

Universidade de São Paulo Instituto de Física

FÍSICA MODERNA I

AULA 11

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto
Pelletron – sala 220
rizzutto@if.usp.br

2o. Semestre de 2017

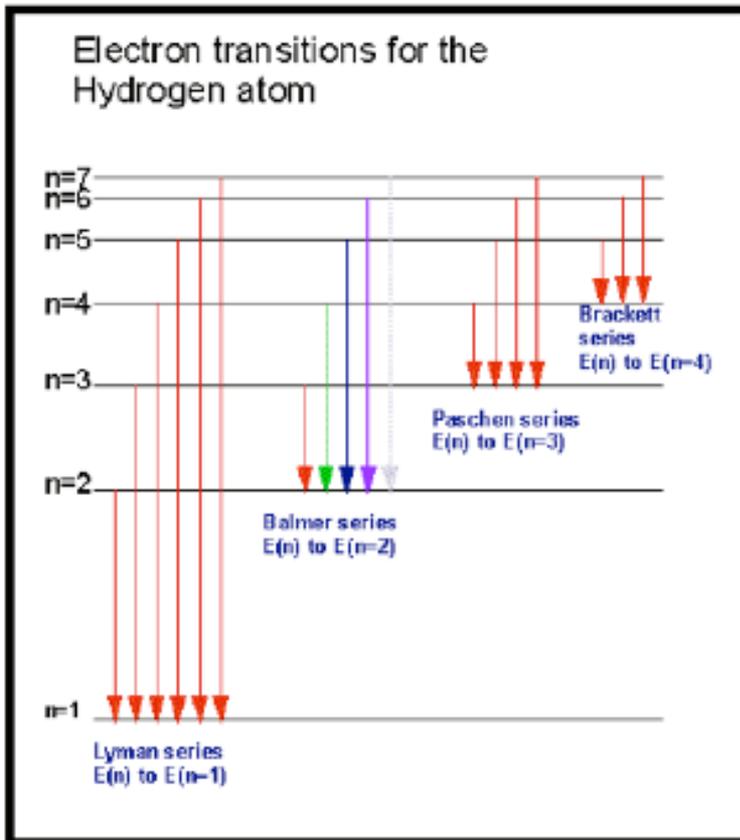
Página do curso:

<https://edisciplinas.usp.br/course/view.php?id=53869>

13/09/2017

Espectros Atômicos

- Podemos compreender as várias linhas do espectro do Hidrogênio como transições entre os estados de discretos de energia dos átomos deste elemento:

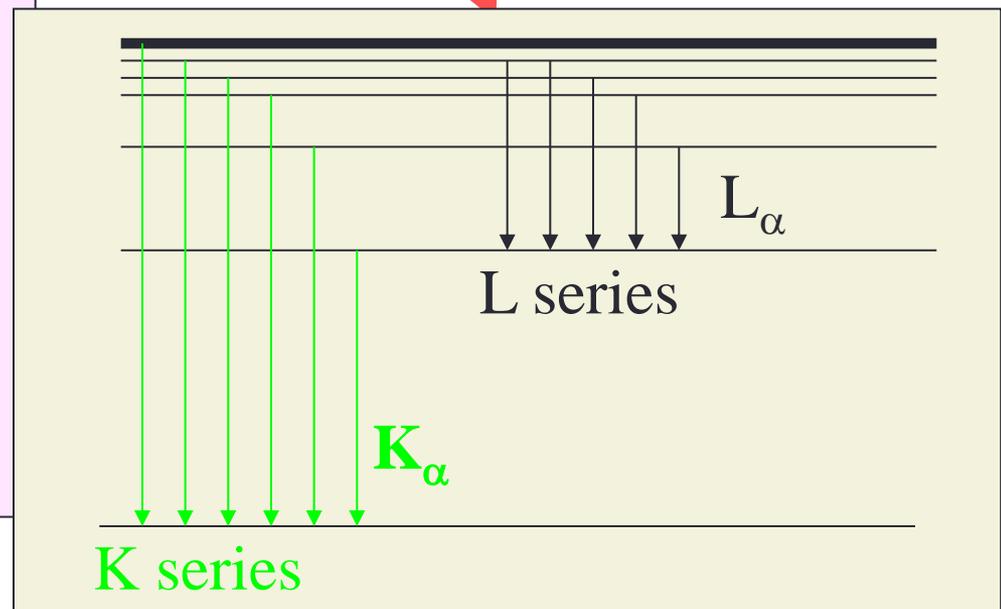
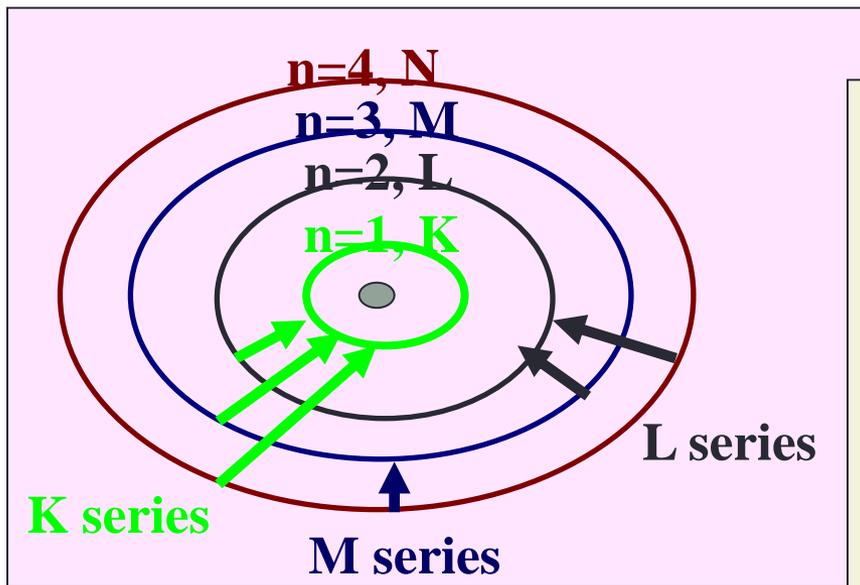
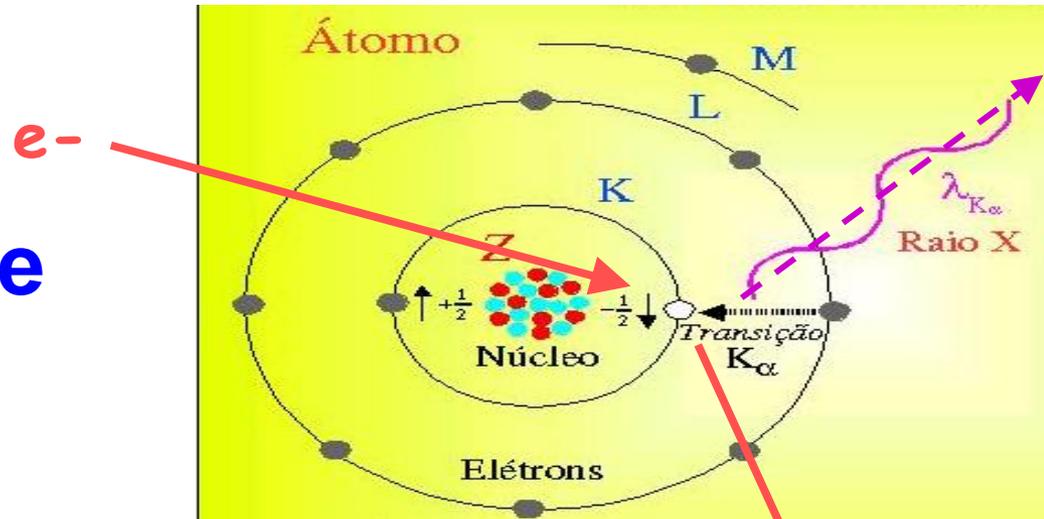


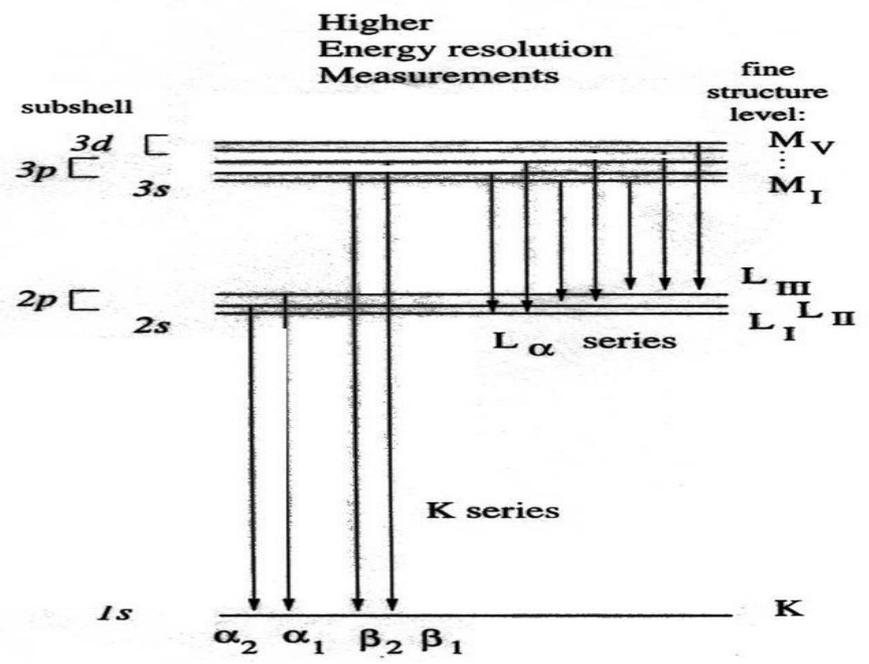
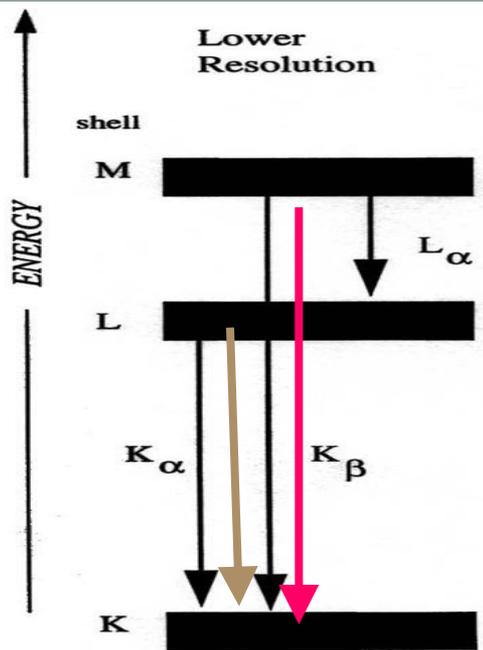
- Essas transições fazem com que os fótons de energia possuam comprimento de onda bem definidos quando emitidos

$$h\nu = E_{ni} - E_{nf}$$

Ionização e De-excitação

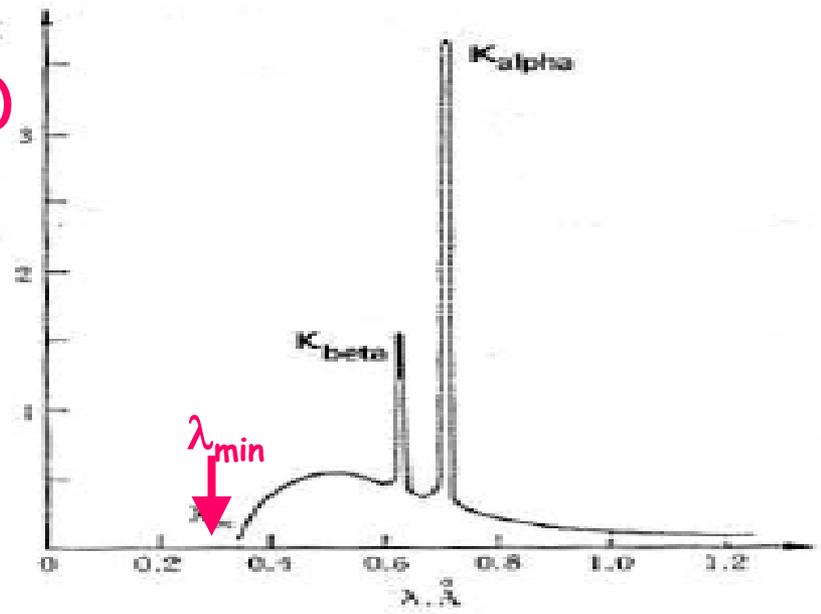
Emissão de Raio-X



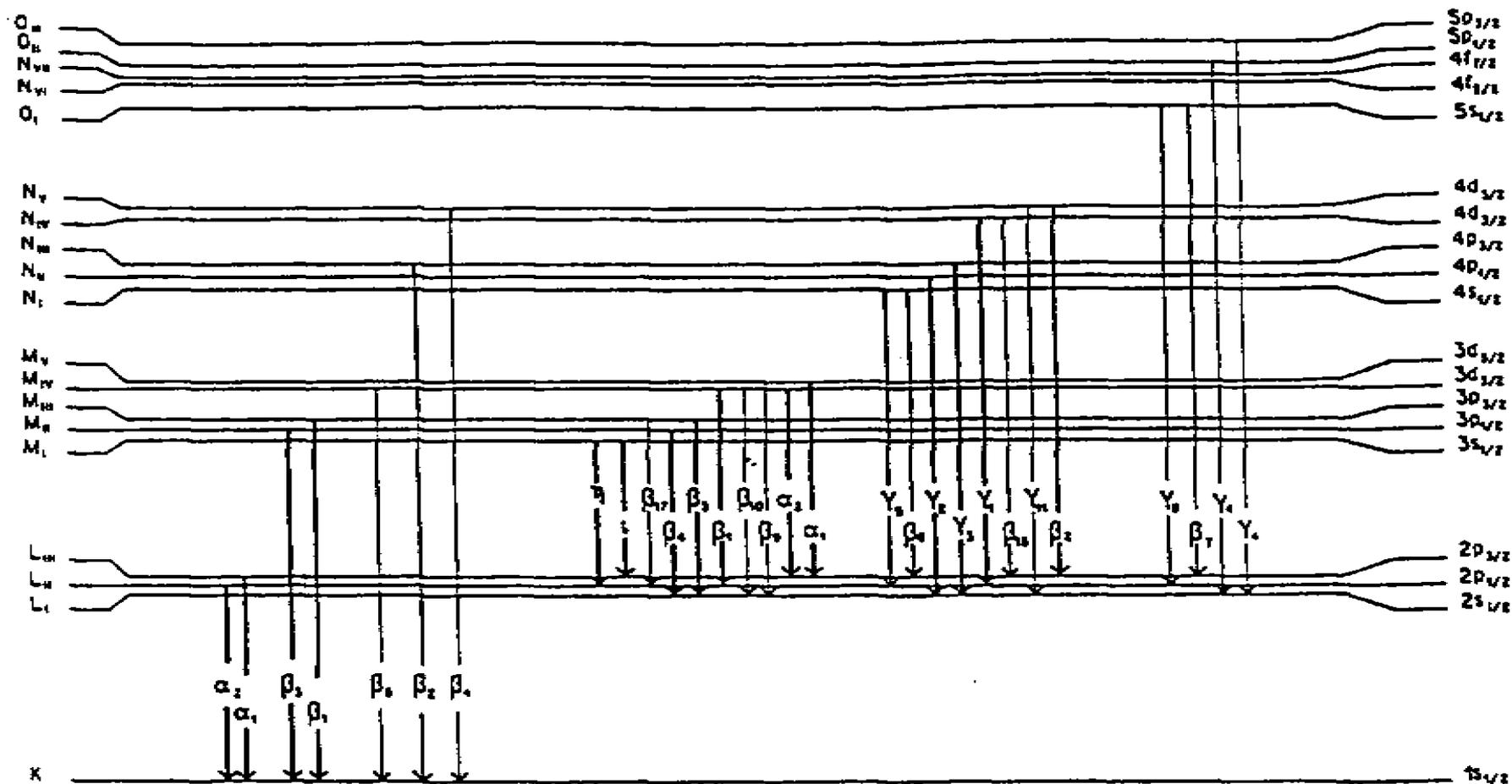


- O fóton de menor comprimento de onda, λ_{min} , seria emitido quando o elétron perdesse o máximo (toda) de sua energia cinética durante a colisão ($K' = 0$).

energia inicial do eletron
 $K = eV = hc/\lambda_{min}$



Principais transições de dipolo para raios-X

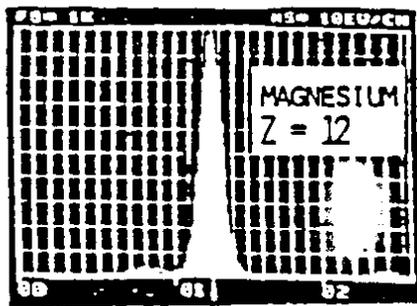


K_{α} - transições de $L \rightarrow K$

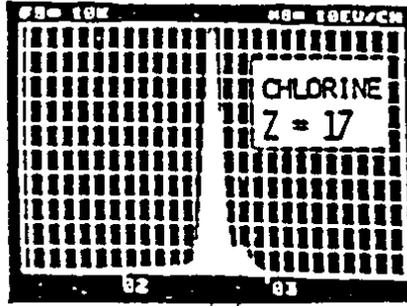
K_{β} - transições de $M \rightarrow K$

L_{α} - transições de $M \rightarrow L$

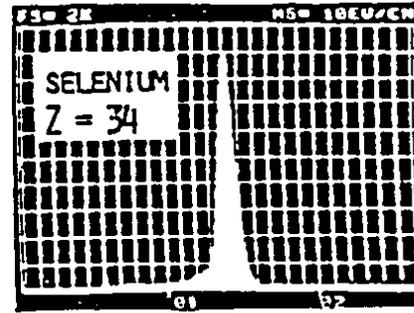
L_{β} - transições de $N \rightarrow L$



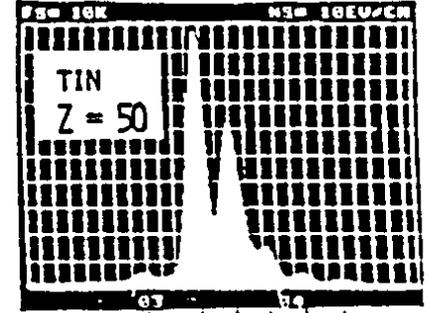
$K\alpha_{1,2}$



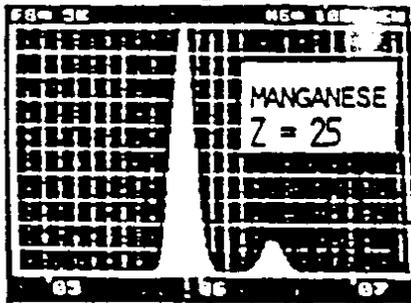
$K\alpha_{1,2}$
 $K\beta$



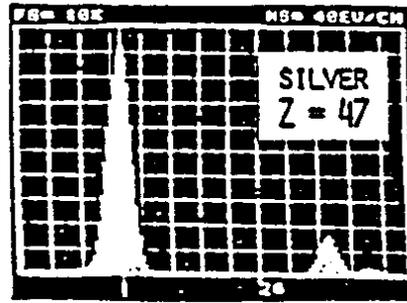
$L\alpha_{1,2}$
 $L\beta_1$



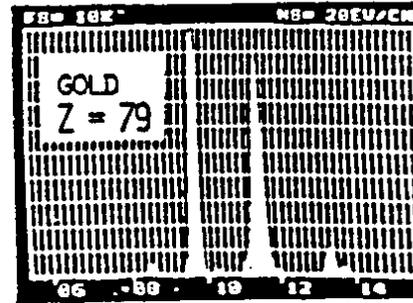
$L\alpha_{1,2}$
 $L\beta_{1,2,3}$
 $L\gamma_{1,2,3}$



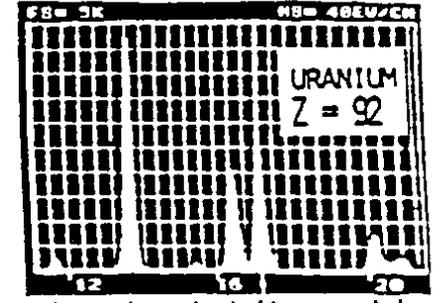
$K\alpha_{1,2}$
 $K\beta$



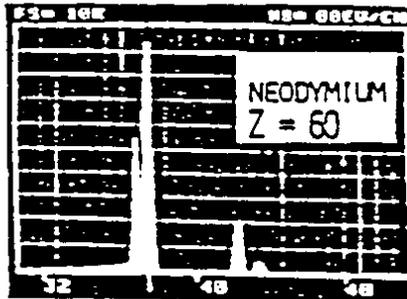
$K\alpha_{1,2}$
 $K\beta_1$
 $K\beta_{2,3}$



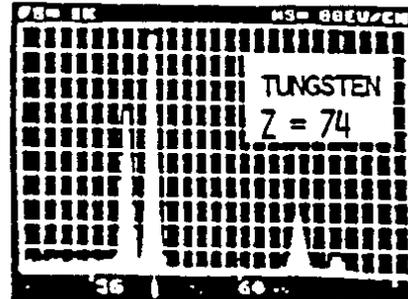
$L\alpha_{1,2}$
 $L\beta_{1,2,3}$
 $L\gamma_{1,2,3}$



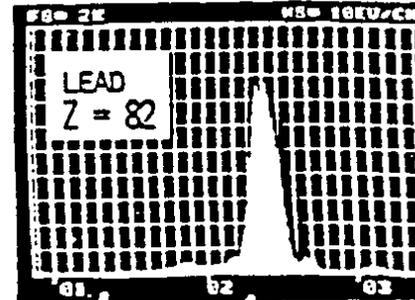
$L\alpha_{1,2}$
 $L\beta_{1,2,3}$
 $L\gamma_{1,2,3}$



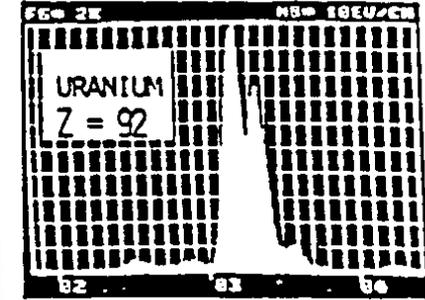
$K\alpha_{1,2}$
 $K\beta_1$
 $K\beta_{2,3}$



$K\alpha_{1,2}$
 $K\beta_1$
 $K\beta_{2,3}$



$M\alpha_1$
 $M\beta_{1,2,3}$
 $M\gamma_{1,2,3}$



$M\alpha_1$
 $M\beta_{1,2,3}$
 $M\gamma_{1,2,3}$

Cálculo das energias das transições

A energia dos fótons envolvidos nestas transições de espectros característicos de raio-X pode ser calculado:

Linha K_α (um e^- da camada L ($n=2$) preenche o buraco da camada K ($n=1$)). O elétron na camada L é parcialmente escondido do núcleo pelos outros elétrons da camada K, assim vê a carga nuclear como $Z-1$ (carga efetiva)



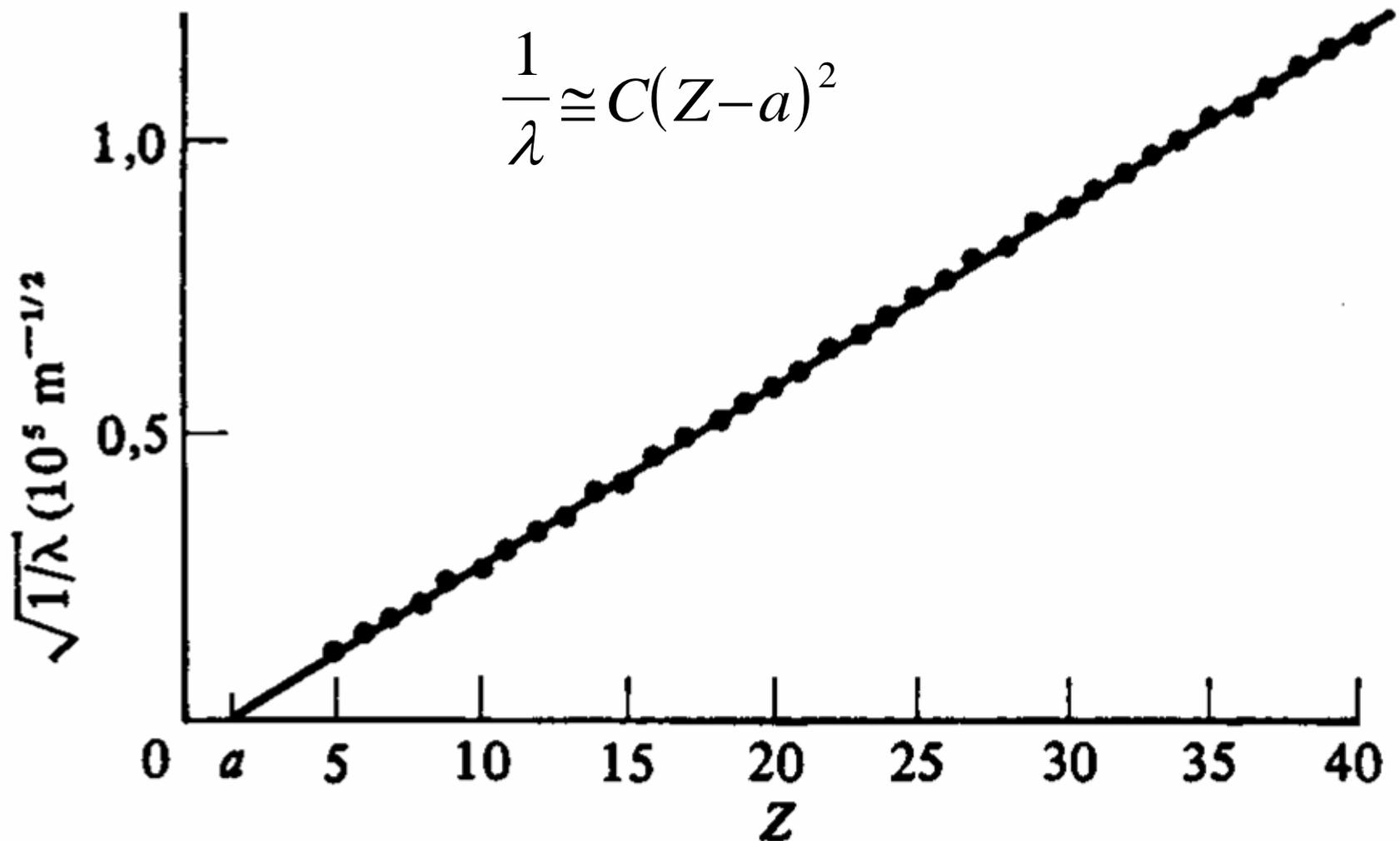
$$E[K_\alpha] = -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{(Z-1)^2}{2^2} + \frac{ke^2}{2a_0} \frac{(Z-1)^2}{1^2} = \frac{ke^2}{2a_0} \frac{3(Z-1)^2}{4}$$

Para o Mo ($Z=42$) $E[K_\alpha] = 17.146(keV)$ $\lambda[K_\alpha] = \frac{hc}{E[K_\alpha]} = \frac{12.4keV \cdot \text{\AA}}{17.146(keV)} = 0.723\text{\AA}$

As energias dos raios-X (λ) das linhas variam de elemento para elemento, pois a energias envolvidas dependem das energias de ligações dos e^- nas camadas internas (que aumentam uniformemente como aumento de Z). Uma série de medidas experimentais realizadas em 1913 e 1914 por H.G. J. **Moseley** das transições K_α de diferentes elementos confirmaram a validade da equação acima

Moseley, 1913

Gráfico de Moseley (raiz quadrada do inverso do comprimento de onda em função do Z)



Estados de energia do átomo

- O modelo de Bohr prevê que a energia total de um elétron em um átomo é quantizada
- A teoria de Planck da radiação de corpo negro também previa que no processo de emissão e absorção de radiação, os átomos nas paredes da cavidade se comportavam como se tivessem estados de energia quantizados.



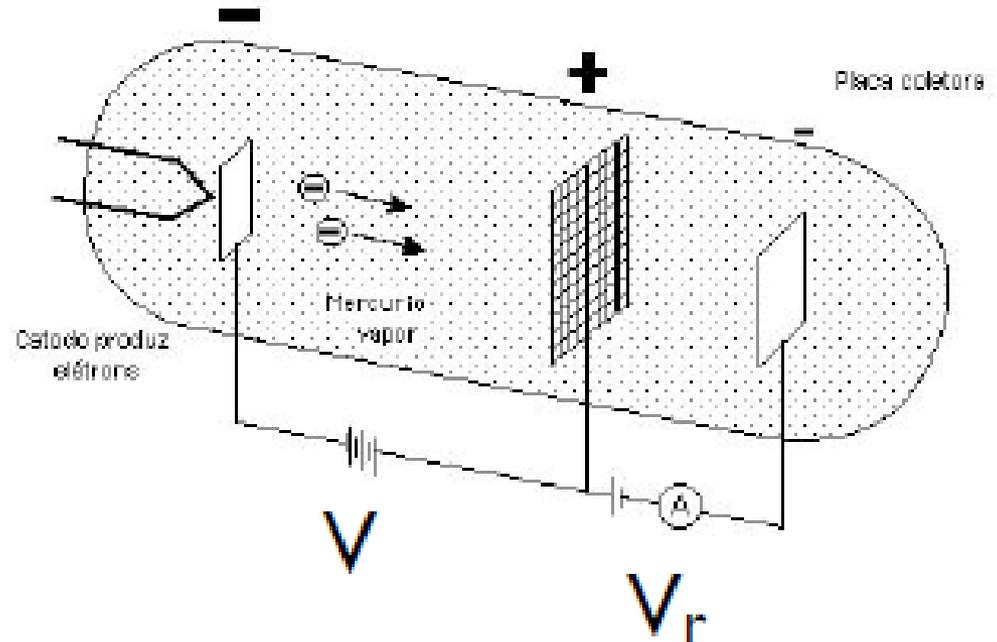
- Portanto cada átomo pode ter certos estados de energia, separados de forma discreta



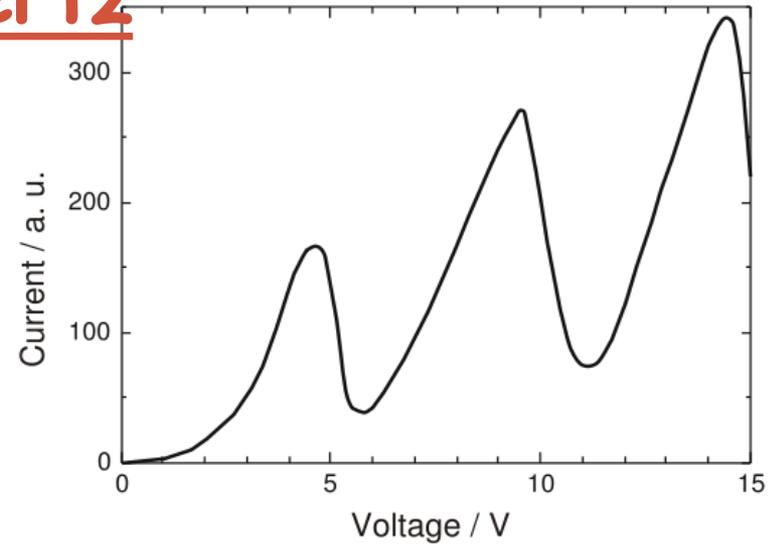
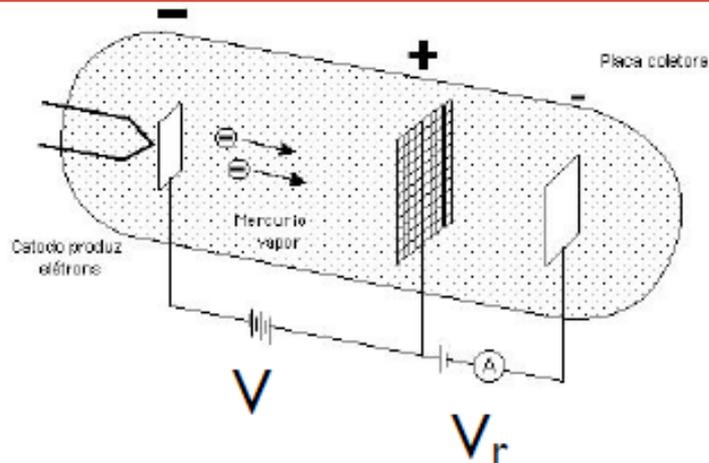
- Franck e Hertz em 1914 realizaram um experimento que confirmou a hipótese de Bohr que os estados de energia interna de um átomo são quantizados.

Experimento de Frank - Hertz

- Ampola de vidro com gás a baixa pressão (gás de átomos para investigar).
- Catodo aquecido que produz elétrons.
- Elétrons são acelerados por um potencial V e atraídos pela grade polarizada positiva.
- Os elétrons que passam pela grade só chegam a placa P se tiverem energia suficiente para vencer o potencial retardador V_r .

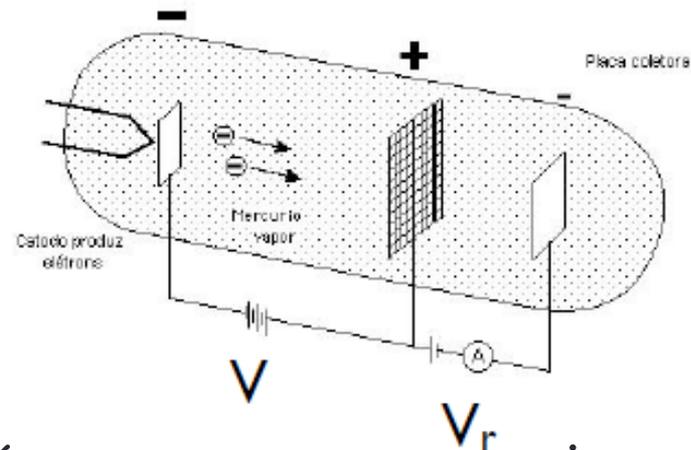
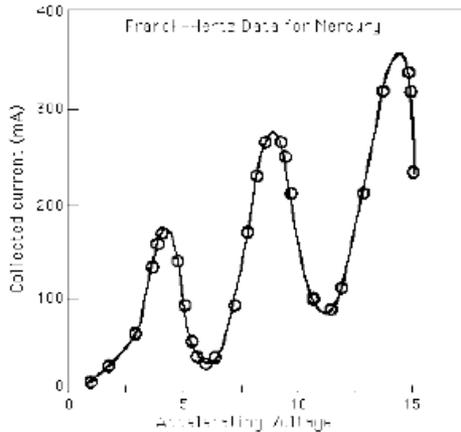


Experimento de Franck - Hertz



- Os elétrons acelerados pela tensão V que colidem com os elétrons dos átomos do gás não podem transferir energia para esses elétrons a menos que tenham adquirido energia cinética
 $eV = E_2 - E_1 = 4,9eV$ (gráfico mostra primeiro pico).
- Assim, qualquer colisão entre um elétron incidente com energia menor que $4,9eV$ e um elétron do gás será elástica: a energia cinética do elétron incidente será a mesma após a colisão e portanto este elétron vencerá o potencia retardador e chegará a placa.
- Se $eV \geq 4,9eV$, o elétron incidente poderá transferir $4,9eV$ ao elétron do gás (fazer o elétron ir para o estado excitado), o espalhamento é inelástico e o elétron perde toda a sua energia e não consegue vencer o potencia V_r e a corrente cai.

Experimento de Franck - Hertz



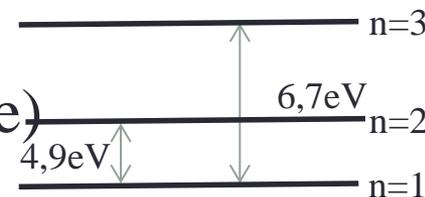
- Uma parcela significativa dos elétrons com esta energia excita os átomos de Hg e ao fazê-lo perdem sua energia cinética
- Se V for apenas ligeiramente superior a 4,9V o processo de excitação deve ocorrer exatamente em frente a grade.
- Após este processo os elétrons não conseguem ganhar energia cinética suficiente para superar o potencial retardador e atingir a placa.
- Para V um pouco maior os elétrons podem ganhar energia cinética após o processo de excitação e atingir a placa

Experimento de Franck - Hertz

- Significa que o primeiro estado excitado do Hg tem energia 4,9 eV acima do estado fundamental

$$\frac{hc}{\lambda} = 4,9 \quad \lambda = 2536\text{\AA} = 253,6\text{nm}$$

- Experimentalmente temos uma linha espectral do mercúrio com este comprimento de onda
- Novas quedas de corrente indicam a promoção dos elétrons do estado fundamental para outros níveis de energia excitados ou
- Excitações múltiplas causadas pelo mesmo elétron $2 \times 4,9 = 9,8\text{V}$ (metade do caminho até a grade)



- Este experimento forneceu evidências da quantização de energia dos átomos
- Na configuração usual apenas as excitações múltiplas para o primeiro estado excitado são observadas, de modo que as quedas de corrente acontecem a cada 4,9V

Limitações do modelo de Bohr

O modelo de Bohr foi o primeiro passo para entendermos a estrutura do átomo

O modelo mostra algumas deficiências

- Medidas de comprimento de onda para o espectro atômico do hidrogênio são precisas mas exibem pequenos desacordos com os resultados do modelo de Bohr (podem ser corrigidos usando a massa reduzida (M massa do núcleo)
- $$\mu_e = \frac{m_e M}{m_e + M}$$
- Como interpretar fisicamente a quantização do momento angular
 - Não é capaz de explicar as intensidades e as aberturas das linhas
 - O modelo também não é capaz de explicar a ligação dos átomos para formar as moléculas

Limitações do modelo de Bohr

- O modelo de Bohr pode ser aplicado a qualquer átomo de elétron único (como H), e átomos ionizados como He^+ e Li^{++} .
- A única mudança necessária é o cálculo da força Coulombiana onde e^2 é substituído por $(Ze)^2$ para levar em conta a carga nuclear de $+Ze$.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0 Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \text{ou} \quad E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2}$$

Exemplo

- O modelo de Hélio tem 2 elétrons orbitando em torno de núcleo de carga $2e$. Já que os elétrons interagem com o núcleo mas também com cada um, este átomo não pode ser tratado com a teoria simples de Bohr. No entanto se o átomo perder um de seus elétrons por ionização, o átomo agora terá apenas um elétron orbitando em torno do núcleo, neste caso a teoria de Bohr pode ser aplicada. Quais são as energia dos estados estacionários deste átomo de hélio ionizado?

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} = -\frac{4 \times 13,6 \text{ eV}}{n^2} = -\frac{54,4 \text{ eV}}{n^2}$$

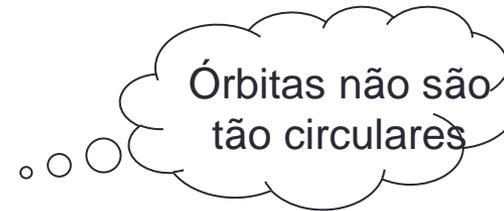
Limitações do modelo de Bohr

O modelo ainda mostra algumas deficiências

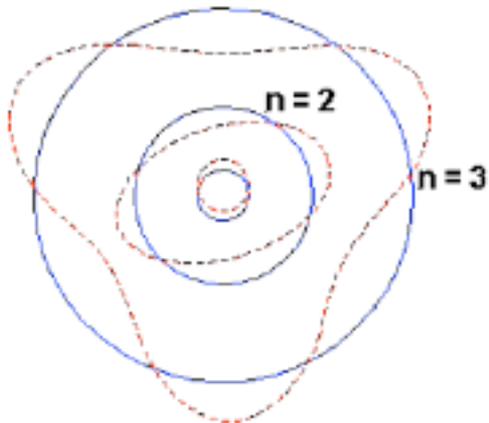
- Com o aumento das precisões dos espectrógrafos óticos foi observado que cada linha (originalmente dita como simples) poderia possuir 2 ou mais linhas... (grupos de linhas muito próximas com mesma comprimento de onda).
- Arnold Sommerfeld adaptou a teoria da relatividade para as hipóteses de Bohr e foi capaz de levar em conta algumas das aberturas das linhas dos espectros medidos.
- Trabalhou com órbitas elípticas - regras de quantização de Wilson e Sommerfeld).

Quantização de Bohr

- Vamos re-olhar o modelo de Bohr e reinterpretá-lo



- A quantização do momento angular pode ser visto como consequência do elétron se comportar como uma onda estacionária



Regras de quantização de Wilson e Sommerfeld

- Em 1916, Wilson e Sommerfeld enunciaram um conjunto de regra de quantização:
- “Para qualquer sistema físico no qual as coordenadas são funções periódica do tempo existe uma condição quântica para cada coordenada”

$$\oint P_q dq = n_q h$$

q é uma coordenada, p_q é o momento associado a esta coordenada e ,

n_q é o número quântico que toma apenas valores inteiros.

\oint significa que a integração é tomada sobre um período da coordenada q .

Regras de quantização de Wilson e Sommerfeld

$$\oint P_q dq = n_q h$$

Exemplo: átomo de Hidrogênio

Um elétron se movendo em uma órbita de raio r tem momento angular constante $L = mvr$

A coordenada θ é uma função periódica do tempo (0 a 2π)

$$\oint L d\theta = nh$$

$$L \int_0^{2\pi} d\theta = nh$$

$$L2\pi = nh \Rightarrow L = n\hbar$$



Lei de quantização de Bohr

Regras de quantização de Wilson e Sommerfeld

- Uma interpretação física da regra de quantização de Bohr foi dada em 1924 por de Broglie

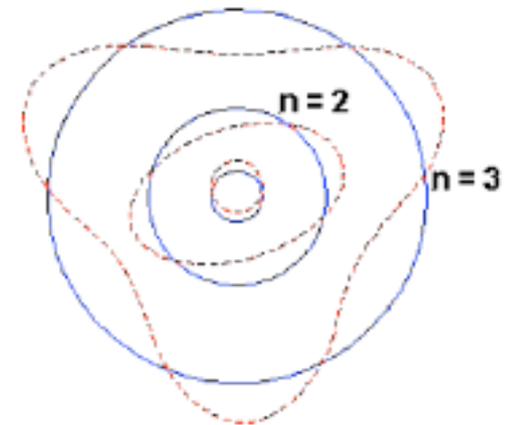
$$L = mvr = n\hbar \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

$$pr = \frac{nh}{2\pi}$$

Momento do elétron em uma órbita possível de raio r ,

$$\frac{h}{\lambda} r = \frac{nh}{2\pi}$$

$$2\pi r = n\lambda$$

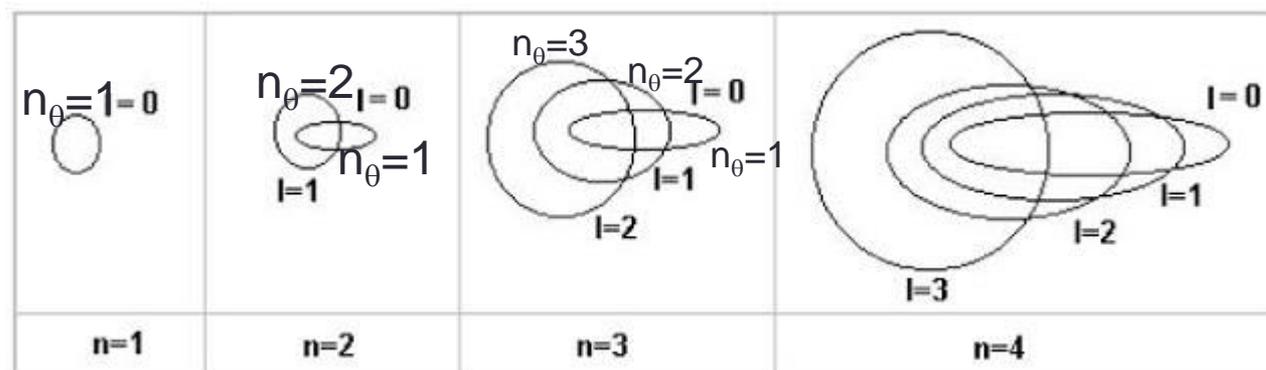


As órbitas possíveis são aquelas nas quais as circunferências podem conter exatamente um número inteiro de comprimentos de onda de de Broglie

Sommerfeld trabalhou com órbitas elípticas para o átomo de H e também levou em conta as correções relativísticas para a energia do elétron. Usou isto como tentativa de explicar a estrutura fina do hidrogênio (**Estrutura fina é uma separação das linhas espectrais em várias componentes diferentes**).

Órbitas elípticas de Sommerfeld

Órbitas elípticas para o átomo de H. Classicamente sabemos que órbitas circulares e elípticas com o mesmo eixo maior tem a mesma energia. No entanto as correções relativísticas para a energia cinética nos dá pequenas diferenças entre as energias das órbitas circulares e elípticas.



A cada valor do número quântico principal n há n diferentes órbitas possíveis

$$E = E_1$$

$$E = E_2$$

$$E = E_3$$

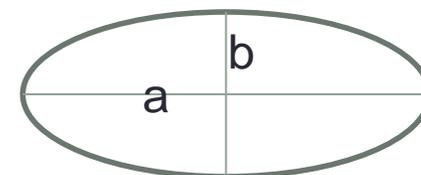
$$E = E_4$$

Número quântico azimutal

Usou coordenadas polares

$$\oint L d\theta = n_\theta h$$

$$\oint P_r dr = n_r h$$



As várias órbitas caracterizadas por um mesmo valor de n são ditas degeneradas

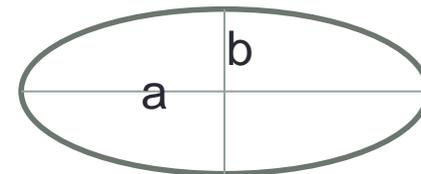
Órbitas elípticas de Sommerfeld

Usou coordenadas polares

$$\oint L d\theta = n_{\theta} h$$

$$\oint P_r dr = n_r h$$

Número quântico
azimutal



As várias órbitas caracterizadas por um mesmo valor de n são ditas degeneradas

1) A primeira condição dá a mesma restrição para o momento angular orbital

$$L = n_{\theta} \hbar \quad n_{\theta} = 1, 2, 3, \dots$$

Que era obtida para a teoria da órbita circular

2) A segunda condição (que não era aplicável a órbita puramente circular)

$$L(a/b - 1) = n_r \hbar \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Que era obtida para a teoria da órbita circular

Órbitas elípticas de Sommerfeld

Sommerfeld calculou os valores dos semi-eixos maior (a) e menor (b) que dão a forma e o tamanho das órbitas elípticas e a energia total E do elétron nessa órbita

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2}$$

$$b = a \frac{n_\theta}{n}$$

$$E = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n\hbar^2}$$

μ é a massa reduzida
n é o número quântico:

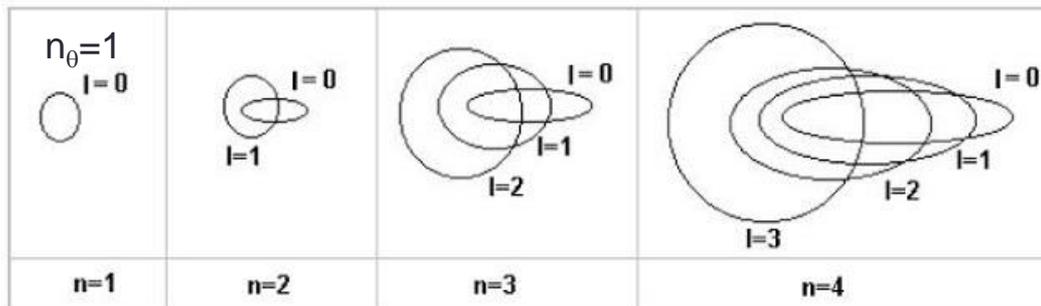
$$n \equiv n_\theta + n_r$$

$$n_\theta = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

As energias são degeneradas

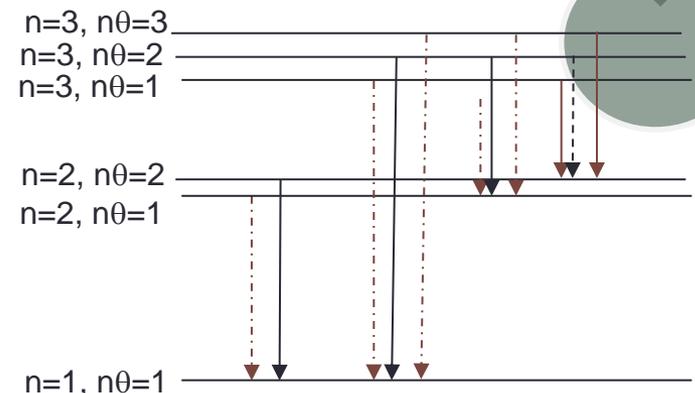


$$E = E_1$$

$$E = E_2$$

$$E = E_3$$

$$E = E_4$$



Órbitas elípticas de Sommerfeld tratadas relativisticamente

O tamanho real da correção depende da velocidade média do elétron que por sua vez depende da excentricidade da órbita, correções da ordem de v^2/c^2 , era provável que a maior correção fosse na órbita muito excêntrica, porque v aumenta à medida que o elétron se aproxima do núcleo

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{\hbar}{mr} \quad (n=1)$$

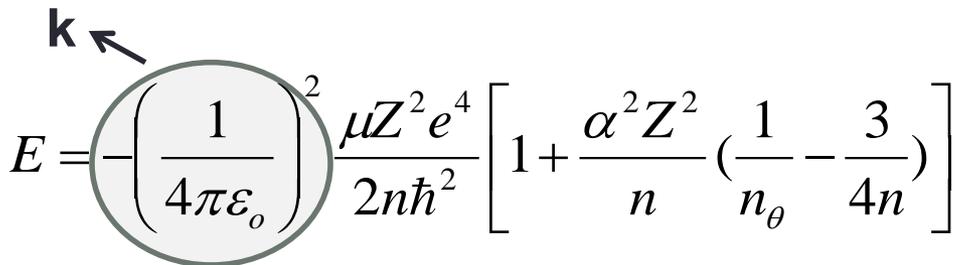
$$r_1 = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar^2}{mke^2}$$

$$v = \frac{\hbar}{mr_1} = \frac{\hbar}{m\left(\frac{\hbar^2}{mke^2}\right)} = \frac{ke^2}{\hbar}$$

$$\frac{v}{c} = \frac{ke^2}{\hbar c} = \frac{1,44\text{ev.nm}}{197,3\text{ev.nm}}$$

As linhas tracejadas não foram observadas nos espectros e estas transições não ocorrem (regras de seleção):

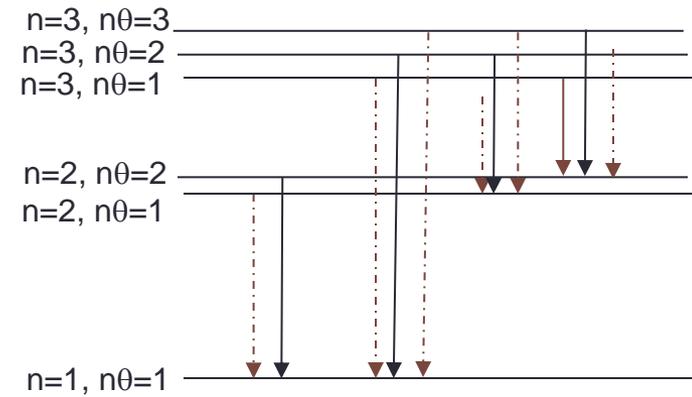
$$n_{\theta_i} - n_{\theta_f} = \pm 1$$



$$E = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n\hbar^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

α é chamada de “constante de estrutura fina”

$$\alpha = \frac{ke^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$$



Princípio da correspondência

Bohr, 1923:

1. As previsões da teoria quântica para o comportamento de qualquer sistema físico devem corresponder às previsões da teoria clássica no limite no qual os números quânticos que especificam o estado se tornam muito grandes.
2. Uma regra de seleção é válida para todos os números quânticos possíveis. Portanto, todas as regras que são necessárias para obter a correspondência ao limite clássico (n grande) também se aplicam no limite quântico (n pequeno).

Ver Ex. 4-11 (Eisberg, pág. 159).

Críticas à velha Mecânica Quântica

1. Teoria só trata sistemas periódicos;
2. Não determina as probabilidades de transição;
3. Só funciona para átomos monoelétrônicos;

Conteúdo P1

- **Panorama da Física no final do século XIX**
- **Natureza Ondulatória da Radiação eletromagnética**
 - Radiação Térmica – Hipótese de Planck
- **Dualidade onda – partícula: Radiação eletromagnética e as propriedades corpusculares**
 - Efeito fotoelétrico
 - Efeito Compton
 - Produção e aniquilação de pares
 - Difração de raios-X
- **Dualidade onda – partícula: Matéria e as propriedades corpusculares**
 - Natureza atômica da matéria
 - Modelo de Thomson
 - Modelo de Rutherford
 - Modelo de Bohr
 - Modelo de Sommerfeld – FranckHertz
- **Dualidade onda – partícula: Matéria e as propriedades ondulatórias**
 - Postulado de de Broglie
 - Difração de elétrons,
 - Difração de Bragg
 - Principios de incerteza
- **Teoria de Schroedinger da Mecânica Quântica**
 - Equação de Schroedinger – equação de onda para o elétron
 - Autofunções e autovalores
 - Valores esperados
 - Potenciais nulo, degrau e poço quadrado
- **Átomo de Hidrogênio**

BIBLIOGRAFIA

- 1) Física Quântica, Eisberg e Resnick (ER);
Capítulo 1, 2 e 4
- 2) Modern Physics for scientists and engineers, T. Thornton e Andrew Rex (TR);
Capítulo 1, 3 e 4
- 3) Modern Physics de Serway, Moses e Moyer (SMM);
Capítulo 3 e 4
- 4) Física Moderna, Paul A. Tipler e Ralph A. Liewellyn (TL);
Capítulo 2 (2.3 – 2.4) 3 e 4
- 5) Notas de aula do Professor Roberto V. Ribas (RR)
Capítulo 1,2, 3 e 4
- 6) Modern Physics, Kenneth Krane (KK)
Capítulo 3 e 6
- 7) Física Moderna, Francisco Caruso e Vitor Oguri (FV)
Capítulo 2, 4, 7, 8, 10, 11 e 12 (partes destes capítulos)