

Notas de Aula de Física Quântica (BCK0103)

Prof. Dr. Marcelo Augusto Leigui de Oliveira

Espectros e Modelos Atômicos

I. ESPECTROS ATÔMICOS

O fenômeno da dispersão da luz:

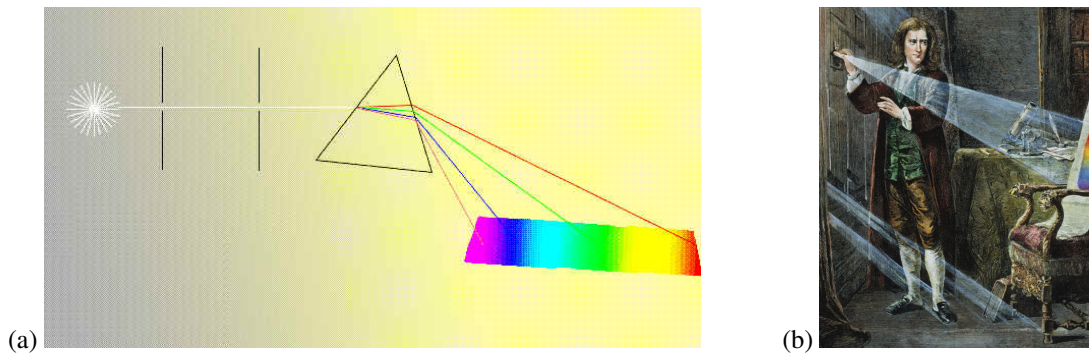


Figura 1: (a) Dispersão da luz branca por um prisma no espectro de cores visíveis; (b) Newton, em Woolsthorpe (Inglaterra).

- Em 1666, Newton¹ realizou o *experimentum crucis*:

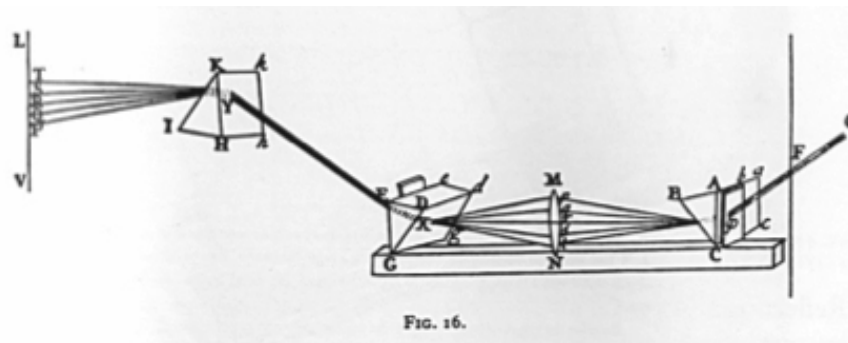


Figura 2: O *experimentum crucis*, realizado por Newton: dispersão e recombinação das cores.

- Em 1752, Melvill² notou que, ao aquecer gases e fazer a luz emitida passar por uma fenda e por um prisma, são produzidas linhas em apenas algumas cores.

¹Sir Isaac Newton (1643-1727), físico inglês.

²Thomas Melvil (1726-1753), filósofo natural escocês.

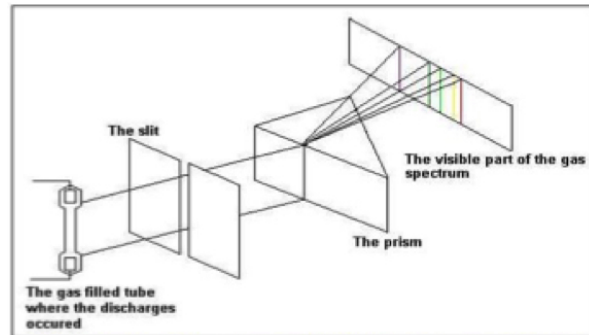


Figura 3: O *experimentum crucis*, realizado por Newton: dispersão e recombinação das cores.

- Em 1814, Fraunhofer³ inventou o espectróscópio e observou 574 linhas escuras do Sol, chamadas *linhas de Fraunhofer* e as linhas escuras de Sírius:

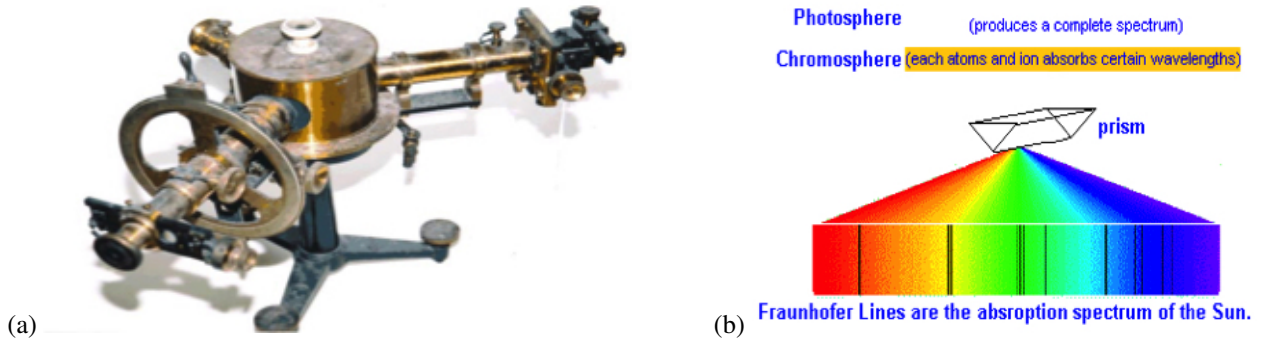


Figura 4: (a) o espectrógrafo de Fraunhofer; (b) as linhas de Fraunhofer.

→ o nascimento da **Astrofísica**.

- Em 1849, Foucault⁴ concluiu que uma substância que emite em determinadas frequências também absorve nas mesmas frequências.

³Joseph von Fraunhofer (1787-1826), óptico alemão.

⁴Jean Bernard Léon Foucault (1819-1868), físico e astrônomo francês.

- Em 1859, Kirchhoff⁵ e Bunsen⁶ mostram que o padrão das linhas de cada elemento químico é único:

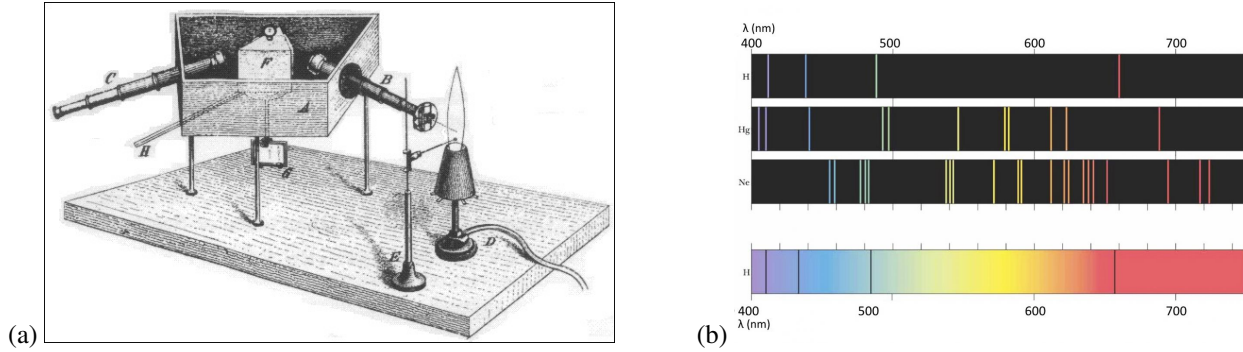


Figura 5: (a) o experimento de Kirchoff e Bunsen; (b) wspectros de emissão e de absorção dos elementos.

Tipos de espectro:

1. espectro contínuo: corpo negro;
2. espectro discreto de linhas: emissões (linhas claras) ou absorções (linhas escuras) por gases monoatômicos;
3. espectro discreto de bandas: emissões por gases diatômicos, triatômicos, poliatômicos ou sólidos.

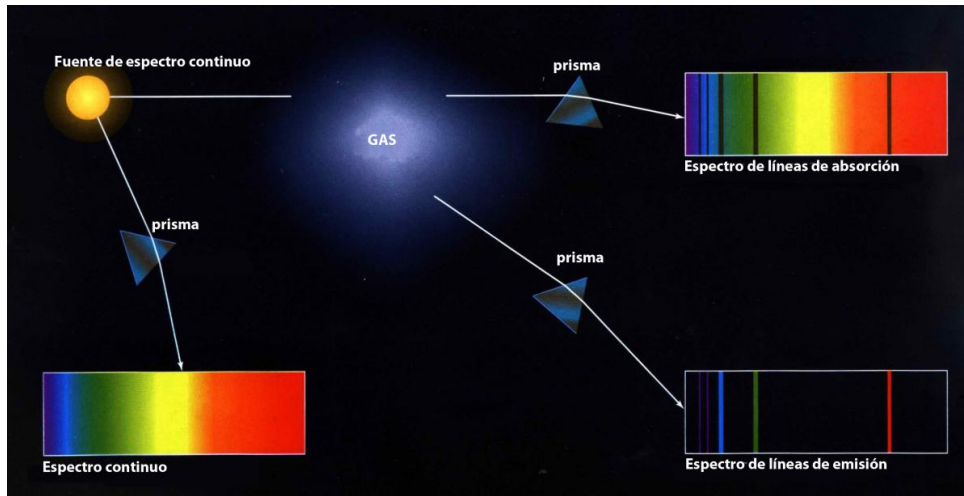


Figura 6: Tipos de espectros.

⁵Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), físico alemão.

⁶Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1899), químico alemão.

O espectro mais simples conhecido é o do hidrogênio, observado por Ångström⁷, em 1853:



Figura 7: Espectro de linhas de emissão do hidrogênio.

- Em 1885, Balmer⁸ escreveu uma fórmula empírica para a série do hidrogênio:

$$\lambda[\text{nm}] = 364,6 \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right),$$

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

- Em 1888, Rydberg⁹ reescreveu a fórmula de Balmer em termos do número de onda (λ^{-1}):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{364,6} \frac{n^2 - 4}{n^2} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

onde R é a constante de Rydberg. Para a série do hidrogênio: $R_H = 1,096776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Posteriormente, outras séries foram descobertas e Rydberg e Ritz¹⁰ generalizaram a fórmula de Balmer:

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

onde $n > m$ são números inteiros.

série	ano(s)	m	n	faixa espectral
Lyman	1906 – 1914	1	2, 3, ...	uv
Balmer	1885	2	3, 4, ...	uv+vis
Paschen	1908	3	4, 5, ...	iv
Brackett	1922	4	5, 6, ...	iv
Pfund	1924	5	6, 7, ...	iv

⁷ Anders Jonas Ångström (1814-1874), físico sueco.

⁸ Johan Jakob Balmer (1825-1898), físico e matemático suíço.

⁹ Johannes Rydberg (1854-1919), físico sueco.

¹⁰ Walther Ritz (1878-1909), físico e matemático suíço.

Exemplo 1

Encontre os comprimentos de onda das primeiras linhas nas séries de Lyman, de Balmer e de Paschen.

Série de Lyman (m=1):

$$1^a : \frac{1}{\lambda_{1,2}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3R}{4} = 8,22 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \Rightarrow \lambda_{12} = 121,6 \text{ nm (ultravioleta)}$$

Série de Balmer (m=2):

$$1^a (H_\alpha) : \frac{1}{\lambda_{2,3}} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5R}{36} = 1,523 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \Rightarrow \lambda_{23} = 656,5 \text{ nm (visível)}$$

Série de Paschen (m=3):

$$1^a : \frac{1}{\lambda_{3,4}} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{7R}{144} = 5,332 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \Rightarrow \lambda_{34} = 1876 \text{ nm (infravermelho)}$$

Exemplo 2

O comprimento de onda de uma certa linha da série de Balmer é 379,1 nm. A que transição corresponde esta linha?

Série de Balmer:

$$\lambda = 364,6 \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right) = 379,1 \Rightarrow \frac{364,6}{379,1} = 1 - \frac{4}{n^2} \Rightarrow n^2 = \frac{4}{1 - 0,962} \Rightarrow n = 10,2 \approx 10$$

Corresponde à transição do nível 10 para o nível 2 (Balmer): $\lambda_{2,10}$.

Exemplo 3

Encontre os 3 comprimentos de onda mais longos e o mais curto para as transições correspondentes à série de Lyman do hidrogênio:

Série de Lyman (m=1):

$$\frac{1}{\lambda_{1,n}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ onde } R_H = 1,096776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

os 3 mais longos:

$$\frac{1}{\lambda_{1,2}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{1}{121,6 \text{ nm}}, \quad \frac{1}{\lambda_{1,3}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{1}{102,6 \text{ nm}}, \quad \frac{1}{\lambda_{1,4}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{1}{97,2 \text{ nm}}$$

o mais curto:

$$\frac{1}{\lambda_{1,\infty}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{1}{91,2 \text{ nm}}$$

II. MODELOS ATÔMICOS

A. O experimento de Thomson

- (1803) Dalton¹¹ estabelece uma base científica para a hipótese atômica com sua lei da composição constante: “dois elementos (A e B) que formam uma série de componentes combinam-se numa razão de pequenos números inteiros”: CO₂, H₂O, CO, H₂O₂, CH₄, C₂H₂, ...



Figura 8: (a) John Dalton e (b) o modelo atômico de Dalton.

- (1833) Faraday¹² estudou a eletrólise e obteve, para o hidrogênio, a razão: $(q/m)_{H^+} = 9,560 \times 10^4$ C/g.
- (1897) Thomson¹³ mediu a razão carga-massa do elétron com um tubo de raios catódicos :

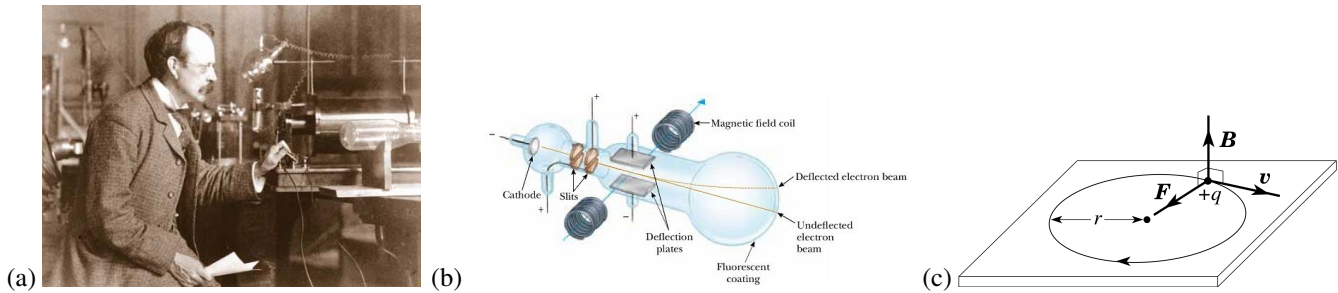


Figura 9: (a) J.J. Thomson; (b) o experimento de Thomson e (c) partícula de carga q e velocidade v numa região de campo magnético \vec{B} .

$$\text{Capacitor: } \vec{F}_E = q\vec{E}; \quad \text{Solenóide: } \vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}.$$

Como a força magnética vem do produto vetorial da velocidade da partícula pelo campo magnético, sua direção é sempre perpendicular ao movimento da partícula; consequentemente, ela atua como uma força centrípeta:

$$F_B = F_{centr} \Rightarrow F_B = qvB = \frac{mv^2}{R} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{v}{RB}, \quad (1)$$

obtendo-se a razão carga-massa da partícula. Mas qual é v ? Thomson ajustou \vec{E} e \vec{B} tais que:

$$F_E = F_B \Rightarrow qE = qvB \Rightarrow v = \frac{E}{B} \approx 2,4 \times 10^7 \text{ m/s}. \quad (2)$$

¹¹John Dalton (1766-1844), físico e químico britânico.

¹²Michael Faraday (1791-1867), físico e químico britânico.

¹³Sir Joseph John Thomson (1856-1940), físico britânico.

E, assim, obteve:

$$\frac{q}{m} = \frac{E}{RB^2} = 1,759 \times 10^8 \text{ C/g.} \quad (3)$$

Este foi um resultado independente do gás, do metal dos eletrodos, etc, devido a uma partícula universal (**elétron**). O valor aceito atualmente é: $(q/m)_{e^-} = 1,7588196 \times 10^8 \text{ C/g}$. Com esta medida Thomson identificou o elétron, com massa ~ 1840 vezes menor que a do íon hidrogênio. Então, formulou o seu modelo atômico, conhecido como "pudim de ameixas":

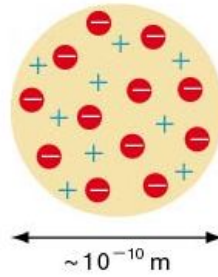


Figura 10: Modelo atômico de Thomson.

B. O experimento de Rutherford, Geiger e Marsden

Em 1909, Rutherford¹⁴ e seus alunos Geiger¹⁵ e Marsden¹⁶ realizaram o experimento de espalhamento de partículas α numa fina folha de ouro. Foram observados eventos com $\theta > 90^\circ$, impossíveis pelo modelo de Thomson:



Figura 11: (a) Ernst Rutherford ; (b) Rutherford e seus alunos no laboratório; (c) Resultados esperados do espalhamento de partículas α em folha de ouro, de acordo com o modelo de Thomson e com o modelo de Rutherford.

¹⁴Ernest Rutherford (1871-1937), físico neozelandês; Nobel de Química (1908).

¹⁵Johannes "Hans" Wilhelm Geiger (1882-1945), físico alemão.

¹⁶Sir Ernest Marsden (1889-1970), físico inglês.

Seja uma partícula α de carga $q_\alpha = +ze$ sendo espalhada no campo elétrico de um núcleo de carga $Q_N = +Ze$.

A distância de maior aproximação, r_d , da partícula α do núcleo, para uma colisão frontal, se dá quando a energia cinética é toda convertida em energia potencial:

$$E_c = E_p \Rightarrow \frac{1}{2}m_\alpha v^2 = k \frac{zZe^2}{r_d} \Rightarrow r_d = \frac{zZke^2}{m_\alpha v^2/2}. \quad (4)$$

Sabendo que a *constante de estrutura fina*:

$$\alpha = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{\hbar c} = \frac{ke^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

é uma grandeza adimensional, podemos determinar o valor das grandezas eletromagnéticas ke^2 em unidades de eV·nm:

$$ke^2 = \alpha \hbar c = \alpha \frac{\hbar c}{2\pi} = \frac{1}{137} \frac{1240}{2\pi} \Rightarrow ke^2 = 1,44 \text{ eV} \cdot \text{nm}.$$

Rutherford estimou que o raio do núcleo era da ordem de 10^{-14} m. Uma unidade adequada para essa escala de tamanho é o *femtômetro*, ou 1 *fermi*: 1 F $\equiv 10^{-15}$ m = 1 fm.

Exemplo 4:

Em um experimento de espalhamento de partículas α com energias de 6 MeV, qual a distância de maior aproximação dos núcleos de ouro? Suponha colisão frontal.

$$r_d = \frac{zZke^2}{m_\alpha v^2/2} = \frac{2 \cdot 79 \cdot 1,44}{6 \cdot 10^6} = 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ nm} = 37,9 \text{ F}.$$

Em 1911, baseando-se nos resultados do experimento de espalhamento de partículas α numa folha de ouro, Rutherford propõe o seu modelo para o átomo¹⁷ o átomo é composto por um núcleo de carga positiva que concentra, praticamente, toda a sua massa em dimensões $\sim 10^{-14}$ m; os elétrons de carga negativa orbitam o núcleo atraídos pela força coulombiana. Este foi o nascimento da **Física Nuclear**.

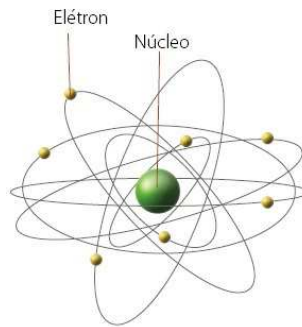


Figura 12: Modelo atômico de Rutherford.

Contudo, algumas questões permaneceram em aberto: 1) O que mantém o núcleo coeso (partículas positivas ligadas no núcleo)? 2) Por que os elétrons não irradiam (partículas carregadas aceleradas)? 3) Por que existem os espectros discretos?

¹⁷Na época, não se conhecia o nêutron. Rutherford imaginou o átomo com A prótons, Z elétrons e (A-Z) elétrons nucleares!

C. O modelo de Bohr

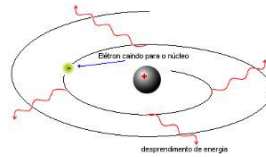


Figura 13: Neils Bohr.

Pela física clássica não era possível produzir-se uma explicação para os espectros atômicos. Além disso, se o elétron gira em torno do núcleo atômico atraído pela força coulombiana:

$$F = \frac{kZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \quad (5)$$

mas, pelo eletromagnetismo clássico, o elétron acelerado deveria perder energia e colapsar no núcleo:



1) Os postulados de Bohr

Em 1913, Bohr¹⁸ introduz seus postulados:

1. Os elétrons giram em torno do núcleo, sob a influência da atração coulombiana, em **órbitas estacionárias**, e não irradiam.
2. Os elétrons movem-se somente em órbitas em que o **momento angular é quantizado**:

$$L = mvr = n\hbar, \text{ onde } n = 1, 2, 3, \dots \text{ e } \hbar = h/2\pi. \quad (6)$$

3. Os átomos irradiam (ou absorvem) somente quando um elétron sofre uma transição, tal que a frequência da radiação é proporcional à variação de energia dos estados:

$$hf = E_i - E_f, \quad (7)$$

onde usamos a seguinte convenção:

- $f > 0 \Rightarrow E_i > E_f$, se o átomo emitir radiação;
- $f < 0 \Rightarrow E_i < E_f$, se o átomo absorver radiação.

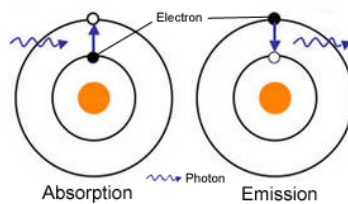


Figura 14: Absorção e emissão de fótons no modelo de Bohr.

¹⁸Neils Henrik David Bohr (1885-1962), físico dinamarquês; Nobel de física (1922).

2) Consequências

Seja um elétron numa órbita circular em torno do núcleo, sofrendo atração coulombiana deste. De acordo com a equação 5:

$$\frac{kZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{kZe^2}{r} \quad (8)$$

A energia mecânica do elétron será:

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{kZe^2}{r} = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r},$$

onde, na penúltima passagem, introduzimos a equação 8.

Então, do 3º postulado:

$$hf = E_i - E_f = \frac{kZe^2}{2} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (9)$$

e do 2º postulado:

$$mvr = n\hbar \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2\hbar^2}{m^2r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr} = \frac{kZe^2}{r},$$

onde, na última passagem, introduzimos novamente a equação 8. Agora, isolando-se r na última igualdade, note que ele fica dependente de n , ou seja, o **raio da órbita é quantizado** e, por isso, receberá um índice n :

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{mkZe^2} \equiv \frac{n^2a_0}{Z}, \quad (10)$$

onde foi definida uma constante para o primeiro raio de Bohr (r_1) do átomo de hidrogênio ($Z = 1$), o *raio de Bohr*:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0,0529 \text{ nm} = 0,529 \text{ \AA}, \quad (11)$$

correspondente ao raio da menor órbita possível para o elétron no átomo de hidrogênio. Em outros elementos, elas são menores ainda: $r_n \propto Z^{-1}$.

Retornando à equação 9 (isto é, substituindo nela o resultado da equação 10 e isolando a frequência f), vem:

$$f = \frac{kZe^2}{2h} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right) = \frac{kZe^2}{4\pi\hbar} \frac{mkZe^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{mk^2Z^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

de onde concluímos que as frequências de emissão/absorção dependem da diferença do inverso de dois números inteiros ao quadrado, exatamente como na fórmula de Rydberg-Ritz:

$$f = \frac{mk^2Z^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

e podemos determinar a constante de Rydberg para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$) em termos de constantes fundamentais:

$$R_H = \frac{mk^2Z^2e^4}{4\pi c\hbar^3}. \quad (12)$$

Retornando à fórmula da energia, verificamos que os **níveis de energia são quantizados**:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r_n} = -\frac{1}{2} kZe^2 \frac{mkZe^2}{n^2 \hbar^2} \Rightarrow E_n = -\frac{mk^2 Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \equiv -E_0 \frac{Z^2}{n^2} \quad (13)$$

e o primeiro nível de energia ($n = 1$), ou o *estado fundamental*, para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$) tem energia $E_1 = -E_0$, onde:

$$E_0 = \frac{mk^2 e^4}{2\hbar^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}.$$

E os níveis de energia de Bohr no átomo de hidrogênio são tais que:

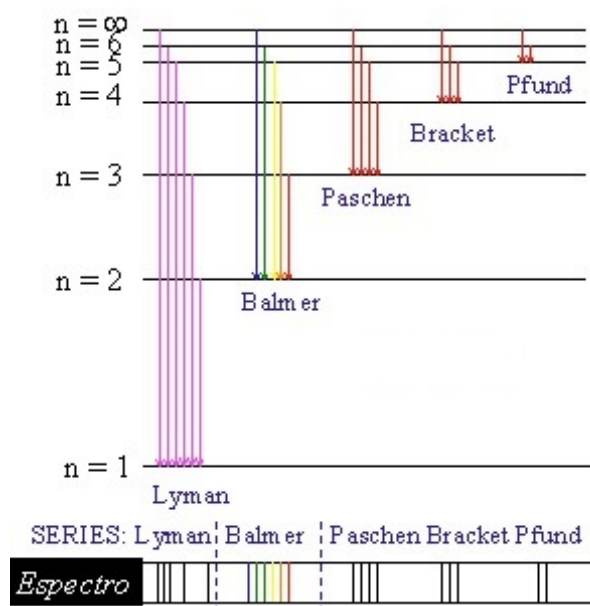


Figura 15: Séries de emissão do hidrogênio pelo modelo de Bohr.

Exemplo 5

As linhas H_α, H_β, \dots correspondem às primeiras transições do átomo de hidrogênio da série de Balmer. Calcule, para a linha H_β , o comprimento de onda da emissão correspondente.

- 1º método (pela fórmula de Ridberg-Ritz):

$$H_\beta : \frac{1}{\lambda_{2,4}} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{1}{486,3 \text{ nm}}$$

- 2º método (pela fórmula de Bohr para a quantização de energia):

$$\Delta E = E_i - E_f = -13,6 \text{ eV} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 2,55 \text{ eV} = hf = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \Rightarrow \lambda_{H_\beta} = 486,3 \text{ nm}$$

A demonstração experimental do modelo de Bohr veio no ano seguinte (1914) com o experimento de Franck¹⁹ e Hertz²⁰:

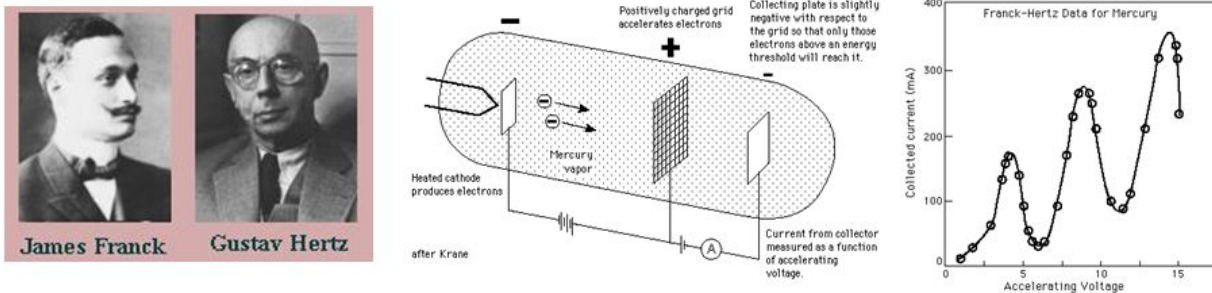


Figura 16: Franck e Hertz e o experimento que demonstrou os níveis de energia de Bohr.

III. EXERCÍCIOS

- Um átomo de hélio uma vez ionizado, He^+ , tem espectro análogo ao do hidrogênio, mas seu núcleo tem o dobro da carga da do hidrogênio ($Z=2$). Pede-se:
 - Calcule os níveis de energia E_n do He^+ em termos das constantes fundamentais;
 - Qual é a energia de um fóton emitido na transição do nível $n = 2$ para $n = 1$?
 - Calcule a energia de ionização do He^+ ;
 - Obtenha uma estimativa da distância entre o núcleo e um elétron no primeiro raio de Bohr.
 - Qual o comprimento de onda mais curto emitido pelo He^+ .
- A série de Pfund resulta da emissão (absorção) de fótons em transições do elétron no hidrogênio de (para) um nível de energia mais alto para (desde) o nível de energia $n = 5$. Encontre os comprimentos de onda mais curto e mais longo dos fótons emitidos na série de Pfund. Em qual faixa do espectro eletromagnético eles se encontram?
- Encontre a velocidade de um elétron movendo-se num círculo de raio 10 cm, sujeito a um campo magnético perpendicular de intensidade 1 G.
- Qual a magnitude do campo magnético que vai anular a deflexão causada por um campo elétrico de 150 N/C sobre íons que viajam a 75 km/s?
- Seja uma partícula α com energia cinética de 7,7 MeV, qual a distância de máxima aproximação para uma colisão frontal com um núcleo de ouro?

¹⁹James Franck (1882-1964), físico alemão; Nobel de física (1925).

²⁰Gustav Ludwig Hertz (1887-1975), físico alemão; Nobel de física (1925).

Respostas:

- (a) $E_n = -2mk^2e^4/\hbar^2n^2$;
(b) 40,8 eV;
(c) 54,4 eV;
(d) 0,264 Å;
(e) 23 nm.
- 2279 nm; 7460 nm.
- $1,76 \times 10^6$ m/s;
- 2×10^{-3} T.
- 30 F.