxed{E = E_n = -(13{,}6\,\text{eV})\frac{1}{n^2} \text{ com } n = 1, 2, \ldots}$$

O estado estacionário de menor energia é $E_1 = -13{,}6$ eV

O estado seguinte é: $E_2 = E_1/2^2 = -3{,}4$ eV , etc.

O nível mais elevado é: $E_{n=\infty} = 0$, que representa o estado com o elétron removido do átomo pois $r_{n=\infty} = \infty$

$n=\infty$	0 eV
...	
$n=3$	$-\frac{13{,}6}{3^2}$ eV
$n=2$	$-\frac{13{,}6}{2^2}$ eV
$n=1$	$-13{,}6$ eV

(i) Sucesso nº1:

A energia de ionização é a energia para levar o átomo de $n=1$ ao $n=\infty$. Esta energia é: $E_\infty - E_1 = 13{,}6\,eV$. Como este era o valor medido, foi um êxito do modelo de Bohr.

Se fornecemos uma energia $> 13{,}6\,eV$, o elétron não é só arrancado como adquere energia cinética. (Esta energia pode variar continuiamente.)

(ii) Sucesso nº2:

Se o elétron está na órbita n_i, ele pode pular para uma órbita n_f mais interna, emitindo um fóton de energia:

$$E_i - E_f = hf = (-13{,}6\,eV)\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Isto pode ser re-escrito:

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{13{,}6\,eV}{hc}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = \underbrace{-1{,}097\ 10^7\,m}_{\text{valor da constante de Rydberg!}}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Com isto, entedemos as fórmulas empíricas de Balmer, etc. Por exemplo a série de Balmer corresponde a $n_f = 2$, $n_i = 3, 4, 5$ etc. Isto foi reconhecido como o êxito maior do modelo de Bohr.

Obs. 1: se o elétron está na órbita n_i e o átomo recebe energia que não corresponde ao pulo para uma órbita n_f, nada acontecerá. (se esta energia $< 13{,}6\,eV$)

Obs. 2: o modelo de Bohr pode ser melhorando levando em conta que o próton-núcleo não é parado. O elétron e o próton tem movimento circular em torno do centro de massa.

O movimento do elétron é obtido substituindo m acima, pela massa reduzida $m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 0{,}99946\,m$.

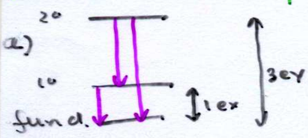
Com isto, o valor de $\frac{13,6\,eV}{hc}$ fica mais perto de R.

Pode-se tratar o dêuteron (1 elétron + núcleo formado de 1 proton e 1 neutron) e o positronium (1 elétron e 1 pósitron ou elétron positivo) com este método.
Para o deutêron, a massa reduzida é 0,99973m de modo que os níveis de energia são parecidos ao H.
Para o positron $m_2 = m/2$, daí os níveis de energias são os do H (simples, $m_2=m$) divididos por 2.

Obs. 3: Átomos de 1 elétron como He^+, Li^{++}, etc podem ser tratado com o modelo de Bohr (simples, $m_2=m$) fazendo $e^2 \to Ze^2$.

Apesar dos sucessos que vimos, o modelo do Bohr tem problemas. Em particular, ele só funciona para átomos simples de 1 elétron. Além disto ele é baseado em regras (os postulados) sem justificação. A mecânica quântica permitirá estudar qualquer átomo e será baseada em princípios gerais.

Exemplo 1:
Um átomo hipotético possui três níveis de energia: o nível fundamental e níveis de 1,00 eV e 3,00 eV acima do fundamental.
a) Determine as frequências e os comprimentos de onda das linhas que esse átomo pode emitir ao ser excitado.
b) Quais são os comprimentos de onda que esse átomo pode absorver quando está inicialmente no fundamental?

a)


Podem ser emitidos fótons de 1,00 eV, 2,00 eV ou 3,00 eV.
Daí as frequências $f = \frac{E_\gamma}{h} = 2,42\ 10^{14}$ Hz, $4,84\ 10^{14}$ Hz e $7,25\ 10^{14}$ Hz e os comprimentos de onda $\lambda = \frac{c}{f}$, 1240 nm, 620 nm e 414 nm.

b) Somente fótons de 1,00 eV e 3,00 eV podem ser absorvidos daí λ: 1240 nm e 414 nm.

Exemplo2:

a) Determine a energia cinética, a energia potencial e a energia total do átomo de hidrogênio no seu 1º estado excitado. b) Calcule o comprimento de onda do fóton emitido na transição do primeiro nível excitado até o nível fundamental.

a) $E_n = -\frac{m}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(n\hbar)^2} = -\frac{13{,}6\,eV}{n^2} \qquad n = 1, 2 \ldots$

$K_n = \frac{m}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(n\hbar)^2} = \frac{13{,}6\,eV}{n^2}$

$U_n = -m\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(n\hbar)^2} = -\frac{2 \times 13{,}6\,eV}{n^2}$

$\Rightarrow K_2 = \frac{13{,}6}{4} = 3{,}40\ eV, \quad U_2 = -\frac{13{,}6}{2}\,eV = -6{,}80\,eV, \quad E_2 = -3{,}40\,eV$

b) A frequência do fóton emitido é dada por $hf = E_i - E_f = E_2 - E_1 = -3{,}40\,eV - (-13{,}6\,eV) = 10{,}2\,eV$ daí $\lambda = \frac{c}{f} = 122\,nm$.

2009

Questão 2

Uma partícula de massa m move-se em uma órbita *circular* sujeita a uma força central elástica *atrativa* de módulo $F = Kr$, onde $K > 0$ é a constante de mola e r é a distância ao centro.

(a) (1,0 ponto) Usando a segunda lei de Newton, expresse o módulo da velocidade v em função de r, K e m. Use este resultado e a condição de quantização do momento angular de Bohr ($L = n\hbar$) para calcular os raios das órbitas estáveis em função de n, $\hbar$, m e K.

(b) (0,5 ponto) A energia total da partícula é dada por

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}Kr^2.$$

Expresse a energia E em função de K e r apenas. Use os raios calculados no item (a) para obter as energias do sistema nas órbitas estáveis.

(c) (0,5 ponto) Determine a frequência da radiação emitida numa transição entre estados vizinhos ($n + 1 \longrightarrow n$) em função de m e K.

(d) (0,5 ponto) Calcule o comprimento de onda de de Broglie associado à partícula em um estado de energia correspondente ao número quântico $n = 2$ em função de $\hbar$, m e K.

10

2008

Questão 2

Admita um átomo hidrogenóide constituído por um elétron de carga -e e um núcleo de carga +Ze. São dadas a massa do elétron m, a permissividade do vácuo ϵ_0 e a constante de Planck $\hbar$.

(a) (1,0 ponto) De acordo com a condição de quantização de Bohr, o elétron no estado fundamental tem momento angular $L = \hbar$. Use esta condição para deduzir o raio da órbita do elétron no estado fundamental do átomo hidrogenóide.

Uma estimativa do raio da órbita do elétron no estado fundamental pode ser obtida através do Princípio de Incerteza.

(b) (0,5 ponto) Escreva a expressão para a energia total E do elétron no átomo hidrogenóide, exprimindo a sua energia cinética em termos de seu momento linear p e de sua massa m.

(c) (1,0 ponto) Admita que a incerteza Δr no raio da órbita do elétron é igual ao raio da órbita e que a incerteza no seu momento linear Δp é igual ao momento linear. Use a desigualdade $\Delta r \Delta p \geq \hbar$ (Princípio da Incerteza) para expressar p em função de r e $\hbar$. Substituindo esta expressão na equação da energia total obtida em (b), determine o valor de r que minimiza esta energia.

11

2007

Questão 2

Um átomo com um elétron tem os níveis de energia indicados na figura

n=3 ———————— −6,0 eV
n=2 ———————— −13,6 eV

n=1 ———————— −54,4 eV

(a) (1,0 ponto) Quantos prótons tem este átomo?

(b) (0,5 ponto) Se o átomo estiver no estado fundamental, ele pode absorver um fóton de 15 eV? Justifique.

(c) (1,0 ponto) Qual é o comprimento de onda do fóton emitido na transição $n = 3 \rightarrow n = 1$?

12