

Cap. 5. Quantização dos níveis de energia atômicos.

A descoberta da quantização da luz mostrou que a teoria EM clássica não descreve corretamente fenômenos microscópicos. Vamover agora que a mecânica clássica também falha quando aplicada a sistemas microscópicos.

Na verdade, as evidências desta limitação começaram a aparecer desde meados do século XIX com a descoberta dos espectros atômicos. A primeira explicação satisfatória para a estrutura destes espectros foi proposta em 1913 pelo físico dinamarquês Niels Bohr. O trabalho de Bohr foi inicialmente motivado pelo problema relacionado com a estabilidade do modelo atômico de Rutherford. Em síntese, esta proposta consiste em supor que a energia total dos elétrons em um átomo seja quantizada, o que ~~deixa~~ consegue explicar várias propriedades dos espectros atômicos. Esta quantização não tem explicação clássica, e motivou o desenvolvimento de uma nova mecânica, agora chamada de modelo de Bohr ou teoria quântica antiga. Bohr estava consciente de que suas ideias não constituíam uma teoria completa, e elas foram sucedi-

das pela mecânica quântica moderna. No entanto, as ideias de Bohr constituem um passo crucial no desenvolvimento da mecânica quântica moderna (MQ) e estão corretas em alguns aspectos importantes, e por isso vamos descrever a teoria de Bohr e alguns de seus sucessos neste capítulo.

5.2 Espectros atômicos

Talvez o espectro mais famoso de todos os tempos seja aquele descoberto por Newton em 1666: ao iluminar um prisma de vidro com um feixe estreito de luz branca, ele produziu a bem conhecida faixa de cores do arco-íris, estabelecendo que o que percebemos como luz branca é na realidade uma mistura de diferentes cores, ou diferentes comprimentos de onda.

Em 1814 o físico alemão Joseph von Fraunhofer descobriu que, quando olhado com mais atenção, o espectro da luz solar é interrompido por linhas escuras. Esta observação evidencia que certas cores, ou comprimentos de onda, estão ausentes da luz solar que nos alcança. Hoje sabemos isto ocorre porque os gases da atmosfera solar absorvem luz de certos comprimentos de onda discretos.

Luz com estes comprimentos de onda é portanto removida da luz branca proveniente do interior solar, produzindo as linhas escuras observadas por Fraunhofer.

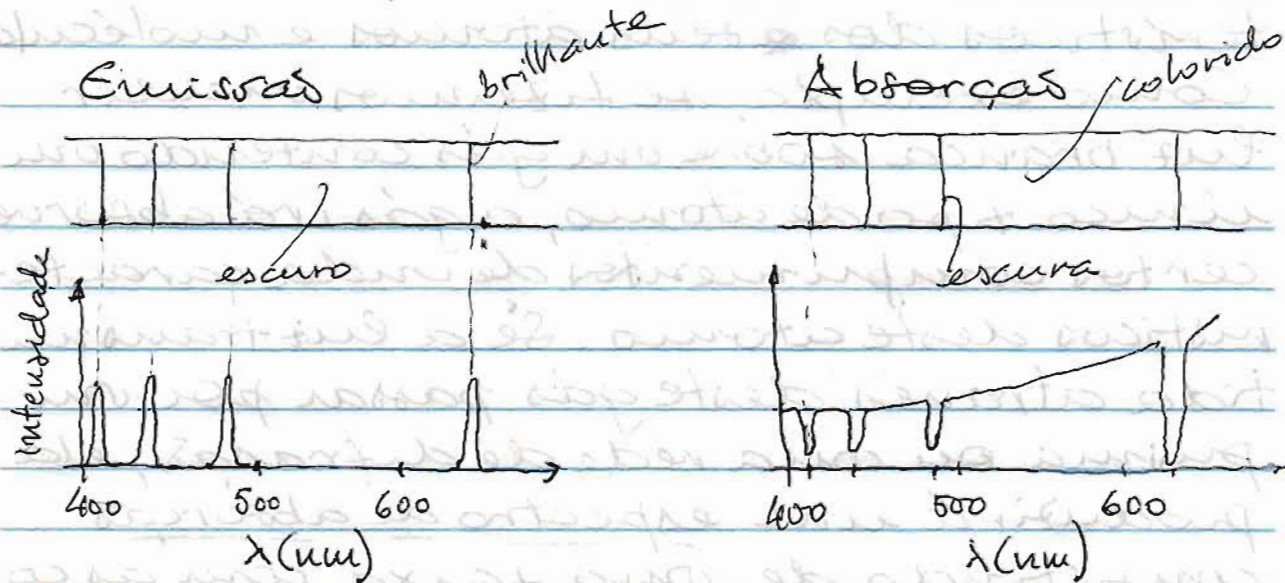
Em meados do século XIX já se sabia que os gases absorvem luz ~~em~~ de certos comprimentos de onda característicos dos seus átomos e moléculas.

Como exemplo, se fizermos incidir luz branca sobre um gás contendo um único tipo de átomo, o gás irá absorver certos comprimentos de onda característicos deste átomo. Se a luz transmitida através deste gás passar por um prisma ou uma rede de difração, ela produzirá um espectro de absorção consistindo de uma faixa com as cores do arco-íris cortada por linhas de absorção escuras, como as de Fraunhofer.

Além disso, se aquecermos este mesmo gás, ele emitirá luz, e os comprimentos de onda nela presentes são os mesmos que são absorvidos quando o gás é iluminado por luz branca. Se fizermos esta luz emitida passar por um prisma, produziremos um espectro de emissão, consistindo de linhas de emissão brilhantes contra um fundo escuro.

No diagrama a seguir são representados esquematicamente os espectros

de absorção e emissão de hidrogênio atômico (a temperaturas ordinárias o gás hidrogênio consiste de moléculas de H_2 ; para produzir os espectros atômicos é necessário usar gás que foi aquecido - por uma descarga elétrica, por exemplo - para dissociar as moléculas).

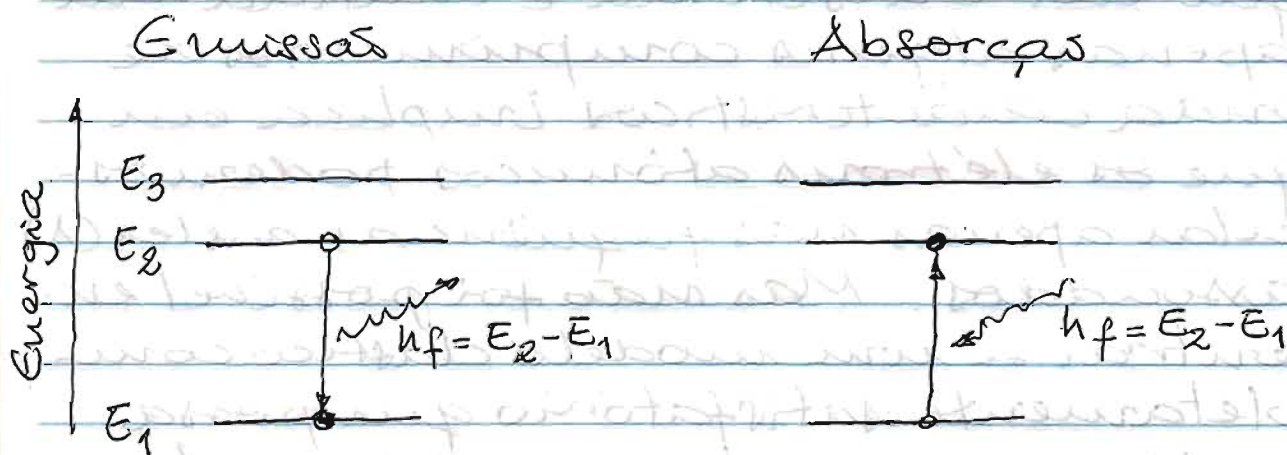


Os espectros de emissão e absorção funcionam como impressões digitais - ou assinaturas - identificando univocamente os átomos ou moléculas que os produzem. A espectroscopia se tornou, desde cerca de 1870, uma poderosa ferramenta de análise química e levou à descoberta de vários elementos previamente desconhecidos. Ela foi, e ainda é, a única técnica capaz de determinar a composição química do sol, estrelas e matéria inter-estelar.

A emissão e absorção de luz podem ser entendidas classicamente. Se alguma fonte externa transfere energia para um átomo - por colisão, como exemplo - pode causar ~~o~~ movimento oscilatório em seus elétrons, que produzirá então um campo elétrico oscilante e propagante, ou radiação. Se luz incide sobre ~~a~~ um átomo, seu (da luz) campo elétrico oscilante produz vibrações nos elétrons, o que absorve energia da radiação. A observação de que luz é absorvida e emitida em apenas alguns comprimentos de onda característicos implica em que os elétrons atômicos podem oscilar apenas nas frequências a eles (1) associados. Mas não foi possível encontrar-se um modelo clássico completamente satisfatório que possa explicar - e muito menos prever! - estas frequências de vibração características.

Vamos ver que as ideias de Bohr - e da MQ - explicam os espectros característicos de uma forma radicalmente diferente do contexto clássico. Em primeiro lugar, as frequências características $f_\alpha, f_\beta, \dots$ da luz emitida por um átomo implica em que

este emite fôtons com energias características $hf_\alpha, hf_\beta, \dots$. Estas energias características sã explicadas pela quantização da energia total dos elétrons em um átomo: esta só pode ter um dentre um conjunto discreto de valores $E_1, E_2, E_3, \dots$ como ilustrado pelo diagrama de níveis de energia representado abaixo. Um átomo emite ou absorve luz realizando um salto abrupto de um estado (valor) de energia para outro.



5.3 Fórmula de Balmer-Rydberg

O espectro do mais simples dos átomos, o H , foi o primeiro a ser exaustivamente analisado. Em 1885 as 4 linhas visíveis nos espectros mostrados tinham sido medidas com grande precisão pelo físico e astrônomo sueco Anders Ångström, o que possibilitou que o professor suíço (de ensino médio!) suíço

Johann Balmer mostrou que os comprimentos de onda observados satisfazem à fórmula

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

onde $R = 0,0110 \text{ nm}^{-1}$ é uma constante e n um inteiro = 3, 4, 5 e 6 para cada uma das 4 linhas. Balmer inferiu que esta fórmula - correta até 4 algarismos significativos - não podia exprimir uma coincidência e que, portanto, deveriam haver outras linhas para outros valores de n . Se $n=7$, por exemplo, a fórmula prevê $\lambda = 397 \text{ nm}$, perto da fronteira violeta do espectro; com valores maiores de n , resultam comprimentos de onda menores, na região UV, o que é confirmado pela observação.

Se reescrevermos a fórmula de Balmer na forma

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

fica tentador imaginar ser este um caso particular da fórmula mais geral

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

e que o espectro do H atômico deva conter todos os comprimentos de onda que ela prevê, o que se deve ao físico sueco Johannes Rydberg - que deu o no-

me à constante de Rydberg R . Estas linhas adicionais estão fora da faixa visível. Em 1908 o físico alemão Louis Paschen encontrou (algumas das) linhas no IV com $n'=3$; em 1914, o americano Theodore Lyman encontrou (algumas das) linhas no UV com $n'=1$. Sabemos hoje que Rydberg estava certo!

É muitas vezes conveniente escrever a fórmula de Balmer-Rydberg em termos da energia do fóton:

$$E_{\gamma} = hcR \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Convém reconhecer que ninguém antes de 1913 podia explicar porque esta fórmula previa a totalidade do espectro do H atômico. O maior triunfo de Bohr talvez seja que sua teoria prevê esta fórmula, inclusive com o valor correto de R em termos de constantes fundamentais conhecidas.

5.4 O problema da estabilidade atômica

Uma teoria que explique satisfatoriamente os espectros atômicos requer conhecimento da estrutura do átomo. Não é, por isso, surpreendente que tal teoria não tivesse surgido antes de 1911 (Rutherford) e sim logo após. Curiosamente, o mo-

Exemplos

1. Espectrômetros convencionais, com componentes de vidro, não transmitem luz UV ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$). Explique porque nenhuma das linhas espectrais previstas pela fórmula de Rydberg para $n'=1$ podem ser observadas neste tipo de espectrômetro.

Se $n'=1$, temos $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right)$, e

$\frac{1}{\lambda}$ cresce quando n aumenta $\Rightarrow$
 λ diminui.

Logo, o maior valor de λ possível é

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{4} R \quad (n=2)$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{4}{3R} = \frac{4}{3 \times (0,0110 \text{ nm}^{-1})} = 121 \text{ nm}$$

O menor valor é obtido quando $n \rightarrow \infty$,

$$\frac{1}{\lambda} = R \Rightarrow \lambda = \frac{1}{R} = \frac{1}{0,0110 \text{ nm}^{-1}} = 91 \text{ nm}$$



$91 < \lambda \leq 121 \text{ nm}$, e todas estas linhas estão na região UV.

delo de Rutherford propunha um problema sério de estabilidade, e foi na resolução deste problema que Bohr conseguiu também explicar os espectros atômicos.

O átomo de Rutherford se assemelha a uma miniatura de um sistema planetário. Neste último, de acordo com a mecânica clássica, os planetas têm órbitas elípticas estáveis - se ignorarmos correções pequenas devidas, por exemplo, ao atrito das marés. Mas, de acordo com o EM clássico isto não pode ser verdade para o átomo: o elétron tem movimento acelerado numa órbita planetária e deve, portanto, emitir ondas EM e ir gradualmente perdendo energia. Isto implica na redução do raio orbital e aumento da frequência angular, significando que a frequência da luz emitida deveria aumentar continuamente, em flagrante contraste com as frequências fixas e discretas do espectro observado. E mais: a taxa de redução do raio orbital pode ser estimada, resultando num colapso dos elétrons sobre o núcleo depois de um tempo da ordem de 10^{-11} s. Isto é, átomos estáveis não poderiam existir!

5.5 Modelo de Bohr para os espectros atômicos

Para resolver o problema da estabilidade do átomo, Bohr propôs que as leis da mecânica clássica deveriam ser modificadas e que, do contínuo de órbitas planetárias do elétron que elas previam, apenas um conjunto discreto fosse de fato possível. Chamou estas órbitas permitidas de órbitas estacionárias, ou estados estacionários. Como as órbitas possíveis são discretas, assim o são também suas energias. Isto é, a energia dos elétrons em um átomo é quantizada e só pode assumir valores num conjunto discreto $E_1, E_2, E_3, \dots$. Torna-se, portanto, impossível que um átomo perca energia de forma contínua, como previsto ~~para~~ pelo EM clássico. Bohr simplesmente postulou que um elétron em uma órbita estacionária não emite radiação e nela permanece a menos que seja perturbado.

Bohr não tinha como mostrar porque ~~os~~ elétrons em estados estacionários não emitem radiação, ~~e~~ não se pode dizer que ele tenha explicado a estabilidade do átomo. No entanto, suas ideias estão muito próximas das corretas, e o termo "estado esta-

"estacionário" por ele cunhado vai se mostrar apropriado. Na MQ moderna veremos que o elétron não tem nada parecido com uma órbita clássica; ao invés disso, ele está distribuído continuamente através do átomo, num sentido que discutiremos no Cap. 6, e pode ser visualizado como uma nuvem de carga ao redor do núcleo. Os estados estacionários do átomo, que correspondem às órbitas estacionárias de Bohr, são estados nos quais a distribuição de carga nesta nuvem é estacionária e não emite radiação.

Ao postular uma solução para o problema da estabilidade do átomo, Bohr percebeu ter alcançado uma bela explicação para os espectros atômicos. Se a energia total dos elétrons é quantizada e só pode assumir valores discretos $E_1, E_2, E_3, \dots$, ~~ela só~~ ela só pode se alterar por saltos descontínuos $E_n \rightarrow E_{n'}$. Bohr não propõe um mecanismo detalhado para a ocorrência deste processo, mas ele certamente pode estar ligado à absorção ou emissão de um fóton:

- se $E_n > E_{n'}$, um fóton de energia $E_n - E_{n'}$ foi emitido

- se $E_n < E_{n'}$, idem, $E_{n'} - E_n$ foi absorvido

Em qualquer dos 2 casos, a energia do foton tem que ser a diferença entre 2 das energias permitidas para o átomo. Isto explica imediatamente porque as energias, e conseqüentemente as frequências, dos fotons emitidos e absorvidos são iguais. Além disso, é natural esperar que o conjunto de valores $E_1, E_2, \dots$ seja diferente para cada espécie atômica, e portanto o mesmo será verdade para as diferenças entre elas, o que explica os espectros característicos.

5.6 Modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio

Seria obviamente desejável encontrar uma maneira de prever as energias permitidas para o átomo, e Bohr foi capaz disso para o hidrogênio - e ele o fez usando alguns raciocínios diferentes, todos dando os mesmos resultados. Todos eles são, como o próprio Bohr afirmava, algo injustificáveis, só se sustentam porque produzem o resultado certo - isto é, prevêem níveis de energia que, por sua vez, levam à fórmula de Balmer-Rydberg para o espectro do hidrogênio.

Exemplos

1. Dois dos estados estacionários do átomo de hélio, designados por $3p$ e $2s$, têm energias $E_{3p} = 23,1 \text{ eV}$ e $E_{2s} = 20,6 \text{ eV}$ medidas numa escala na qual a energia do estado fundamental é nula. Qual será o comprimento de onda do fóton emitido quando o átomo sofre uma transição do estado $3p$ para o $2s$?

Nesta transição, a perda de energia do átomo é $\Delta E = E_{3p} - E_{2s} = 2,5 \text{ eV}$, e esta é a energia do fóton emitido $E_\gamma = \Delta E$.

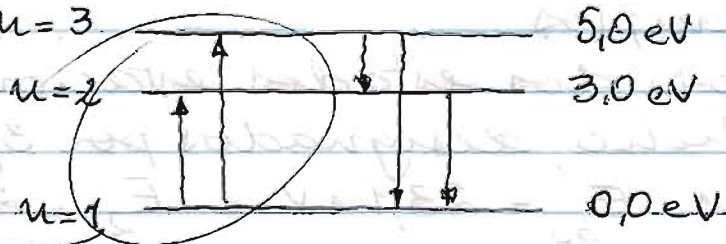
$$\lambda = \frac{hc}{E_\gamma} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{2,5 \text{ eV}} \approx 500 \text{ nm}$$

Logo com este comprimento de onda tem cor verde-atulada.

2. Um átomo tem estados estacionários com energias $E_1 = 0,0 \text{ eV}$, $E_2 = 3,0 \text{ eV}$ e $E_3 = 5,0 \text{ eV}$. Quais comprimentos de onda são observados em seu espectro de absorção e em seu espectro de emissão?

Modelo: um fóton é emitido quando o átomo realiza um "salto quântico" de um nível de energia para outro de menor energia; um fóton é absorvido quando o salto quântico é para um estado de maior energia.

Visualização: $n=3$



transições de absorção sempre partem do estado fundamental $n=1$;

transições de emissão podem partir ~~de~~ de qualquer estado $n > 1$.

Soluções:

(i) o átomo absorve fótons nas transições $1 \rightarrow 2$ e $1 \rightarrow 3$, com $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 3.0 \text{ eV}$ e $\Delta E_{1 \rightarrow 3} = 5.0 \text{ eV}$; como

$$f = \frac{\Delta E}{h} \text{ e } \lambda = \frac{c}{f} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

determinamos os comprimentos de onda do espectro de absorção:

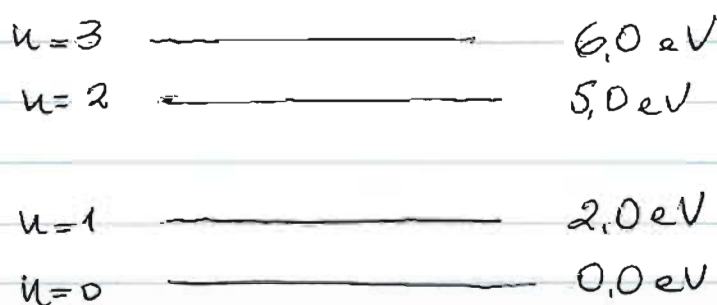
$$1 \rightarrow 2 \Rightarrow \lambda = \frac{1240}{3} = 414 \text{ nm (azul)}$$

$$1 \rightarrow 3 \Rightarrow \lambda = \frac{1240}{5} = 248 \text{ nm (UV)}$$

(ii) além dos comprimentos de onda acima, o espectro de emissão também contém fótons emitido na transição $3 \rightarrow 2$, com $\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -2.0 \text{ eV}$ (que não é visto no espectro de absorção porque em geral há poucos átomos no estado $n=2$)

$$\lambda = \frac{1240}{2} = 620 \text{ nm (laranja)}$$

3. Um fóton com comprimento de onda de 414 nm tem energia $E_{\text{fóton}} = 3.0 \text{ eV}$. Você espera ver uma linha espectral com $\lambda = 414 \text{ nm}$ no espectro de emissão (absorção) do átomo representado no diagrama de níveis abaixo? Que transição o emite (absorve)?



4. Os espectros abaixo se devem ao mesmo elemento. Qual deles é o espectro de emissão, e qual o de absorção?



Vamos descrever aqui um dos argumentos de Bohr (você verá outro, de fato o primeiro usado, na lista extra), o mais simples e, de certa forma, o mais próximo à MQ moderna.

Comecemos por rever a mecânica clássica do elétron em uma órbita planetária; trata-se da 2ª lei aplicada a um elétron de massa m e carga $-e$ em órbita (circular) em torno de um próton, de massa $\gg m$ - e portanto suposto em repouso (esta restrição pode ser abandonada com o uso da massa reduzida, como menciono mais adiante) - e carga $+e$.

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \quad \Downarrow \quad (r: \text{raio da órbita})$$

Este é classicamente o único vínculo entre a velocidade v e r , e portanto nenhum dos 2 é fixado, o que significa que a energia do elétron não é quantizada e pode assumir qualquer valor:

$$mv^2 = \frac{ke^2}{r}$$

$$K = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} = \frac{1}{2} (-U)$$

$$\text{já que } U = -\frac{ke^2}{r},$$

$$E = K + U = -\frac{U}{2} + U = \frac{U}{2} = -\frac{1}{2} \frac{ke^2}{r}$$

Note que a energia total é negativa, como deveria ser, já que o sistema é ligado. Como r pode ter qualquer valor, $r \in (0, \infty)$, fica claro que E pode assumir qualquer valor no intervalo $(-\infty, 0)$.

Para entender a proposta feita por Bohr - e que vai ser responsável por produzir quantizações num desenvolvimento, até aqui, puramente clássico - note que a constante de Planck h tem dimensão de momento angular:

$$E = hf \Rightarrow \Downarrow h = \frac{E}{f}, \quad [f] = \frac{1}{\text{tempo}}$$

$$[h] = \text{energia} \times \text{tempo} = \frac{ML^2}{T^2} \times T = \frac{ML^2}{T}$$

$$[\text{momento angular}] = [mvr] = M \cdot \frac{L}{T} \cdot L = \frac{ML^2}{T}$$

Isto sugere que algum múltiplo - ou submúltiplo - de h pode ser a unidade de "natural" em termos da qual o momento angular seja quantizado. Bohr propõe que

$$L = \frac{h}{2\pi}, \frac{2h}{2\pi}, \dots, n \frac{h}{2\pi}$$

Bohr foi levado a esta ideia pelo que ele chamou de princípio de correspondência - ver lista extra. Em nossa discussão da MQ moderna teremos

ocasião de provar que a condição de quantização de Bohr está essencialmente correta.

$$\text{O símbolo } \frac{h}{2\pi} = \hbar = 1,054 \times 10^{-34} \text{ J.s.}$$

(h cortado, $\hbar$ bar em inglês) $\Rightarrow$

$$L = n\hbar \quad (n=1, 2, \dots)$$

Esta condição impõe um 2º vínculo entre v e r ; para órbitas circulares,

$$mvr = n\hbar \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr}$$

$$m \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = \frac{ke^2}{r} \Rightarrow r = \frac{n^2 \hbar^2}{ke^2 m}$$

Isto é, os valores de r são quantizados

$$r = n^2 a_B, \quad n=1, 2, \dots$$

$$a_B = \frac{\hbar^2}{ke^2 m} = 0,0529 \text{ nm} \text{ é o raio de Bohr}$$

Conhecidos os valores possíveis para os raios orbitais, podemos imediatamente obter as energias possíveis:

$$-\frac{ke^2}{2r} = -\frac{ke^2}{2a_B} \frac{1}{n^2}, \quad n=1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{ke^2}{2a_B}$$

E as energias de fótons emitidos ou absorvidos:

$$E_x = E_n - E_{n'} = \frac{ke^2}{2a_B} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ = hcR \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), e$$

obtemos a constante de Rydberg

$$R = \frac{ke^2}{2hca_B} = \frac{1,44 \text{ eV.nm}}{2 \times (0,0529 \text{ nm}) \times (1240 \text{ eV.nm})} \\ = 0,0110 \text{ nm}^{-1}$$

O termo $hcR = E_R$ é chamado de energia de Rydberg:

$$E_R = hcR = 1240 \times 0,011 = 13,6 \text{ eV}$$

Em termos de E_R , as energias permitidas para o elétron no átomo de hidrogênio são

$$E_n = \frac{E_R}{n^2},$$

que é o resultado mais importante do modelo de Bohr, com consequências que discutiremos na próxima seção.

5.7 Propriedades do átomo de Bohr

Apesar de não estar completamente correto, como mostra a MQ moderna, o modelo atômico de Bohr para o hidrogênio dá resultados corretos em muitos casos importantes e é muitas vezes mais fácil de visualizar e operar do que seu análogo moderno. Vamos rever algumas destas propriedades.

O modelo atômico de Bohr prevê, em acordo com a MQ moderna, que as energias possíveis para o elétron no átomo de hidrogênio são quantizadas e seus valores possíveis são $E_n = -\frac{E_R}{n^2}$, $n=1,2,\dots$. Seu menor valor possível é $E_1 = -E_R = -13,6 \text{ eV}$, quando $n=1$. Este é o chamado estado fundamental. É o estado mais estável do átomo, e é para ele que um átomo de H isolado acaba por convergir. O significado de sua energia é que são necessários $13,6 \text{ eV}$ para remover completamente o elétron do átomo: a teoria de Bohr prevê que a energia de ligação do átomo de H é $13,6 \text{ eV}$, em excelente concordância com o valor experimental. Este valor é também chamado energia de ionização: é a energia que devemos ceder ao átomo de H no estado fundamental para ionizá-lo.

Segundo esta teoria, o raio da órbita para $n=1$ é o raio de Bohr,

$r = a_B = 0,0529 \text{ nm}$, o que concorda com o tamanho observado do átomo de H; ~~apesar~~ apesar de não ser possível definir-se univocamente o raio de uma órbita eletrônica na MQ moderna, a_B coincide com o valor médio (esperado) da distância próton-elétron nesta

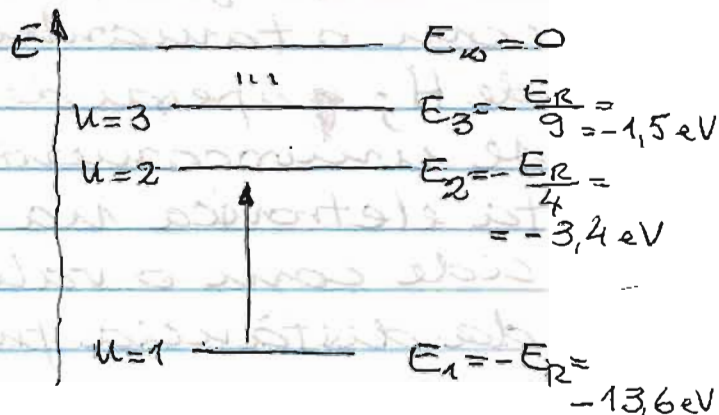
última teoria, o que nos autoriza a apontar também esta concordância entre as 2. Apesar de a_B significar para Bohr o raio da órbita do estado fundamental do átomo de H, esta é também a ordem de grandeza do raio externo de todos os átomos em seu estado fundamental e, por esta razão, a_B é muitas vezes usado como a unidade de distâncias em física atômica.

As órbitas com energia maior que E_1 são chamadas de estados excitados. Suas energias são dadas por

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2}, \quad n=2,3,\dots; \text{ logo,}$$

$$E_2 = -\frac{E_R}{4} = -3,4 \text{ eV}, \quad E_3 = -\frac{E_R}{9} = -1,5 \text{ eV}$$

e assim por diante. Estas energias permitidas, ou níveis de energia são usualmente representadas num diagrama de níveis de energia como mostrado abaixo, onde o eixo de energias é vertical para cima e as energias permitidas são mostradas como linhas horizontais, ou degraus de uma escada.



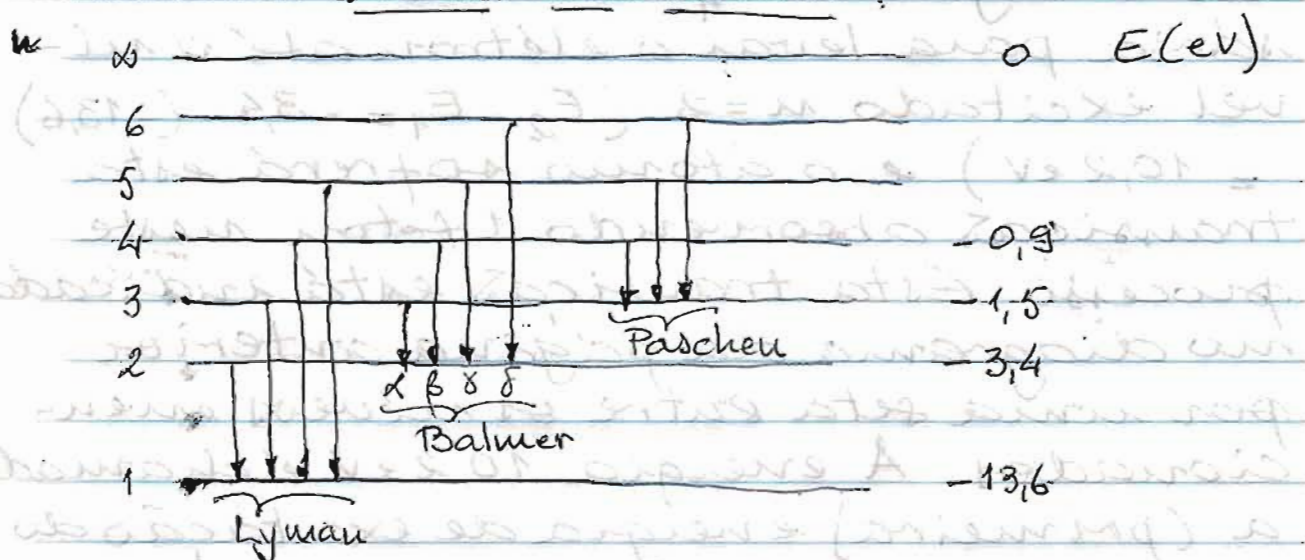
Diagramas de níveis são uma forma conveniente de exibir as transições possíveis entre níveis de energia. Por exemplo, se o átomo está no estado fundamental, $n=1$, só pode sofrer variações de energia positiva - significa receber (absorver) alguma energia. Se o iluminarmos com fótons de 10,2 eV de energia, eles terão energia na quantidade exata necessária para levar o elétron até o nível excitado $n=2$ ($E_2 - E_1 = -3,4 - (-13,6) = 10,2 \text{ eV}$) e o átomo sofrerá esta transição absorvendo 1 fóton neste processo. Esta transição está indicada no diagrama da página anterior por uma seta entre os níveis mencionados. A energia 10,2 eV é chamada a (primeira) energia de excitação do átomo de H; transições entre o estado fundamental e níveis com $n > 1$ implicam em absorção de energia, cada uma das possíveis associada a um valor diferente da energia de excitação.

Se o átomo está originalmente num estado excitado n ($n > 1$), poderá decair para um estado de energia mais baixa n' ($n' < n$) pela emissão de um fóton de energia $E_n - E_{n'}$.

Por exemplo, se o estado original é $n > 2$ e o decaimento é para $n' = 2$, o fóton emitido tem energia

$$E_{\gamma} = E_n - E_2 = E_R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

equivalente à fórmula de Balmer original. Por esta razão, as linhas espectrais associadas a transições que levam o átomo para o nível $n' = 2$ são chamadas de série de Balmer.



Para Bohr, o raio da órbita circular n é proporcional a n^2 , $r_n = n^2 a_B$: o raio cresce rapidamente com n , o que está em acordo qualitativo com a MQ moderna e com a experiência.

5.8 Ions hidrogenóides

A teoria de Bohr não foi capaz de ser generalizada e explicar átomos de muitos elétrons, o que só foi conseguido a partir do desenvolvimento da

Exemplos

1. Físicos atômicos modernos observaram átomos de H em estados com $n > 100$. Qual o diâmetro de 1 átomo de H com $n = 100$?

$$\text{O diâmetro é } d = 2r = 2n^2 a_B = \\ = 2 \times 10^4 \times 0,05 \text{ nm} = 1 \text{ } \mu\text{m}$$

Uma fibra de quartzo com este diâmetro é visível a olho nu.

Átomos com valores altos de n - chamados átomos de Rydberg - só podem existir em alto vácuo: o espaçamento interatômico a pressões normais é da ordem de 3 nm, e não deixa espaço para átomos tão grandes.

2. Quando astrônomos observam galáxias distantes, percebem que a luz é fortemente absorvida no comprimento de onda correspondente à transição $1 \rightarrow 2$ na série de Lyman do espectro do H. Esta absorção comprova que o espaço interestelar contém vastas nuvens de hidrogênio remanescentes do Big Bang. Qual o comprimento de onda do fóton absorvido nesta transição?

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1240}{10,2} = 121,6 \text{ nm} \quad (\text{UV})$$

- só observável por telescópios espaciais

3. Deutério (^2H) é um isótopo do hidrogênio com massa ≈ 2 vezes maior, que foi descoberto porque seu espectro não é exatamente igual ao do hidrogênio ordinário. Calcule o comprimento de onda da linha α de Balmer de ambos, com 5 significativos.

A diferença se deve à massa do núcleo. A linha α corresponde à transição $3 \rightarrow 2$. Para um núcleo ~~de~~ de massa infinita,

$$\lambda_{3 \rightarrow 2} = \frac{1}{R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)} = 656,114 \text{ nm}$$

A correção (multiplicativa) de massa finita é $1 + \frac{m}{M}$:

$$\lambda(^1\text{H}) = \lambda_{3 \rightarrow 2} \times \left(1 + \frac{1}{1800} \right) = 656,48 \text{ nm}$$

$$\lambda(^2\text{H}) = \lambda_{3 \rightarrow 2} \times \left(1 + \frac{1}{3600} \right) = 656,30 \text{ nm}$$

MQ moderna em 1925. No entanto, conseguiu ter sucesso quantitativo em alguns problemas atômicos, dos quais abordaremos aqui dois.

O primeiro consiste na adaptação dos argumentos que levam ao cálculo bem sucedido das energias e raios das órbitas do elétron no átomo de H, envolvendo a condição de quantização do momento angular como múltiplo de $\hbar$, para um átomo que tenha perdido todos menos 1 de seus elétrons. É composto, portanto, de 1 único elétron orbitando um núcleo de carga $+ze$. Exemplos típicos de He^+ e Li^{2+} .

A adaptação é simples: a força sobre o elétron ganha um fator z , e é $F = \frac{zke^2}{r^2}$. Que seja: onde aparecer o grupo ke^2 , vamos substituir por zke^2 .

- raio da órbita: era $r = n^2 \frac{\hbar^2}{ke^2 m} = n^2 a_B$

$$\Rightarrow r = n^2 \frac{\hbar^2}{zke^2 m} = n^2 \frac{a_B}{z}$$

(quanto maior for z , mais próxima do núcleo estará a órbita do elétron)

- energias: era $E = -\frac{ke^2}{2r} = -\frac{1}{n^2} \frac{ke^2}{2a_B}$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{z^2 ke^2}{2a_B} \frac{1}{n^2} = -\frac{z^2 E_R}{n^2}$$

(os níveis de energia ganham um fator de Z^2 com relação aos do átomo de H, um vindo ~~da~~ do rescalonamento da força, outro do rescalonamento do raio da órbita).

Como exemplo, as energias dos fótons emitidos ou absorvidos pelo íon He^+ são

$$E_n = 4E_R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n^3} \right),$$

4 vezes maiores que os correspondentes no átomo de H.

Esta fórmula se parece tanto com a de Balmer-Rydberg que gerou um erro de interpretação: a observação do espectro do He^+ em 1896 na luz proveniente da estrela Zeta Puppis foi interpretada como evidência da existência de uma nova série espectral do H, erro corrigido pela teoria de Bohr.

Devemos aqui mencionar uma pequena, mas interessante, correção ao cálculo das energias. Até aqui supusemos que o elétron orbitasse um núcleo estacionário, mas sabemos que classicamente devemos ~~os~~ ambos orbitar o centro de massa do sistema. Esta correção é pequena, já que a

massa do elétron é muito menor que a do núcleo, e para obtê-la basta substituir a massa do elétron pela massa reduzida do sistema,

$$\mu = \text{massa reduzida} = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}, \quad M = \text{massa do núcleo}$$

(ver curso de Mecânica Clássica)

No caso do H, $\frac{m}{M} \approx \frac{1}{1800}$, e portanto os níveis de energia do H ficam todos reduzidos por 1 parte em 1800 por esta correção que, apesar de pequena, pode ser facilmente detectada por técnicas de espectroscopia.

O interessante neste contexto é que a correção pela massa reduzida é diferente para núcleos diferentes: no He^+ , o núcleo tem massa 4 vezes maior ($2p + 2n$) que o do H, e o fator $\frac{m}{M}$ é 4 vezes menor. Por isto, a razão entre as frequências espectrais do He^+ e do H não é exatamente 4, e sim 4,002, o que é observado e deu mais peso à interpretação de Bohr.

A massa reduzida é sempre menor que a massa do elétron, e a diferença entre as 2 se acentua quanto menor for a massa do núcleo. O caso extremo é o do pósitronio, ou

átomo hidrogenóide exótico no qual o núcleo é formado por um positron. Neste caso, $M = m$ e $\mu = \frac{m}{2}$, e os níveis de energia do positrônio são a metade exata dos níveis de H. Outro fato interessante sobre o positrônio é que ele é altamente instável, já que o elétron e o positron acabam por se aniquilar, produzindo ~~1,022 MeV~~ 1,022 MeV de energia EM.

5.9 Espectros de raio X

Os sucessos quantitativos da teoria de Bohr estão ligados a sistemas nos quais um único elétron se move no campo criado por uma única carga positiva.

Um sistema que apresenta esta característica, em primeira aproximação, é formado pelo elétron mais interno de um átomo de muitos elétrons. Se a distribuição de carga composta pelos elétrons mais externos tiver simetria esférica, o que é, em realidade, uma boa aproximação, ela não afetará o movimento do elétron mais interno. Suas energias permitidas serão, portanto,

$$E_n = -Z^2 \frac{E_R}{n^2}$$

Num átomo de zinco, $z=30$, a energia necessária para remover este elétron é da ordem de

$$z^2 E_R = (30)^2 \cdot 13,6 \text{ eV} \approx 12.000 \text{ eV}$$

Logo, transições atômicas envolvendo elétrons internos devem requer energias da ordem de milhares de eV - em particular, um fóton emitido ou absorvido em tal transição deve ser um fóton de raio X.

Este fato foi reconhecido pelo jovem físico britânico Henry Moseley: apenas alguns meses depois da publicação do trabalho de Bohr, Moseley mostrou que esta teoria explicava os raios X característicos discutidos no capítulo anterior. Sua explicação é muito simples: num tubo de raios X, o anodo é atingido por elétrons de energia alta, que podem ejetar um ou mais elétrons de átomos do anodo. Se um elétron da órbita $n=1$ for ejetado, isto cria uma "vacância" - órbita livre - no nível $n=1$, para a qual pode cair um elétron de nível mais alto. Por exemplo, se um elétron de $n=2$ cai para a vacância em $n=1$, será emitido um fóton com energia

$$E_\gamma = E_2 - E_1 = z^2 E_R \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3}{4} z^2 E_R$$

Transições entre $n=2$ e $n=1$ são tradicionalmente identificadas como transições K_α . Usando esta terminologia, podemos dizer que a teoria de Bohr prevê que os fótons K_α emitidos ou absorvidos devem ter energia $\frac{3}{4} Z^2 E_R$. Se observarmos diversos elementos e medirmos as frequências f de seus raios $X K_\alpha$, estas devem variar com Z^2 :

$$f \propto Z^2, \text{ ou } \sqrt{f} \propto Z$$

Moseley fez estas medidas para cerca de 20 elementos e mostrou que o gráfico $\sqrt{f} \times Z$ é uma linha reta.

Moseley morreu em 1915, aos 27 anos, lutando na I Guerra Mundial.

De fato, o gráfico $\sqrt{f} \times Z$ não passa pela origem, e este fato pode ser explicado por um pequeno efeito de blindagem da carga do núcleo provocado pela esfericidade imperfeita da distribuição de carga dos elétrons mais externos. Uma melhor descrição quantitativa pode ser obtida se substituirmos a carga Ze do núcleo por uma "carga efetiva" que incorpore o efeito de blindagem por uma contribuição negativa

$Ze - \delta e = (Z - \delta)e$, resultando
então que

$$E_x = \frac{3}{4} (Z - \delta)^2 E_R$$

O parâmetro δ pode então ser determinado pelo ajuste desta expressão aos dados experimentais. Usando os dados de Moseley, obtém-se um parâmetro de blindagem $\delta \approx 1$.

5.10 Outras evidências para a quantização dos níveis de energia

Além das evidências dadas pela espectroscopia atômica, muitos outros processos que envolvem transferência de energia no nível atômico também mostram a assinatura da quantização dos níveis de energia.

Imagine, por exemplo, que um feixe de elétrons, todos com a mesma energia cinética K_0 , incida sobre um alvo de átomos estacionários (como realizar isto??) e vamos supor que todos estes estejam em seu estado fundamental com energia E_1 . As colisões possíveis entre um elétron e um átomo podem ser divididas em 2 classes, as elásticas e as inelásticas. Uma colisão elástica é aquela na qual o estado (de movimento) interno do átomo não sofre alterações, o que significa que a energia

cinética total (do elétron incidente somada com a do átomo) não se altera. O átomo pode recuar como um todo, podendo ganhar alguma energia cinética. Como ele tem ~~uma~~ massa muito maior que a do elétron, esta energia de recuo é muito pequena. Portanto, para a maioria dos propósitos, uma colisão elástica pode ser caracterizada como aquela na qual o elétron espalhado tem sua trajetória defletida pelo átomo mas não sofre perda significativa de energia cinética.

Em contraste, uma colisão inelástica é aquela na qual o átomo é excitado para um nível de energia diferente, provocando uma redução na energia cinética do elétron. Como os níveis de energia atômicos são quantizados, a perda de energia possível do elétron também o será: o elétron só pode perder energia em quantidades iguais a $E_n - E_1$, onde E_n é uma das energias possíveis para o átomo. Em particular, se a energia cinética inicial do elétron K_0 for menor que a primeira energia de excitação do átomo $E_2 - E_1$, o elétron não conseguirá excitar o átomo e apenas colisões elásticas serão possíveis. Isto é evidenciado pela experiência de Franck-Hertz.

$Ze - \delta e = (Z - \delta)e$, resultando
então que

$$E_{\gamma} = \frac{3}{4} (Z - \delta)^2 E_R$$

O parâmetro δ pode então ser determinado pelo ajuste desta expressão aos dados experimentais. Usando os dados de Moseley, obtém-se um parâmetro de blindagem $\delta \approx 1$.

5.10 Outras evidências para a quantização dos níveis de energia

Além das evidências dadas pela espectroscopia atômica, muitos outros processos que envolvem transferência de energia no nível atômico também mostram a assinatura da quantização dos níveis de energia.

Imagine, por exemplo, que um feixe de elétrons, todos com a mesma energia cinética K_0 , incida sobre um alvo de átomos estacionários (como realizar isto??) e vamos supor que todos estes estejam em seu estado fundamental com energia E_1 . As colisões possíveis entre um elétron e um átomo podem ser divididas em 2 classes, as elásticas e as inelásticas. Uma colisão elástica é aquela na qual o estado (de movimento) interno do átomo não sofre alteração, o que significa que a energia

cinética total (do elétron incidente somada com a do átomo) não se altera. O átomo pode recuar como um todo, podendo ganhar alguma energia cinética. Como ele tem ~~uma~~ massa muito maior que a do elétron, esta energia de recuo é muito pequena. Portanto, para a maioria dos propósitos, uma colisão elástica pode ser caracterizada como aquela na qual o elétron espalhado tem sua trajetória defletida pelo átomo mas não sofre perda significativa de energia cinética.

Em contraste, uma colisão inelástica é aquela na qual o átomo é excitado para um nível de energia diferente, provocando uma redução na energia cinética do elétron. Como os níveis de energia atômicos são quantizados, a perda de energia possível do elétron também o será: o elétron só pode perder energia em quantidades iguais a $E_n - E_1$, onde E_n é uma das energias possíveis para o átomo. Em particular, se a energia cinética inicial do elétron K_0 for menor que a primeira energia de excitação do átomo $E_2 - E_1$, o elétron não conseguirá excitar o átomo e apenas colisões elásticas serão possíveis. Isto é evidenciado pela experiência de Franck-Hertz.