

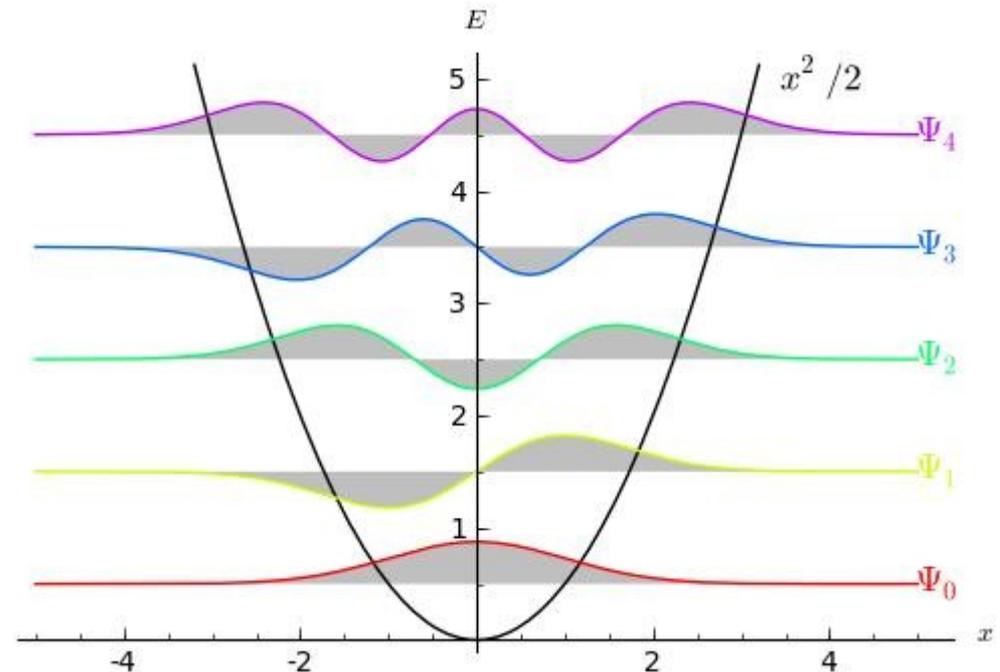


Universidade Federal do ABC

Física Quântica

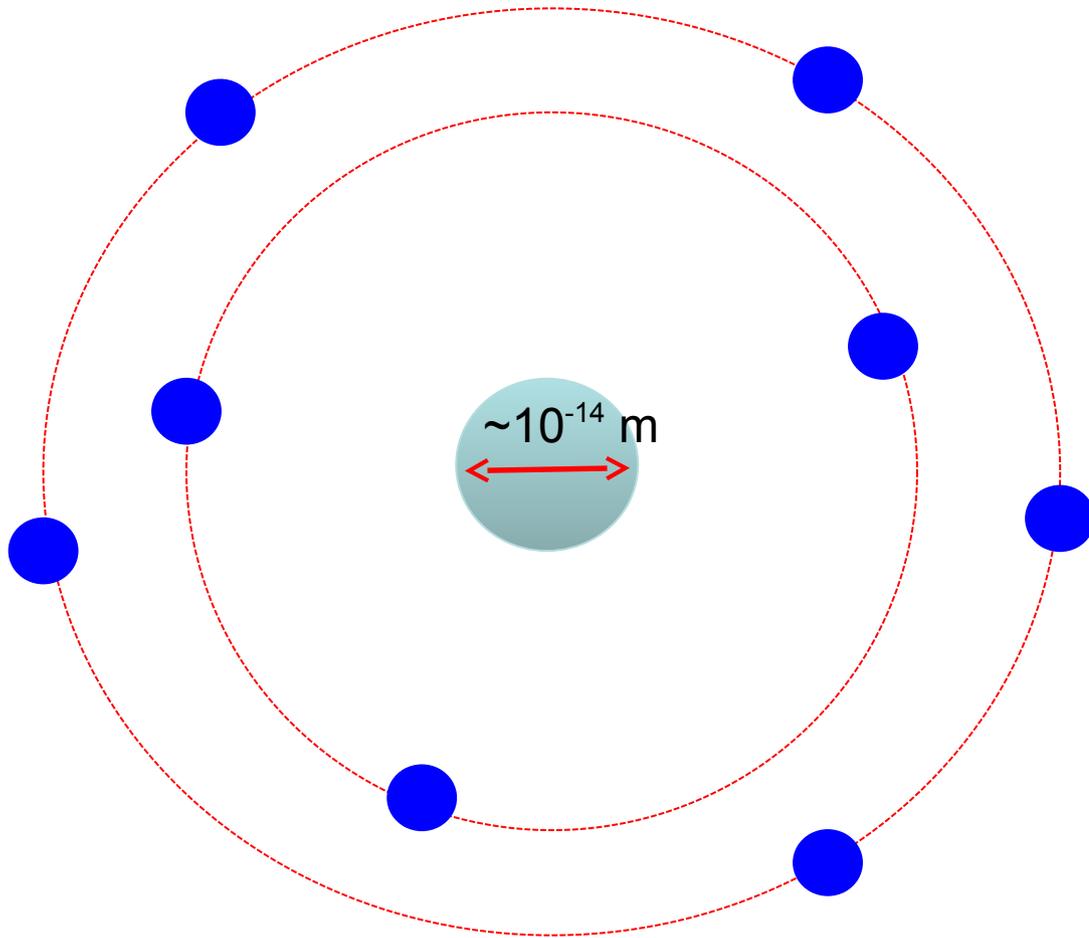
Aula 3: Espectros Atômicos, Modelo de Bohr

Pieter Westera
pieter.westera@ufabc.edu.br



<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Quantica.html>

Lembrete da última aula: O átomo de Rutherford



- **Núcleo** de carga $+Ze$ rodeado por Z **elétrons** (modelo planetário). Z é chamado **número atômico** (H: $Z = 1$, He: $Z = 2$, etc.). O **número atômico** determina as **propriedades físicas e químicas** do átomo.
- Quase toda a massa é **concentrada** no **núcleo**
- Tamanho do núcleo $\sim 10^{-14}$ m

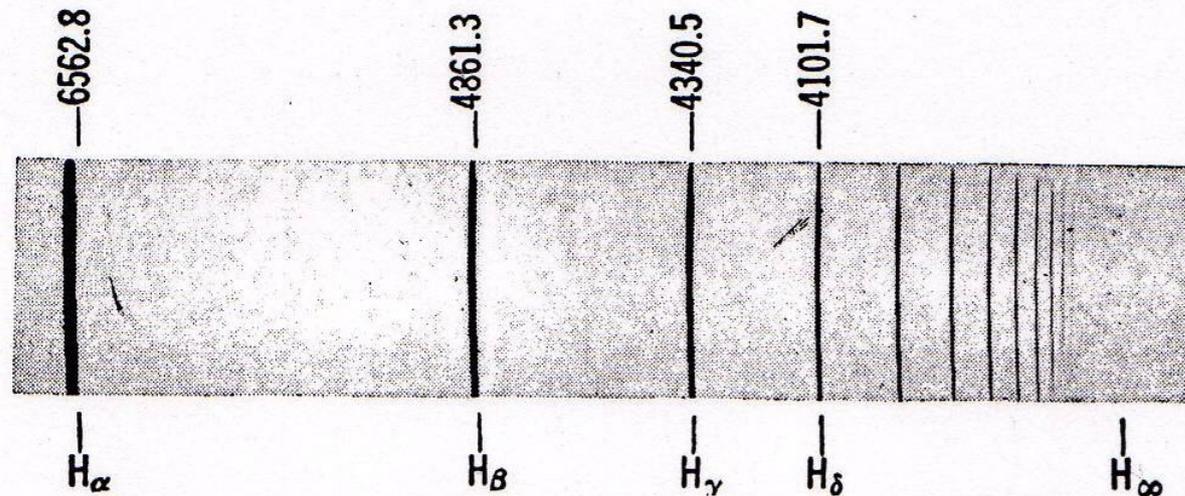
Espectroscopia

O estudo de átomos e moléculas muitas vezes é feito através da análise da radiação emitida ou absorvida pelos átomos (espectroscopia).

Emissão atômica

O **espectro atômico** é **característico** dos átomos envolvidos. Dessa forma, é razoável suspeitar que o espectro atômico depende da **distribuição eletrônica** do átomo.

Cientistas buscavam encontrar um **padrão** nos **comprimentos de onda** (ou frequências) das **linhas atômicas** no espectro do hidrogênio.

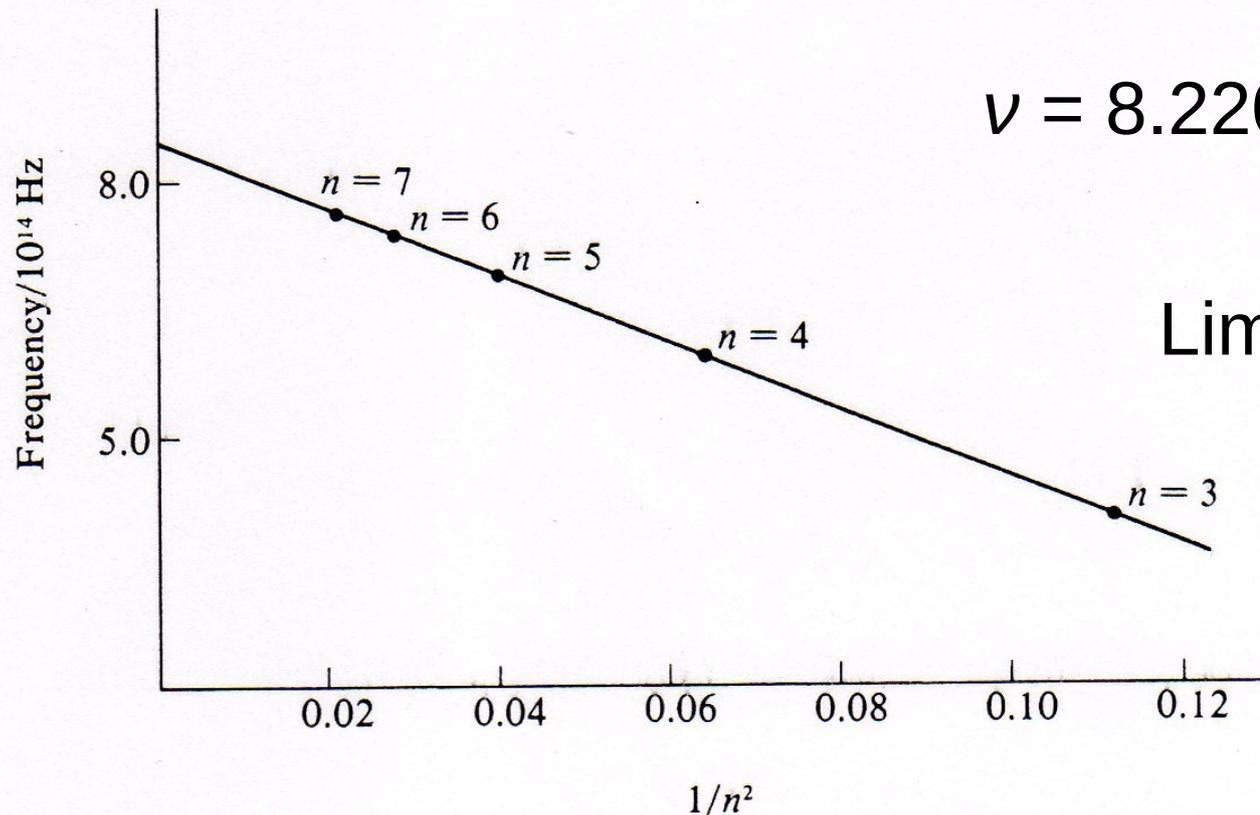


Espectro de emissão do átomo de hidrogênio na região do visível e ultravioleta próximo
A letra H_x representa a posição da radiação.

G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, 2ª Edição (1944).

Balmer (1885)

Mostrou que a frequência da radiação emitida pelo átomo de hidrogênio na região do visível / ultravioleta-próximo depende de $1/n^2$.



$$\nu = 8.2202 \cdot 10^{14} (1 - 4/n^2) \text{ Hz}$$

onde $n > 2$

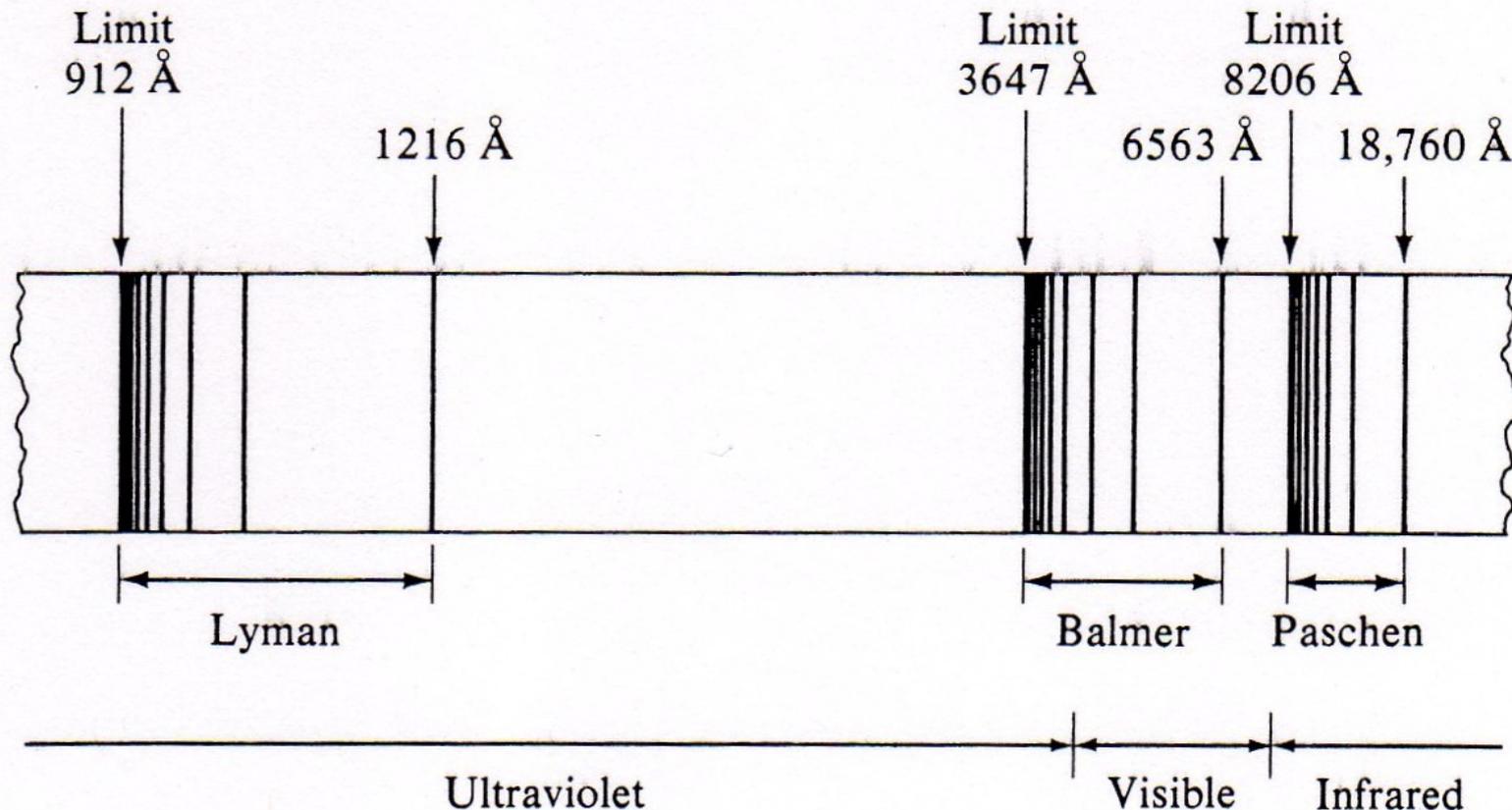
Limite da série ($n \rightarrow \infty$):

$$\nu = 8.2202 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$
$$\Rightarrow \lambda = 3647 \text{ \AA}$$

Gráfico da frequência da radiação emitida pelo átomo de hidrogênio contra $1/n^2$ ($n = 3, 4, 5, \dots$)

Séries de Lyman (1906) e Paschen (1908)

Entretanto, existem outras linhas no espectro do átomo de hidrogênio em outras regiões (Ultravioleta e **Infravermelho**)



Outras séries descobertas: Séries de Brackett (1922), Pfund (1924) e Humphreys (>1924).

Johannes Rydberg (1888)

Generalizou a fórmula de Balmer para levar em consideração **todas** as **linhas** observadas no **espectro** do **hidrogênio** pelos outros pesquisadores.

$$\frac{1}{\lambda_{\text{vac}}} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

onde $n_2 > n_1$

$R_{\text{H}} = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$,
constante de Rydberg

Johannes Rydberg (1888)

$$\frac{1}{\lambda_{\text{vac}}} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{onde } n_2 > n_1$$

Nome	n_1	n_2	Região do espectro eletromagnético
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visível
Paschen	3	4, 5, 6, ...	Infravermelho
Bracket	4	5, 6, 7, ...	Infravermelho
Pfund	5	6, 7, 8, ...	Infravermelho
Humphreys	6	7, 8, 9, ...	Infravermelho

Fórmula de Rydberg em termos de energia

Voltando ao hidrogênio, agora que sabemos que a **frequência** (e, então, o comprimento de onda) é uma medida da **energia** dos **fótons**, o espectro de linhas discretas significa, que o hidrogênio emite fótons com certos **valores discretos de energia**:

$$\begin{aligned} E &= h \cdot \nu = hc/\lambda = hcR_{\text{H}} \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \\ &= E_0 \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \end{aligned}$$

onde $E_0 = hcR_{\text{H}} = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = \text{Energia de Bohr}$

Quantização da Energia do Átomo de Hidrogênio

Quando um **átomo emite** um fóton da energia $h \cdot \nu$, ele **perde** esta **energia**.

Como a **energia** que o átomo pode **perder** só pode ter certos **valores discretos**, faz sentido supor que o próprio átomo só pode **ter** certos **valores de energia**, e que as energias dos fótons emitidos representam as **diferenças** entre estes valores.

Já que as diferenças entre dois valores possíveis de energia do átomo de hidrogênio têm valores $E_0 \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, é razoável supor que estas energias são da forma E_0/n^2 .

Melhor: da forma $-E_0/n^2$. Devem ser **negativas**, já que os elétrons são **ligados** ao **núcleo**, isto é, é necessário investir energia para alcançar o estado $E = 0$, núcleo e elétron separados.

=> **Átomos de hidrogênio só** podem ter **energias** de $-E_0/n^2$.

A **energia** do átomo de hidrogênio (e de outros átomos) é **quantizada**.

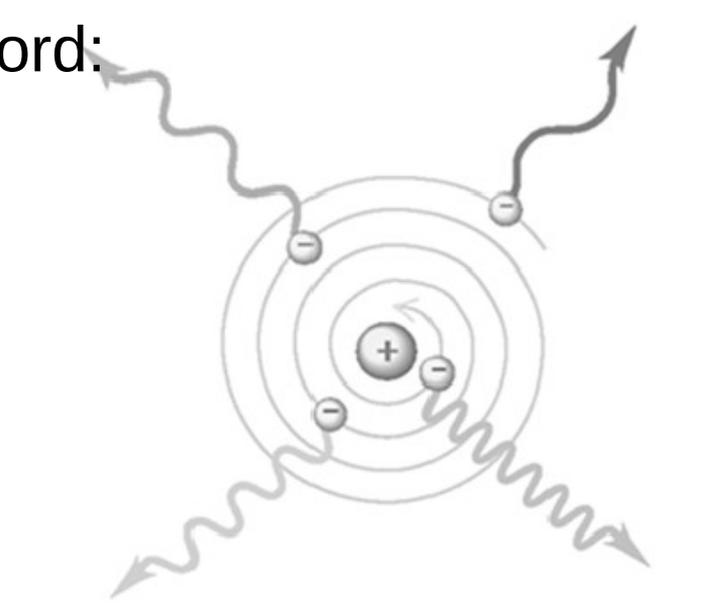
Modelo Atômico de Bohr

Porém, o melhor modelo atômico que conhecemos até agora, o modelo de Rutherford, não consegue explicar esta quantização da energia dos átomos.

Outro problema do modelo de Rutherford: Elétrons em órbita circular deveriam irradiar continuamente ondas eletromagnéticas e perder energia até cair no núcleo, levando ao colapso atômico.

=> Precisamos de um novo modelo atômico, ou pelo menos modificar o modelo de Rutherford.

Em 1913 o físico dinamarquês Niels Bohr propôs um modelo atômico inspirado na hipótese de Planck dos átomos com energia quantizada (=> radiação do corpo negro) e Nicholson.



Postulados de Bohr

1) O **elétron** move-se em torno do **núcleo** atômico sob a influência da **força eletrostática** (Coulombiana) entre o elétron e o núcleo e obedece às leis da **mecânica clássica**.

2) Ao contrário das **infinitas órbitas** do regime **clássico**, só é possível o elétron mover-se em **órbitas** no qual o **momento angular** orbital L é um **múltiplo inteiro** da constante reduzida de Planck,

$$\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}.$$

$$L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$$



Niels Bohr (1885-1962)

Postulados de Bohr

3) Um elétron em uma **órbita** definida **não irradia** energia eletromagnética. Então a **energia** total E permanece **constante**.

4) **Radiação eletromagnética** é **emitida** se um elétron movendo-se inicialmente em uma órbita de energia E_i se **move** para uma órbita de energia E_f . A **energia** do **fóton** emitido é dada por:

$$h \cdot \nu = E_i - E_f$$

5) Princípio da **correspondência**: no limite de **grandes órbitas** e **grandes energias** os cálculos têm de **concordar** com **cálculos clássicos**.

A partir destes **postulados** e usando o que sabemos sobre a **força eletrostática** e **movimentos circulares uniformes** podemos **calcular** as propriedades do átomo de Bohr.

Modelo Atômico de Bohr

Consideremos um átomo com carga nuclear $+Ze$ (no caso de hidrogênio $Z = 1$) rodeado por um elétron (carga $-e$) na distância r , átomo chamado **hidrogenoide**.

Força de Coulomb entre o **núcleo** e o **elétron**: $F_e = Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$

Energia potencial associada a esta força (a energia eletrostática, ou de Coulomb, de duas cargas na distância r): $E_{\text{pot}} = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$

Velocidade do elétron (= a velocidade centrípeta que o mantém na órbita): $v = \sqrt{F_e r/m_e} = \sqrt{Ze^2/4\pi\epsilon_0 m_e r}$

Sua energia cinética: $E_{\text{cin}} = 1/2 m_e v^2 = Ze^2/8\pi\epsilon_0 r$

=> Sua energia total: $E_{\text{tot}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{cin}} = -Ze^2/8\pi\epsilon_0 r$

Sua frequência orbital: $\nu = v/2\pi r = \sqrt{Ze^2/16\pi^3\epsilon_0 m_e r^3}$

Seu momento linear: $p = m_e v = \sqrt{Ze^2 m_e / 4\pi\epsilon_0 r}$

Seu momento angular: $L = rp = \sqrt{Ze^2 m_e r / 4\pi\epsilon_0} \Rightarrow r = 4\pi\epsilon_0 L^2 / Ze^2 m_e$

Modelo Atômico de Bohr

Segundo postulado 2, o **momento angular** é **quantizado**, o que causa que apenas certas **órbitas** são **possíveis** e leva à **quantização** das outras **grandezas**:

$$L = n\hbar =: L_n$$

$$\Rightarrow r_n = 4\pi\epsilon_0 L_n^2 / Ze^2 m_e = n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / Ze^2 m_e = n^2 / Z \cdot r_1, \text{ onde}$$

$$r_1 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / e^2 m_e = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \text{raio de Bohr (também chamado } a_0)$$

O raio de Bohr é o raio de um átomo de hidrogênio para $n = 1$ (estado fundamental) e é um valor típico para raios atômicos.

$$\text{Velocidade: } v_n = \sqrt{Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 m_e r_n} = Ze^2 / n 4\pi\epsilon_0 \hbar$$

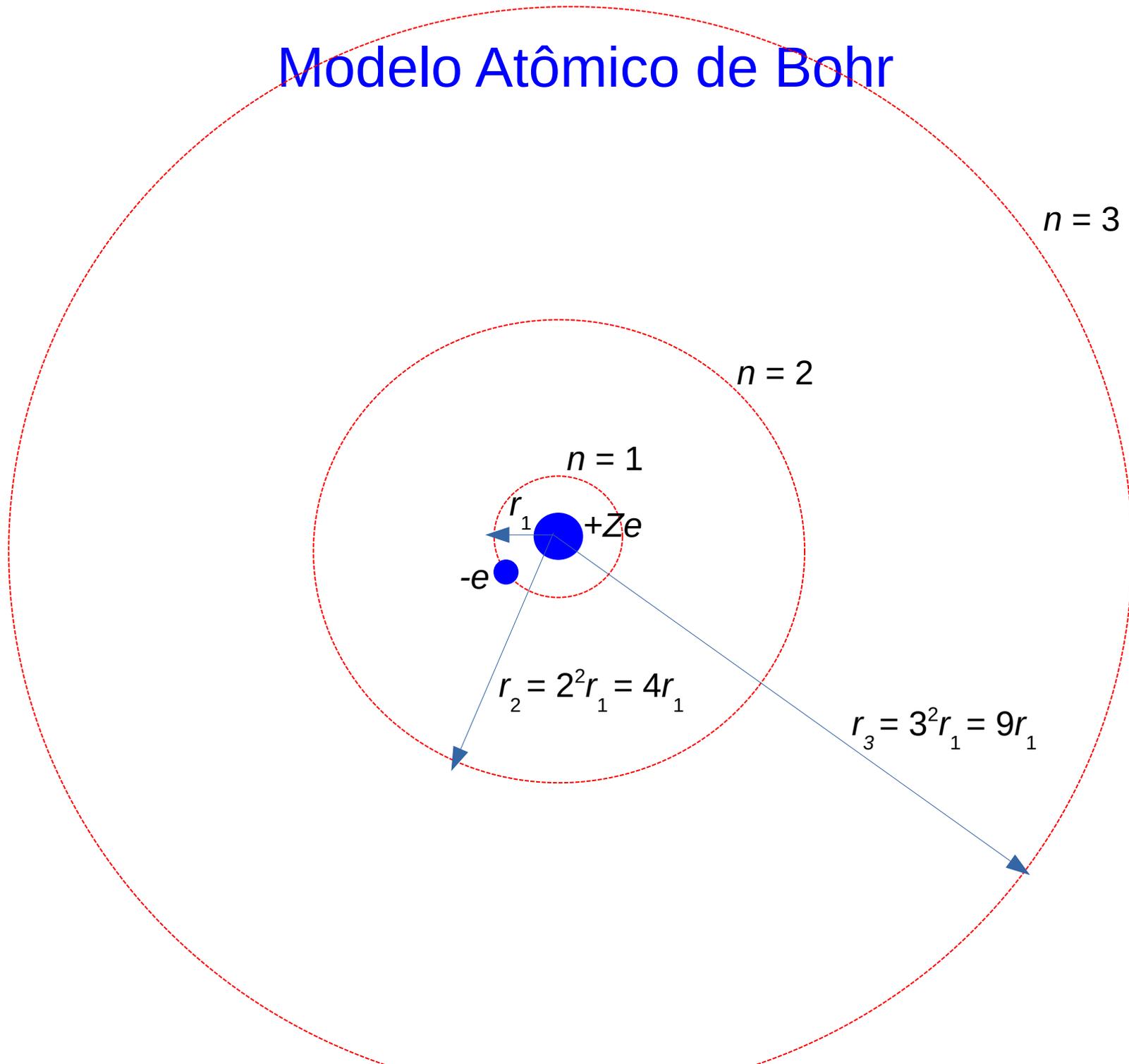
$$\text{Seu momento linear: } p_n = \sqrt{Ze^2 m_e / 4\pi\epsilon_0 r_n} = Ze^2 m_e / n 4\pi\epsilon_0 \hbar$$

$$\text{Sua frequência orbital: } \nu_n = \sqrt{Ze^2 / 16\pi^3 \epsilon_0 m_e r_n^3} = Z^2 e^4 m_e / n^3 32\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3$$

$$\text{Energia potencial: } E_{\text{pot},n} = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r_n = -Z^2 e^4 m_e / n^2 16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2$$

$$\text{Sua energia cinética: } E_{\text{cin},n} = Ze^2 / 8\pi\epsilon_0 r_n = Z^2 e^4 m_e / n^2 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2$$

Modelo Atômico de Bohr



Modelo Atômico de Bohr

Energia do elétron na n -ésima órbita:

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

também pode ser escrito como: $E_n = -(Z^2/n^2) \cdot E_0$

onde $E_0 = m_e e^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = \text{Energia de Bohr}$

O **valor** obtido **teoricamente** para a **energia de Bohr** bate com o valor obtido **empiricamente** da fórmula de **Rydberg**!

Para hidrogênio ($Z = 1$) obtemos as energias esperadas pelo seu **espectro de emissão** ou **absorção**!

As **energias** E_n são **negativas**, o que significa que o **elétron** está **ligado** ao **núcleo**.

Modelo Atômico de Bohr

O estado com **menor energia** corresponde a $n = 1$ e é chamado **estado fundamental**.

Maior parte do **tempo**, o elétron encontra-se neste estado.

Estados com $n > 1$ são chamados de **estados excitados**:

$n = 2$: primeiro estado excitado, $n = 3$: segundo estado excitado, etc.

Para **excitar** um átomo (elevá-lo do estado fundamental para um estado excitado), ele tem que **ganhar energia**, por **choques** com outros átomos, pela **absorção** de um **fóton**, ...

Para grandes n , a Energia tende a 0 (e o raio tende a ∞)

=> os elétrons estão só fracamente ligados aos núcleos.

=> Átomos em estados com **grandes n não** são muito **estáveis**.

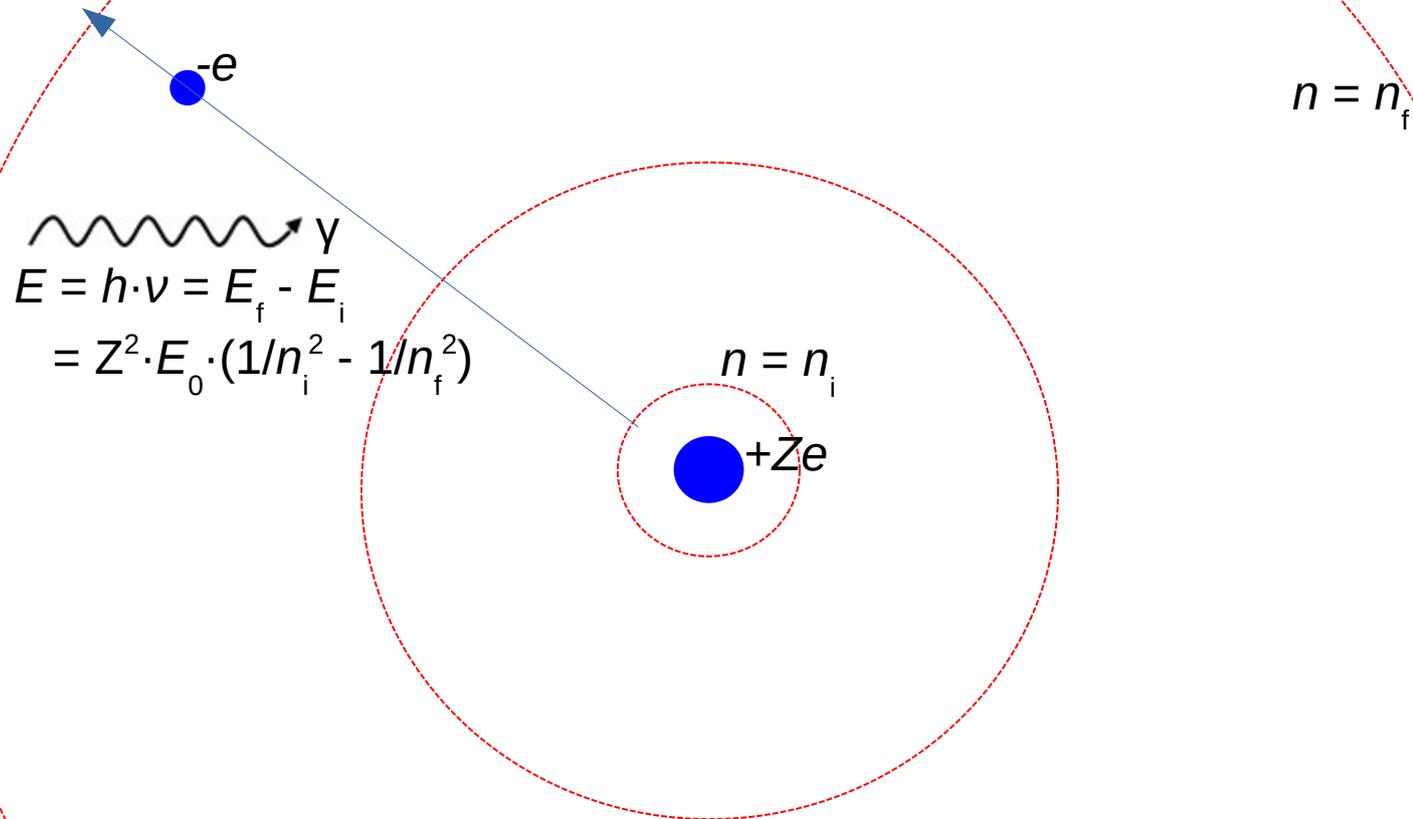
Átomos deste tipo (muito grande, instáveis) se chamam átomos de Rydberg.

Modelo Atômico de Bohr

Quando um elétron é excitado para uma **energia positiva**, por exemplo pela absorção de um fóton, ele é **expulso** do átomo. O átomo continua com um elétron a menos, então ele se torna um **íon positivo**. Este processo se chama **ionização** do átomo. A energia necessária para isso (que é igual ao módulo da energia do elétron antes do processo) é chamada **energia de ionização**. A **energia cinética** do **elétron** será a do **fóton** ionizante **menos** esta **energia de ionização**. (É basicamente o **efeito fotoelétrico**)

Modelo Atômico de Bohr

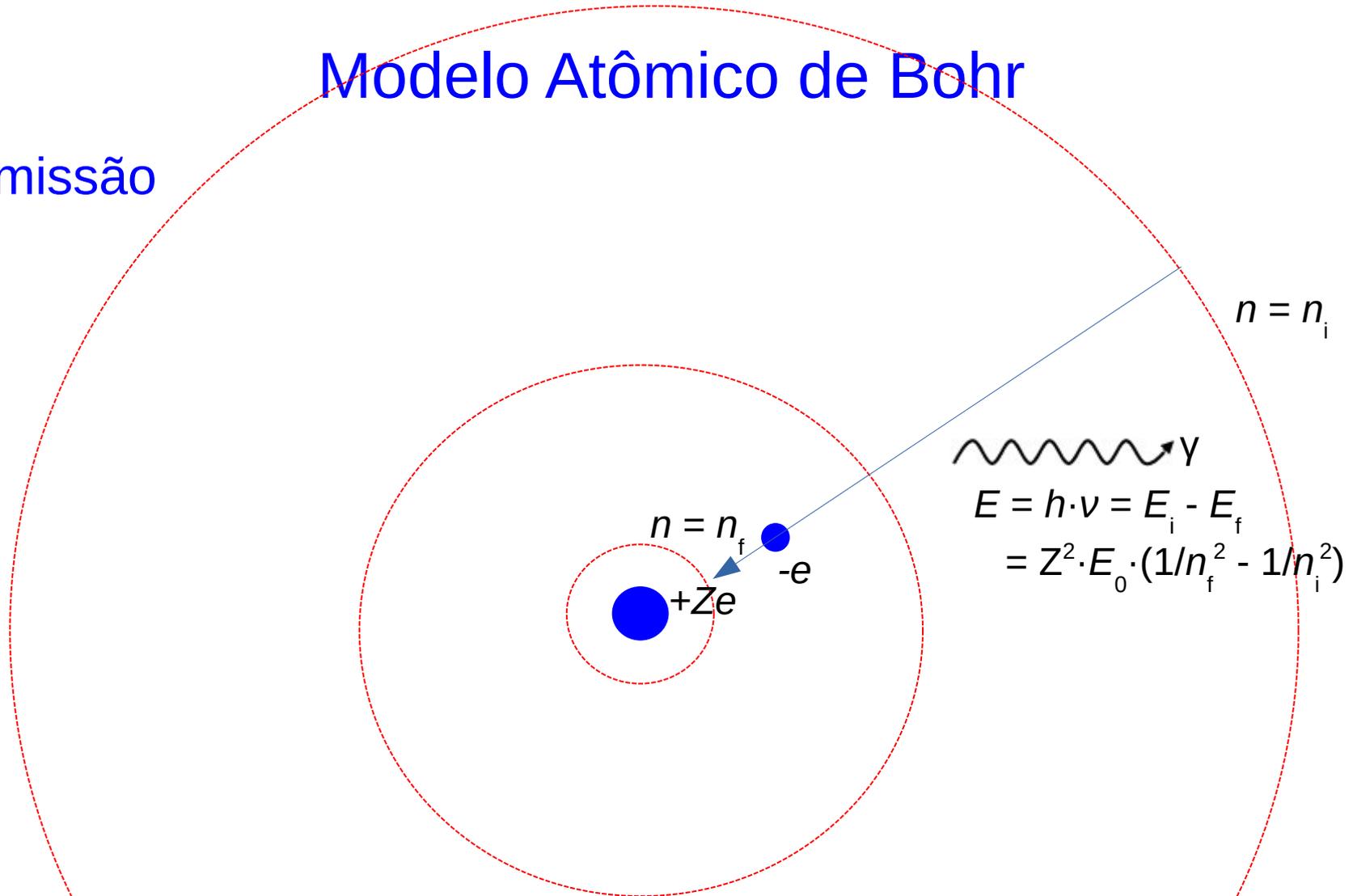
Absorção



Quando um **fóton** com energia $E_f - E_i$ passa por um átomo no estado i , pode acontecer que o átomo **absorve** o fóton e é **excitado** para o estado f .

Modelo Atômico de Bohr

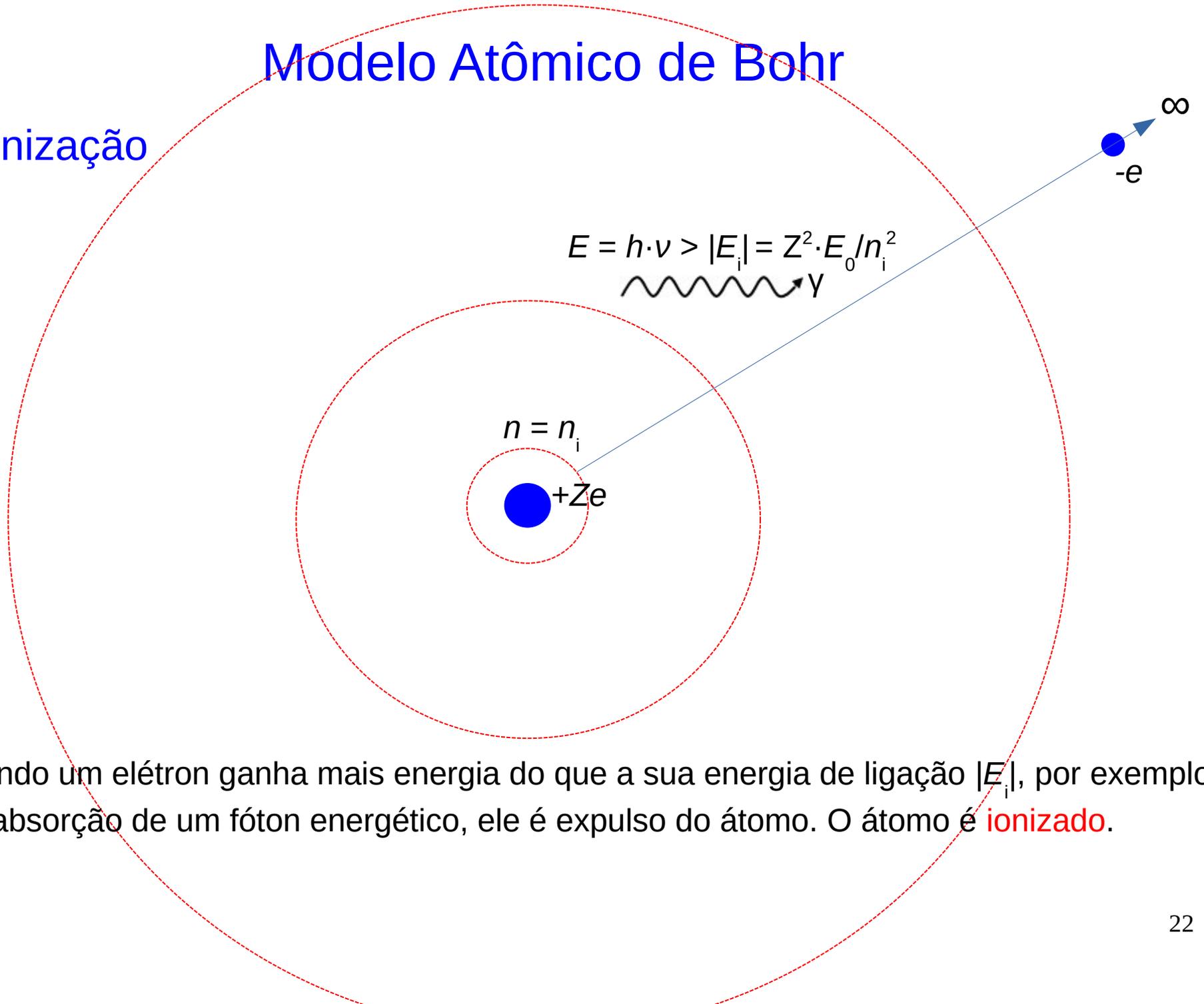
Emissão



Quando um átomo se encontra num **estado excitado** i , após um tempo curto ele **recai** para o estado f , **emitindo** um **fóton** de energia $E_i - E_f$.

Modelo Atômico de Bohr

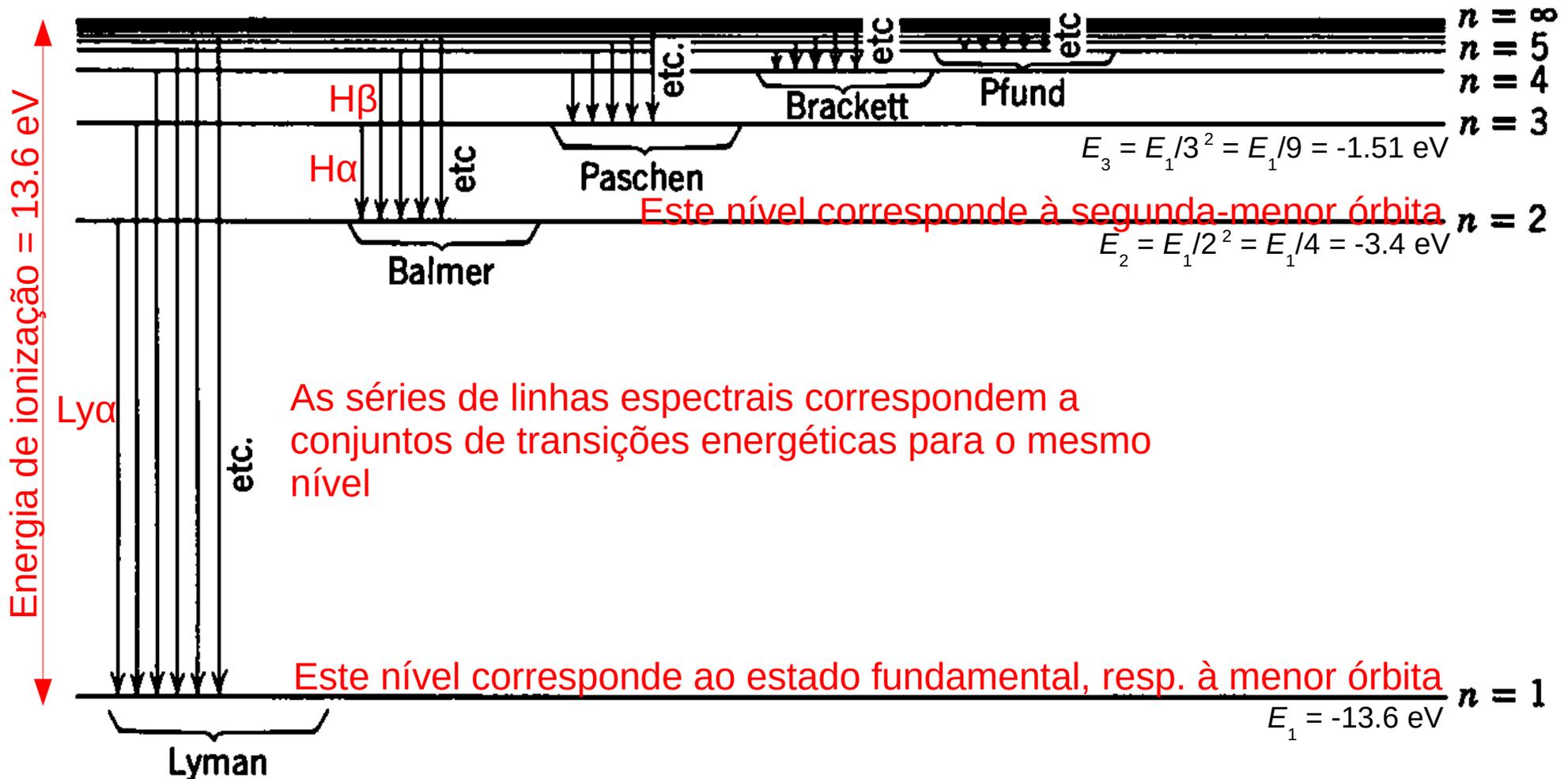
Ionização



Quando um elétron ganha mais energia do que a sua energia de ligação $|E_i|$, por exemplo por absorção de um fóton energético, ele é expulso do átomo. O átomo é **ionizado**.

Modelo Atômico de Bohr

Frequentemente, se usa **diagramas de níveis de energia** para mostrar transições energéticas em átomos (ou outros sistemas físicos).



Modelo Atômico de Bohr

E o Princípio de Correspondência?

Para **energias altas** (n grandes) queremos obter os **resultados clássicos**

$\nu_{n+1 \rightarrow n}$ deve ser igual a ν_{orbital}

$$\begin{aligned}\nu_{n+1 \rightarrow n} &= E_{n+1 \rightarrow n} / h = 1/2\pi\hbar \cdot (E_{n+1} - E_n) \\ &= 1/2\pi\hbar \cdot (-Z^2/(n+1)^2 \cdot E_0 - -Z^2/n^2 \cdot E_0) \\ &= Z^2 E_0 / 2\pi\hbar \cdot (1/n^2 - 1/(n+1)^2) \\ &= Z^2 m_e e^4 / 64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 \cdot ((n+1)^2/n^2(n+1)^2 - n^2/n^2(n+1)^2) \\ &= Z^2 m_e e^4 / 64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 \cdot (((n+1)^2 - n^2)/n^2(n+1)^2) \\ &= Z^2 m_e e^4 / 64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 \cdot ((n^2 + 2n + 1 - n^2)/n^2(n^2 + 2n + 1)) \\ &\stackrel{n \text{ grande}}{=} Z^2 m_e e^4 / 64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 \cdot (2n+1)/(n^4 + 2n^3 + n^2) \\ &\approx Z^2 m_e e^4 / 64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 \cdot 2n/n^4 \\ &= Z^2 m_e e^4 / n^3 32\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 = \nu_{\text{orbital}} \quad \text{OK}\end{aligned}$$

Modelo Atômico de Bohr

E o Princípio de Correspondência?

Para **energias altas** (n grandes) queremos obter os **resultados clássicos**

! Falha para transições com $\Delta n > 1$

Átomos gigantes são chamados átomos de Rydberg, só existem no espaço (vácuo), por que a energia de ionização é muito pequena ($\leq 10^{-5}$ eV); Qualquer perturbação destrói um átomo destes.

Acharam emissões de átomos de $\sim 20 \mu\text{m}$ (equivalente a um grão de areia), com raios de $\sim 10\,000 a_0$, $n \sim 600$.

Modelo Atômico de Bohr

A Correção de Massa Reduzida

Estes resultados seriam exatos, se o núcleo estivesse parado, e o elétron girando em torno dele.

Na verdade, ambos giram em torno do centro de massa e temos que aplicar uma pequena correção (sendo M a massa do núcleo):

$$E_k = p^2/2M + p^2/2m_e = (M + m_e)/2m_e M \cdot p^2 = p^2/2\mu,$$

onde $\mu = m_e M/(M + m_e) =$ massa reduzida

A “constante” de Rydberg se torna: $R = \mu e^4/64\pi^3 \epsilon_0^2 c \hbar^3$
 $= R_\infty \cdot (1/(1 + m_e/M))$

onde $R_\infty = m_e e^4/64\pi^3 \epsilon_0^2 c \hbar^3 = 1.0973731 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

=> R varia de $1.096776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (hidrogênio) a R_∞ (núcleos pesados).

E os outros Átomos?

Para átomos mais complexos do que o do hidrogênio teria que se levar em conta a **interação** entre os **elétrons**.

O modelo de Bohr não consegue fazer previsões sobre estes átomos.

Porém, em átomos pesados pode se tratar os elétrons em órbitas **internas** como se os outros elétrons não existissem.

Como estes átomos têm altos números atômicos Z , e as energias previstas pelo modelo de Bohr dependem do quadrado de Z , as energias devem ser altas, causando espectros na faixa dos **raios-X**.

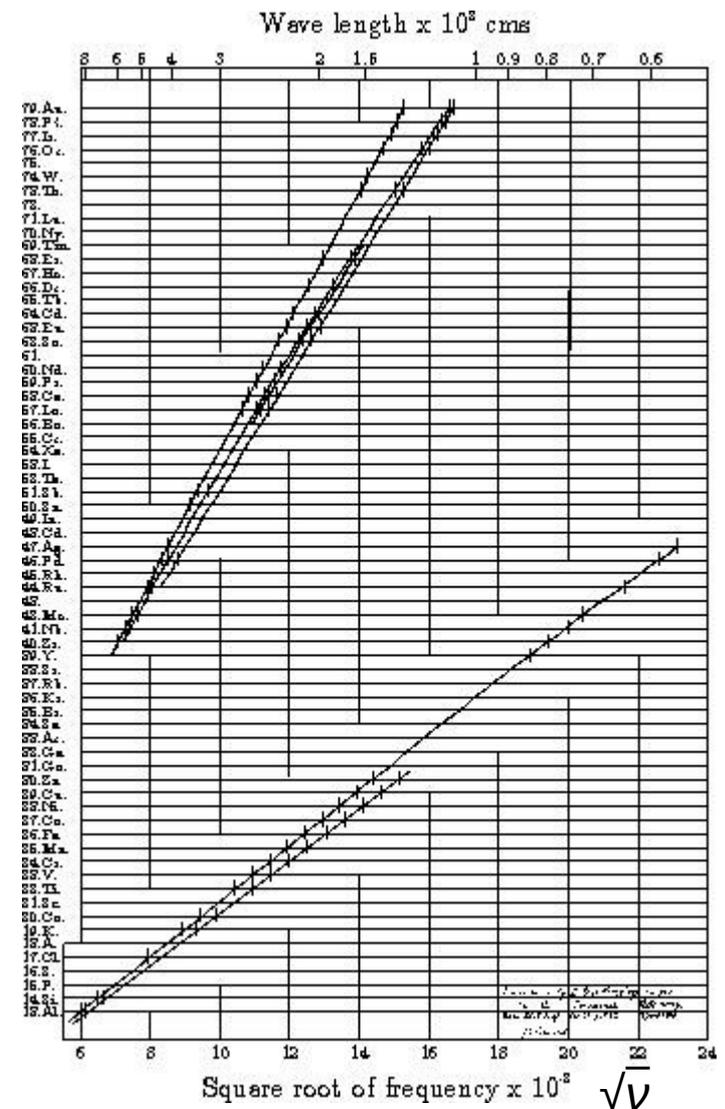
E os outros Átomos?

Moseley (1913) conseguiu medir os espectros raios-X de mais de 38 elementos, eliminar inconsistências na tabela periódica, confirmar a previsão (modificada) do modelo de Bohr, que

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{E/h} = A_n (Z - b),$$

onde b quantifica a blindagem parcial do núcleo pelos outros elétrons, e prever a existência de 92 elementos do H ao U.

=> Papel importante na consolidação e aceitação do modelo de Bohr



E os outros Átomos?

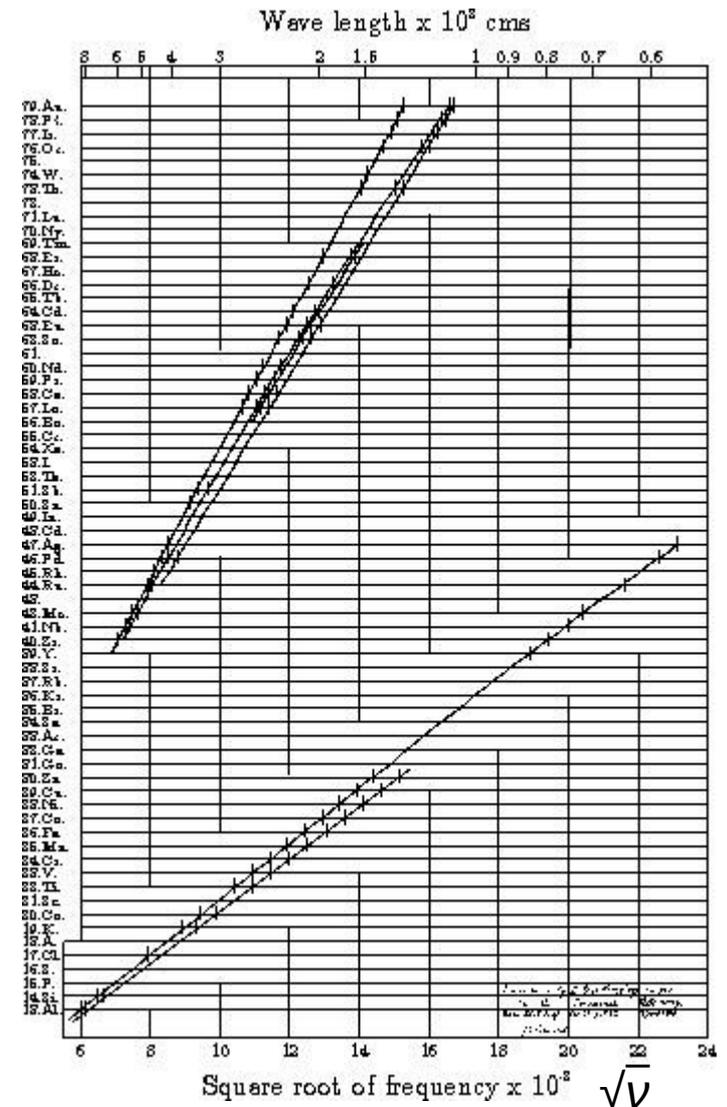
Série K: Transições de níveis com $n > 1$ para $n = 1$ (camada K): $b = 1$

O elétron “vê” o núcleo blindado pelo outro elétron da camada K; ele “vê” um núcleo com carga $Z - b = Z - 1$

Corresponde à série de Lyman no hidrogênio (só que, no hidrogênio, não existe o outro elétron, e $b = 0$)

Série L: Transições para $n = 2$ (camada L): $b = 7.4$ devido aos elétrons da camada K e aos demais elétrons da camada L

corresponde à série de Balmer (de novo, no hidrogênio, $b = 0$)



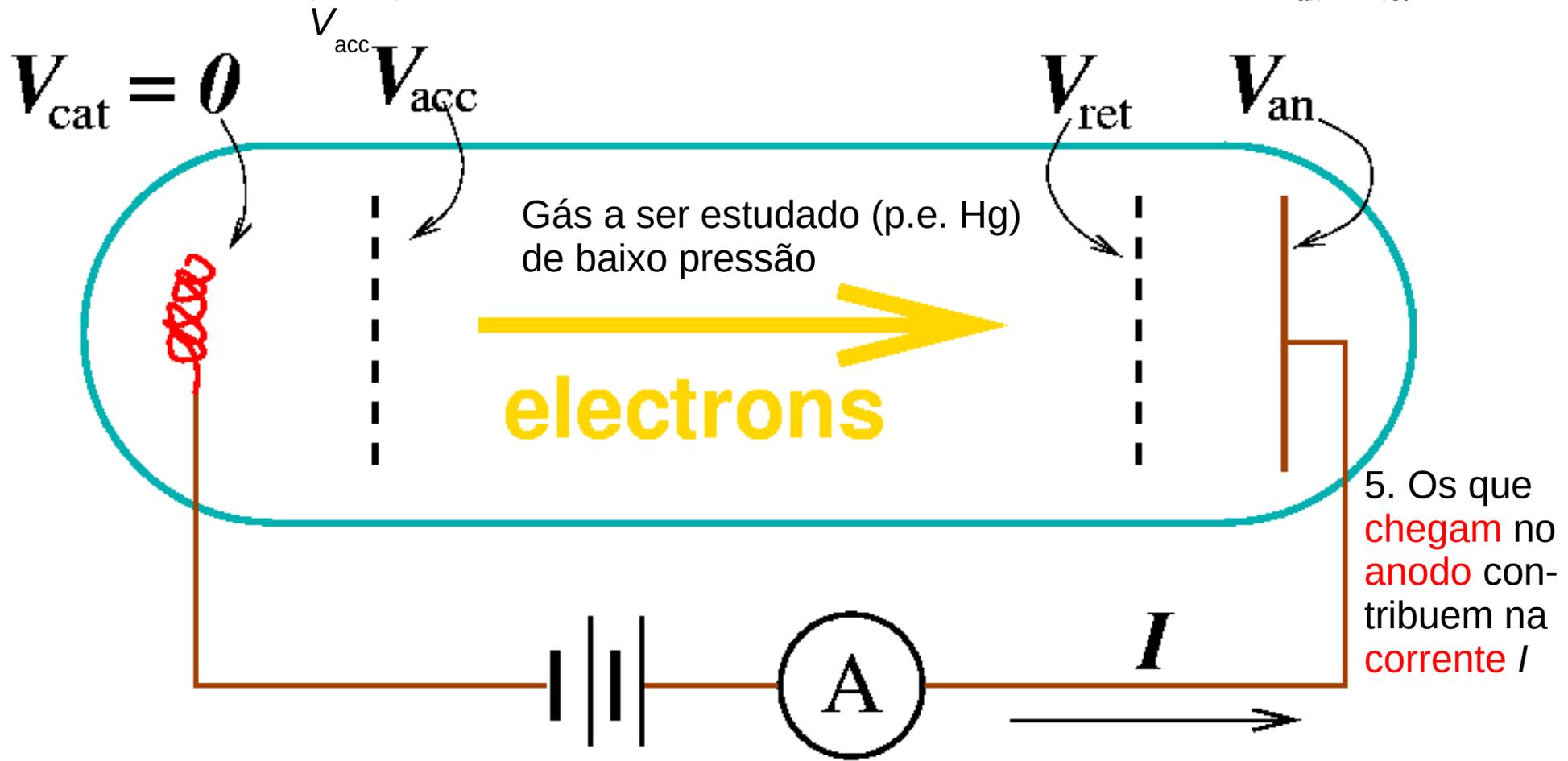
O Experimento de Franck-Hertz

1: **elétrons saem do cátodo**

2. são **acelerados** pelo **potencial**

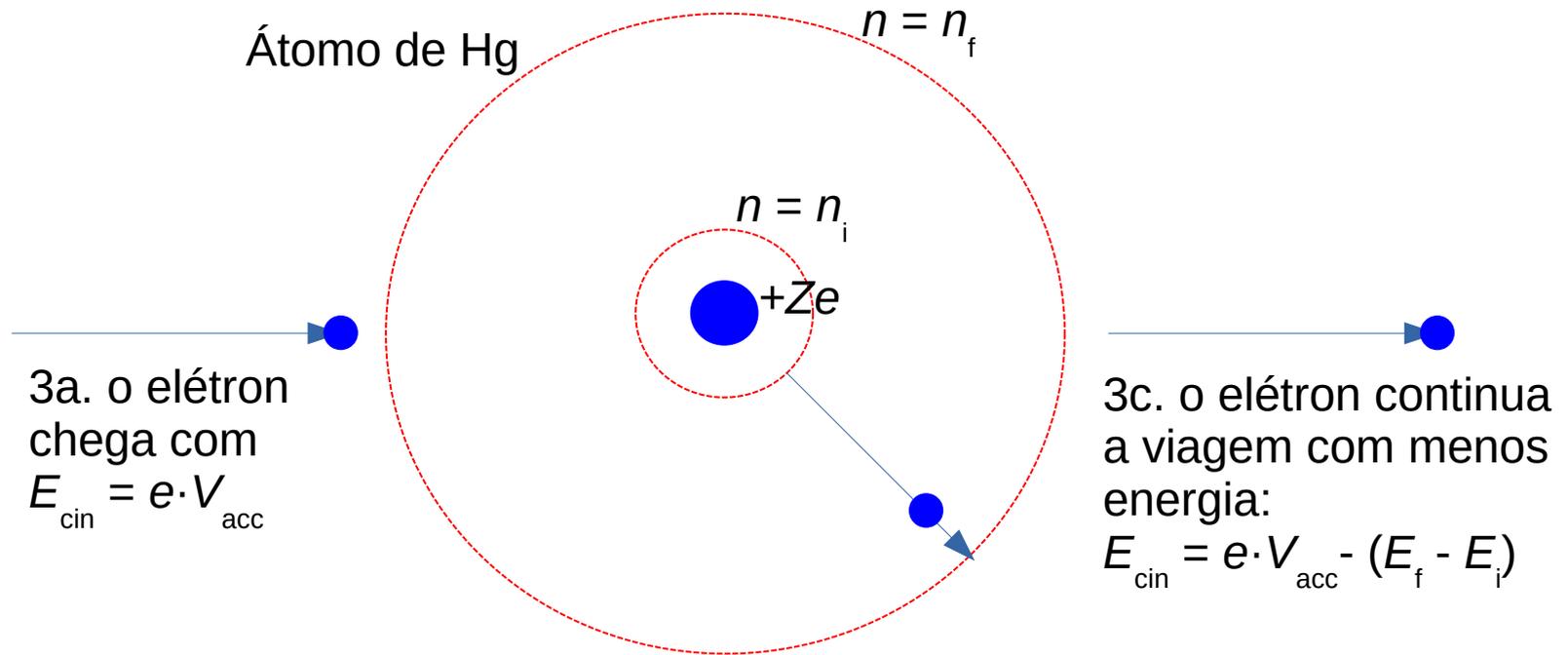
3. **Interagem** com o **gás** da amostra

4. **superam** (ou **não**) a **diferença de potencial** $V_{an} - V_{ret}$



O Experimento de Franck-Hertz

O que acontece no passo 3 (elétrons interagem com o gás da amostra)?



3b. O elétron **excita** um **elétron** do **átomo** do nível E_i para o nível E_f , **perdendo a energia** usada para excitar o elétron do átomo, $E_f - E_i$

Isto só pode acontecer, se a **energia inicial** $e \cdot V_{acc}$ dá pra **excitar** o átomo: $e \cdot V_{acc} \geq E_f - E_i$.
Senão, o **elétron não perde energia**. E_{cin} continua sendo $e \cdot V_{acc}$.

O Experimento de Franck-Hertz

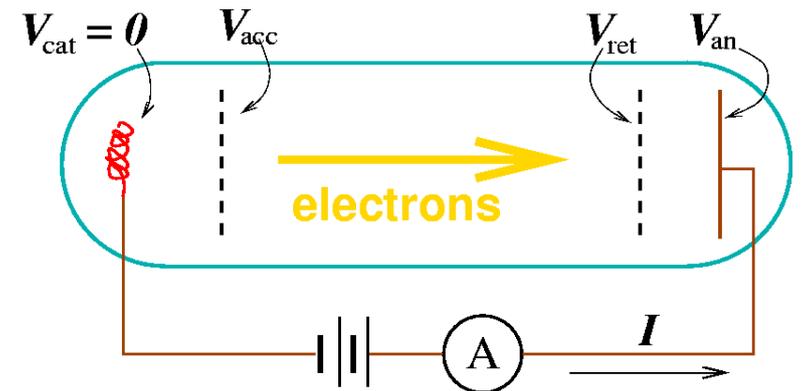
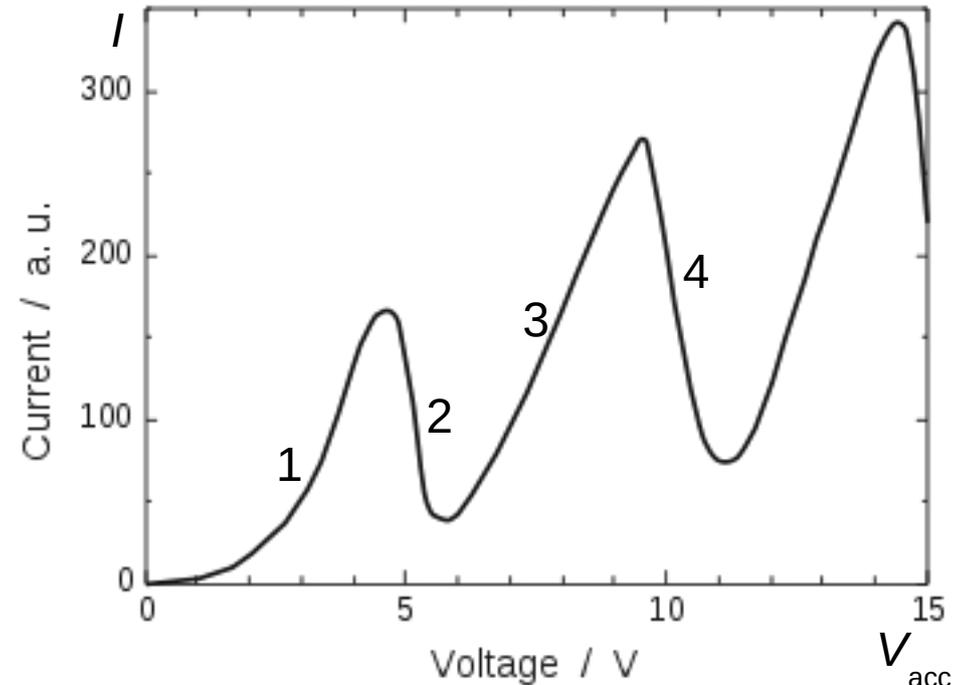
Aumentando o potencial V_{acc}

1. A **corrente aumenta**, por que cada vez **mais elétrons** conseguem **superar** $V_{an} - V_{ret}$

2. Quando a **energia** $e \cdot V_{acc}$ **alcança** o **valor** $E_f - E_i$, boa parte dos **elétrons** **perde energia** para os **átomos** de Hg e **não** consegue mais **superar** $V_{an} - V_{ret}$.

3. A **corrente aumenta** de novo, por que até $E_{cin} = e \cdot V_{acc} - (E_f - E_i)$ dá pra **superar** $V_{an} - V_{ret}$.

4. Quando $e \cdot V_{acc}$ alcança $2 \cdot (E_f - E_i)$, muitos **elétrons interagem duas vezes** com os átomos de Hg, **perdem** $2 \cdot (E_f - E_i)$, etc.



O Experimento de Franck-Hertz

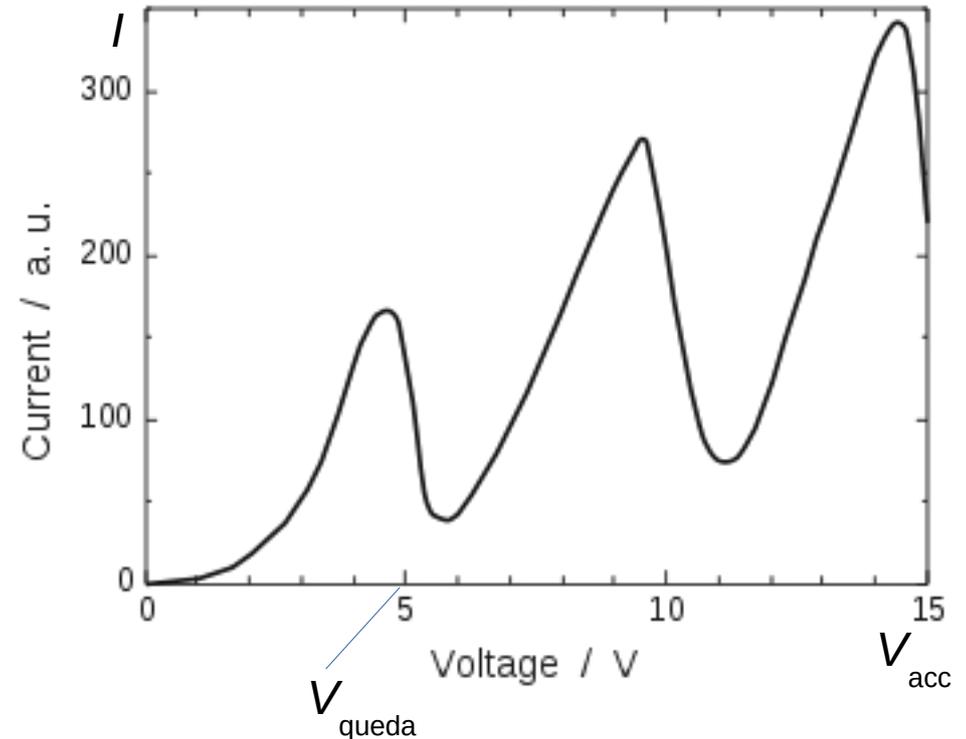
A partir dos **valores** de V_{acc} de **queda** de **corrente**, pode se determinar $E_f - E_i = e \cdot V_{\text{queda}}$.

As **energias** obtidas **correspondem** realmente a **linhas** do **espectro** eletromagnético do **elemento**!

=> **Confirmação** da existência dos níveis de **energia quantizadas**.

=> Outro **método** para **medir** diferenças entre os **níveis** de **energia** dos **elementos** (além do espectro eletromagnético).

Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*).



Aspectos Principais do Modelo de Bohr

- 1) As **previsões essenciais** do modelo de Bohr estão contidas nas **equações de energia** e do **número de onda**.
- 2) O **estado normal** de um átomo é quando o elétron tem **menor energia** ou $n = 1$ (estado **fundamental**).
- 3) Em uma descarga elétrica, ou algum outro processo, o átomo **recebe energia** devido a colisões, etc. O elétron deve sofrer uma **transição** para um estado de **maior energia**, ou **estado excitado** $n > 1$.
- 4) Obedecendo a **lei natural** dos **sistemas físicos**, o átomo tenderá a **voltar** ao seu **estado de menor energia** (estado fundamental).
- 5) Em um **grande número** de **processos de excitação** e **desexcitação**, todas as possíveis **transições** ocorrem sendo emitido o **espectro completo**.

Crítica do Modelo de Bohr

Aspectos positivos

- Fácil de visualizar
- Sucesso na descrição das linhas espectroscópicas do átomo de hidrogênio.
- O raio da órbita do hidrogênio $0,53 \text{ \AA}$, concorda com o valor previsto para o diâmetro da molécula de hidrogênio $2,2 \text{ \AA}$.
- Várias grandezas medidas podem ser expressas em termos de constantes fundamentais (Energia e raio de Bohr, constante de Rydberg, ...).

Crítica do Modelo de Bohr

Falhas

- Não conseguia explicar as intensidades relativas das linhas espectrais.
- Não conseguia explicar as linhas espectrais de átomos mais complexos.
- Faz hipóteses aleatórias, por exemplo órbitas estáveis, momento angular quantizado.
- Utilizou-se de uma mistura de conceitos clássicos (leis de Newton, Coulomb) e conceitos “não-clássicos” (quântização do momento angular) => velha mecânica quântica

Estas dificuldades começaram a ser superadas na década de 20 do século passado com de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Pauli, Dirac e vários outros cientistas.

=> Nova teoria: A mecânica quântica/ondulatório
(Aulas mais pra frente)

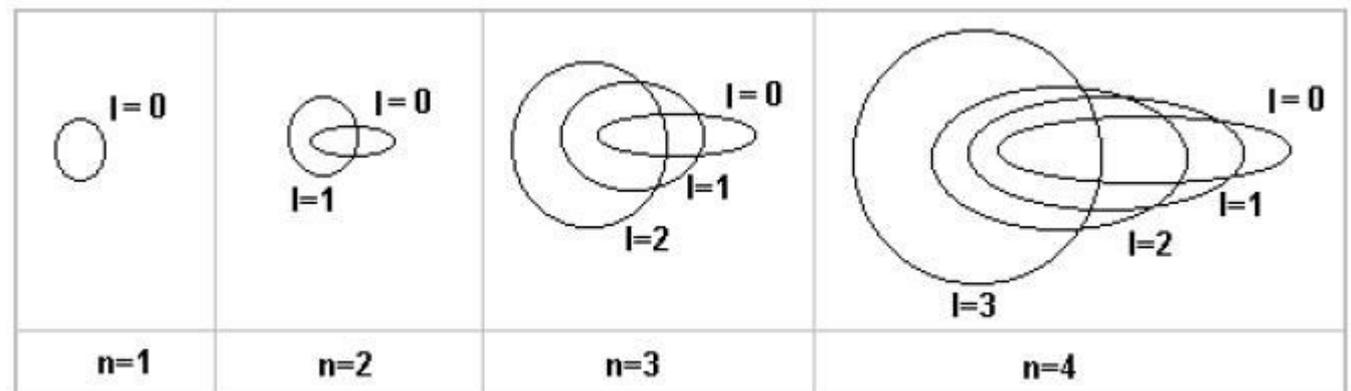
Modelo de Sommerfeld-Bohr

O físico alemão Arnold Johannes Wilhelm **Sommerfeld**, em 1915, estudando os **espectros** de emissão de **átomos** mais **complexos** que o hidrogênio, admitiu que em cada **camada eletrônica** (n) havia **1 órbita circular** e $n - 1$ **órbitas elípticas** com **diferentes excentricidades**.

Essas órbitas elípticas foram então chamadas de **subníveis** ou **subcamadas** e **caracterizadas** pelo **número quântico do momento angular** l , onde $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$ e $l = 3$ são, respectivamente, os subníveis s , p , d e f .
Por exemplo, na 4ª camada há uma órbita circular e três elípticas.



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868–1951)

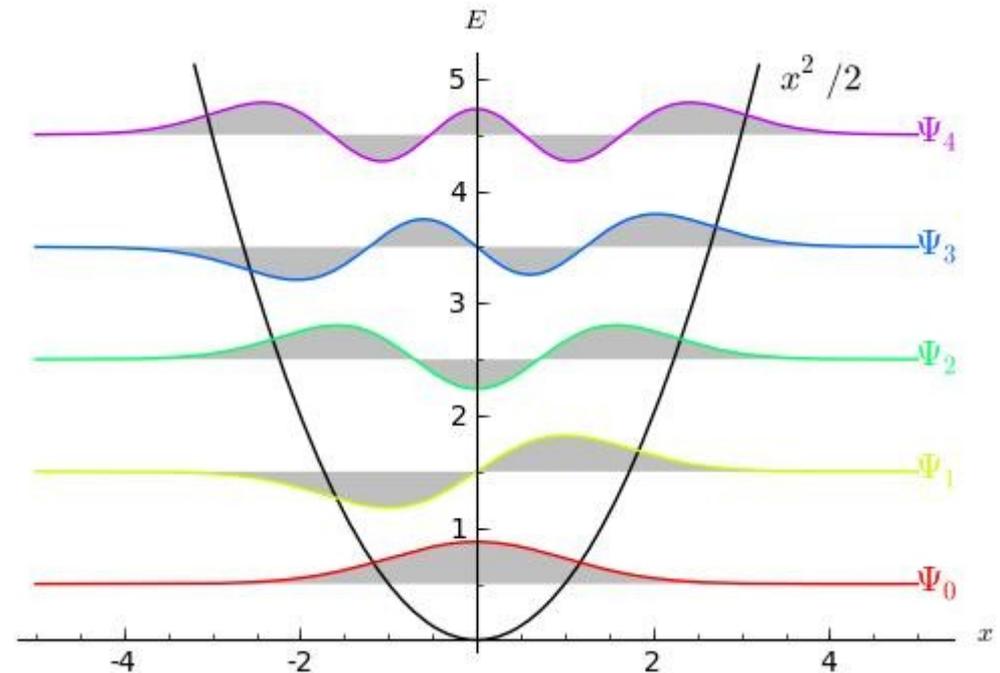


Física Quântica

FIM PARA HOJE



Universidade Federal do ABC



<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Quantica.html>