

AULA 4

OS POSTULADOS DE BOHR E A REGRA DE WILSON-SOMMERFELD

No início do século XX , as pesquisas sobre o átomo fervilhavam na Europa e nos Estados Unidos . Assim, cada vez mais os cientistas avançavam em busca de respostas para questões que surgiam do avanço de suas experiências:

- ✓ Por que o elétron não era imediatamente atraído para o núcleo ?
- ✓ Porque a luz emitida pelos átomos excitados apresentava espectro descontínuo com raias bem definidas?

As primeiras tentativas de responder a essas questões fundamentais surgiram em 1913, quando Niels Borh prôpos um conjunto de postulados que visavam esclarecer as raias do espectro do hidrogênio.

Com isso surgiu o modelo atômico de Bohr, que alguns cientistas chamavam de modelo de Rutherford-Bohr.

- O modelo de Rutherford apresentava porém um grande senão.
- Considere um elétron descrevendo uma trajetória circular de raio r em torno do núcleo (átomo de hidrogênio). Da mecânica clássica temos que $mv^2/r = e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$, isto é, a força centrífuga é igual à força Coulombiana.
- r é o raio da órbita circular.
- Do Eletromagnetismo Clássico: Uma partícula carregada e acelerada emite luz, isto é, radiação eletromagnética, de frequência, $\nu = v/2\pi r$.
- Conclusão: Se não existem restrições sobre o valor de r , então, a radiação será emitida num intervalo contínuo de frequências.
- Contradição: Desde 1900 já havia sido demonstrado que apenas algumas frequências são observadas.



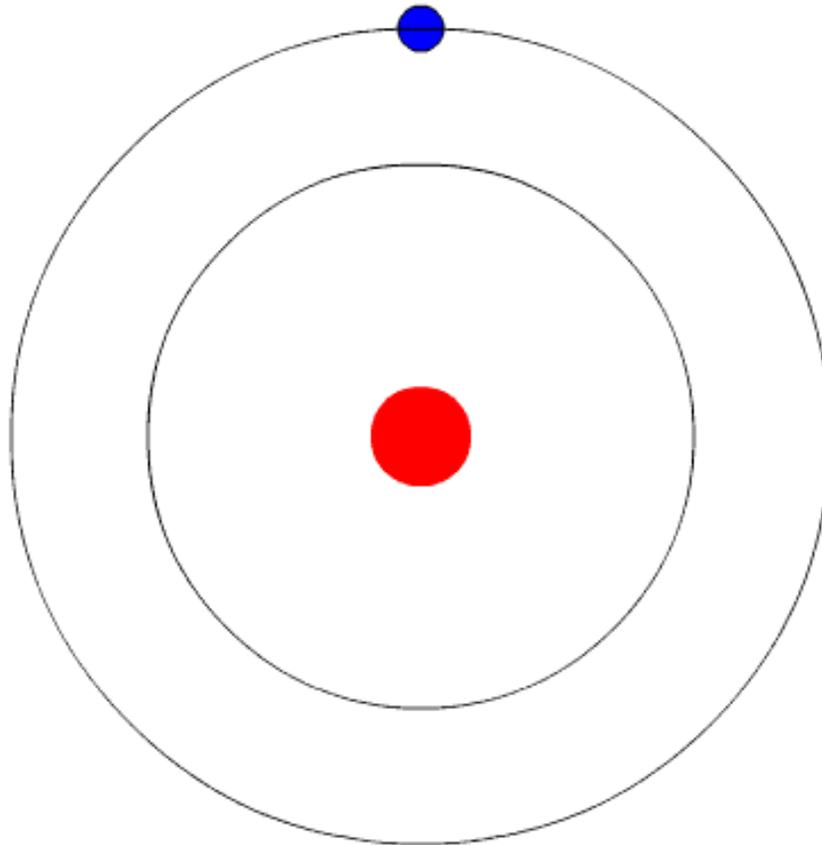
Ademais, segundo a teoria eletromagnética, os elétrons em órbita emitiriam radiação e perderiam energia continuamente, se precipitando sobre o núcleo em cerca de um trilionésimo de segundo. No entanto, obviamente, os átomos de hidrogênio eram fundamentalmente estáveis.

Essa discrepância, pode ter sido a pior falha quantitativa da história da física.

Em 1913, o físico dinamarquês Niels Bohr foi trabalhar com Rutherford na Universidade de Manchester, Inglaterra, e desenvolveu uma explicação que novamente utilizava o conceito de quantum. Bohr aplica a teoria quântica de Max Planck ao modelo atômico de Rutherford e explica o comportamento dos elétrons dentro dos átomos, supondo que o comportamento dos átomos na eletrosfera não é aleatório. Eles giram em torno do núcleo em órbitas circulares, como propôs Rutherford, cada uma delas com um nível específico de energia, ou quanta. A circulação de um elétron numa órbita estável, ou quântica, não é acompanhada de emissão de energia. Essa emissão só acontece quando o elétron salta de uma órbita estável para outra, também estável, mas de menor energia.

OS POSTULADOS DE BOHR

1. Elétrons existem somente em certas órbitas, consideradas estáveis.
2. Elétrons podem "saltar" para órbitas de maior ou menor energia, emitindo ou absorvendo um fóton de energia $h\nu = E_2 - E_1$



OS POSTULADOS DE BOHR

1. Elétrons existem somente em certas órbitas, às quais são estáveis.

2. Elétrons podem "saltar" para órbitas de maior ou menor energia, emitindo ou absorvendo um fóton de energia

$$h\nu = E_2 - E_1$$

A regra de Wilson-Sommerfeld (1915): As órbitas permitidas obedecem à regra de quantização

$$\int pdq = nh$$

APLICANDO A TEORIA AO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Considere: $\left\{ \begin{array}{l} p = Mv, \text{ o momento linear} \\ dq = rd\phi, \text{ o elemento de trajetória para a órbita circular} \end{array} \right.$

Assim,

$$\int pdq = nh \Rightarrow Mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}$).

O elétron permaneceria em um estado estacionário de energia, ou seja, em sua situação natural ao redor do núcleo, um elétron teria energia constante. Nessas condições, o átomo estaria em seu estado mínimo de energia, chamado estado fundamental. Ao receber energia, os elétrons poderiam saltar para um nível mais energético. Esse fenômeno foi chamado de salto quântico.

Por outro lado, r pode ser obtido através de

$$\frac{Mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2)$$

Usando as Eqs.(1) e (2), as órbitas permitidas são

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Me^2} = 0,529 \text{ \AA} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$r = n^2 a \quad a \dots : \text{ é o raio de Bohr}$$

A energia total do elétron é dada por $E = \frac{1}{2}Mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$

eliminando v através da Eq. (1), resulta

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{Me^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 > n_1$$

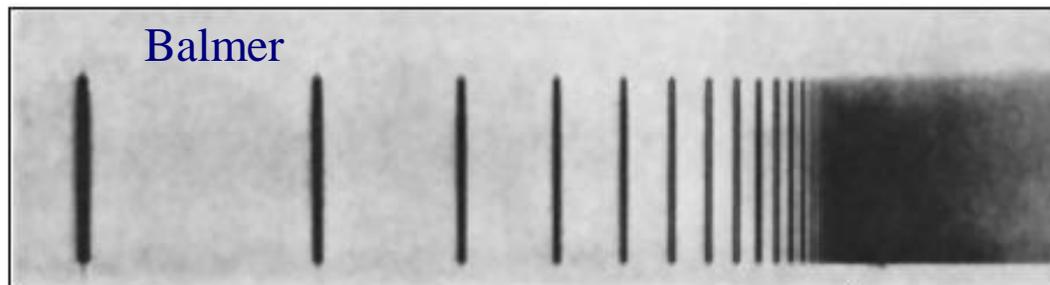
Para a energia de ionização:

$$n_1 = 1, \quad n_2 = \infty \quad \Rightarrow \quad E_i = h\nu = 13,6 \text{ eV} \quad \text{ok !!!}$$

COINCIDINDO EXATAMENTE com as linhas de emissão são observadas, obedecendo a certas leis:

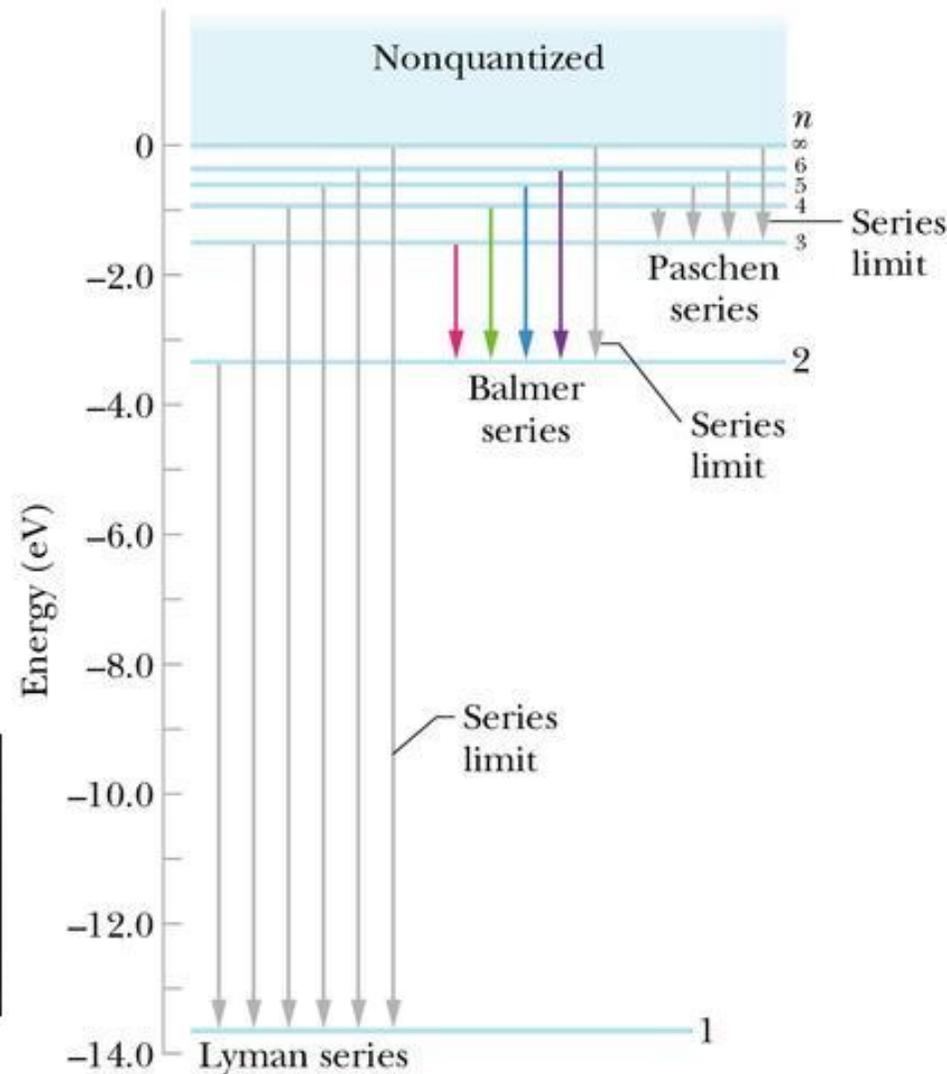
$$\begin{aligned} \text{Lyman} &\Rightarrow \nu = cR\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), & n = 2, 3, 4, \dots \\ \text{Balmer} &\Rightarrow \nu = cR\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), & n = 3, 4, 5, \dots \\ \text{Paschen} &\Rightarrow \nu = cR\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), & n = 4, 5, 6, \dots \end{aligned}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e R é a constante de Rydberg, $R = 109,678 \text{ cm}^{-1}$



$\lambda(\text{nm})$

| | | | | | | |
|-------|-------|--------|------------------|-------|-------|-------|
| 656.3 | 486.1 | 434.1 | 410.2 | 397.0 | 388.9 | 364.6 |
| Red | Blue | Violet | Near ultraviolet | | | |



Porém, quando Bohr tentou aplicar este modelo a outros átomos de maior número atômico, verificou que o modelo falhava totalmente. A teoria não estava ainda completa.

- Surge aqui, outra questão.

Como conciliar o caráter ondulatório da radiação eletromagnética (difração, interferência) com o caráter de partícula proposto por Einstein para explicar o efeito fotoelétrico.

- Também existia um outro efeito que deixava inequívoca interpretação de Einstein, o chamado efeito Compton, o espalhamento de radiação eletromagnética por elétrons em um alvo. O experimento consiste em fazer incidir sobre o alvo, radiação com direção e energia bem determinadas, e medir a direção e energia da radiação espalhada. Compton chegara a conclusão de que os resultados experimentais somente poderiam ser explicados se a radiação fosse considerada como um conjunto de fótons.

A Contribuição de Louis de Broglie

Em 1924, o físico francês Louis de Broglie, apresentou uma idéia em sua tese de doutoramento que consolidaria definitivamente o estado de confusão reinante, mostrando que não só o fóton mas também o elétron tem um comportamento análogo à luz. Por conseguinte, tem um caráter partícula-onda. Ora nos interessa o seu comportamento ondulatório, e em outras ocasiões o seu comportamento de partícula.

As ondas eletromagnéticas podem ser interpretadas de forma matemática, através das equações, as quais já haviam sido desenvolvidas pelo físicos ao tratar do movimento ondulatório em geral. Então, os elétrons deviam também ser tratados da mesma forma.

Apesar do sucesso inicial da idéia de quantum, os físicos não sabiam bem ao certo o que fazer com tantas regras estranhas e aparentemente tiradas “da cartola”.

Segundo de Broglie, os elétrons e outras partículas atuavam como ondas estacionárias, ondas tais quais as vibrações de uma corda de um violão, que só poderiam ocorrer em certas frequências discretas, isto é, quantizadas.

A idéia da tese de doutorado de de Broglie era tão fora do senso comum, que a banca examinadora consultou Einstein, que deu parecer favorável, e a tese foi aceita.



Em novembro de 1925, o físico austríaco Erwin Schrödinger presidiu um seminário em Zurique sobre o trabalho de De Broglie. Quando terminou, o físico holandês Peter Debye perguntou-lhe: "O senhor fala de onda, mas onde está a equação da onda?". Schrödinger produziu então sua equação, a chave mestra de grande parte da física moderna. Por volta da mesma época, os alemães Max Born, Werner Heisenberg e Pascual Jordan chegaram a uma formulação equivalente utilizando matrizes. Com essa poderosa sustentação matemática, a teoria quântica fez progressos explosivos. Em poucos anos, os físicos haviam explicado uma grande quantidade de medições, inclusive o espectro de átomos mais complicados e as propriedades das reações químicas

Equação de Schrödinger

A equação diferencial da função de onda Ψ associada à partícula – não pode ser deduzida a partir de leis mais fundamentais.

Apesar de Ψ não ser mensurável, todas as **grandezas mensuráveis** podem ser obtidas a partir do conhecimento de Ψ .

Equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) \Psi = E \Psi$$

Análoga à Conservação de Energia

$$**K + U = E**$$

A exatidão dos resultados fornecidos pela teoria valida os postulados iniciais.



A mecânica clássica baseia-se nas três leis de Newton e a mecânica quântica se deixa deduzir de 5 *postulados* ou axiomas. No centro da nova teoria está a equação de Schrödinger que não pode ser deduzida logicamente de outras equações mais fundamentais. As várias "deduções" que se deixam elaborar são só maneiras de ilustrar a equação utilizando argumentos plausíveis.

Schrödinger encontrou sua equação por meio de profundas análises de material experimental e por meio de conjeturas heurísticas bem-sucedidas.

Sua base de partida foi a teoria ondulatória de de Broglie. A função de onda da mecânica quântica é intrinsecamente complexa e não podemos dar-lhe um significado físico direto, como damos à função de onda na mecânica clássica. Uma grandeza complexa não pode ser medida por qualquer instrumento. Mas embora a função ψ não seja, em si mesma, uma grandeza mensurável (uma observável), todas as grandezas mensuráveis, como a energia e o momento da partícula, podem ser calculadas a partir do conhecimento de ψ . A ligação com o mundo real é estabelecida pelos dois últimos dos cinco postulados

Postulados:

1- Cada partícula em um sistema físico é descrita por uma função de onda $\Psi(x, y, z)$. Tanto a função de onda, quanto a sua derivada primeira devem ser contínuas e finitas.

2- A probabilidade de que uma partícula com função de onda Ψ seja encontrada no volume elementar $dx dy dz$ é dada por $\Psi^* \Psi dx dy dz$.

$|\Psi(x, y, z)|^2$ é a FUNÇÃO DENSIDADE DE PROBABILIDADE.

Para funções de onda associadas a partículas

$\Psi \rightarrow$ função de onda, em geral complexa.

$|\Psi|^2 \rightarrow$ densidade de probabilidade

$|\Psi|^2 \rightarrow$ dá a probabilidade de encontrar a partícula numa posição em determinado instante.

Impondo a condição de normalização temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx dy dz = 1$$

O valor médio (valor esperado) de um grandeza (operador) Q é dado por

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* Q \Psi dx dy dz$$

Por exemplo, para o raio da órbita de um elétron tem-se

$$\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} r |\Psi|^2 dx dy dz$$

3- Variáveis clássicas se relacionam com as grandezas quânticas através da seguinte receita básica

| <i>Variável Clássica</i> | <i>Operador Quântico</i> |
|--------------------------|---|
| x | x |
| $f(x)$ | $f(x)$ |
| $p = mv(x)$ | $p = \frac{\hbar}{j} \frac{\partial}{\partial x}$ |

Em Mecânica Clássica

$$E_{\text{total}} = \frac{p^2(x)}{2M} + V(x)$$

Em Mecânica Quântica estes operadores operam em Ψ

$$E_{\text{total}} \Psi(x) = \left[\frac{p^2(x)}{2M} + V(x) \right] \Psi(x)$$

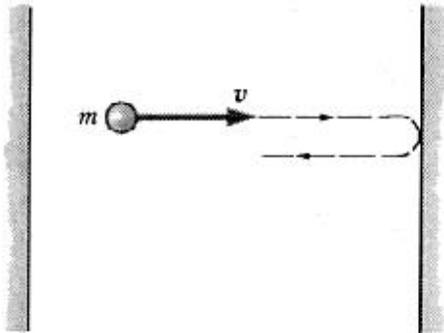
Resulta a Equação de Schrödinger

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2M}{\hbar^2} [E - V(x)]\Psi(x) = 0$$

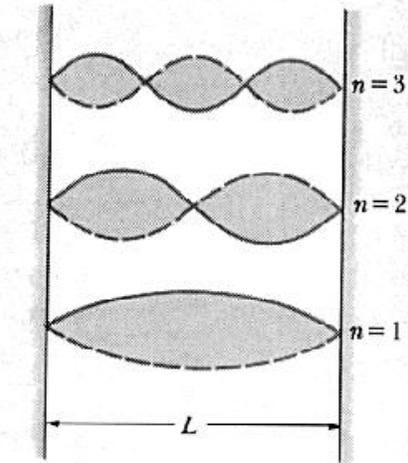
Assim, para a mecânica quântica, o movimento não-relativístico de uma partícula de massa m é descrito pela Equação de Schrödinger, mostrada acima. Iniciamos o estudo da Equação de Schrödinger analisando um dos problemas unidimensionais mais simples, mas que apresenta uma grande aplicabilidade em sistemas físicos reais, o POÇO QUÂNTICO.

Partícula numa caixa

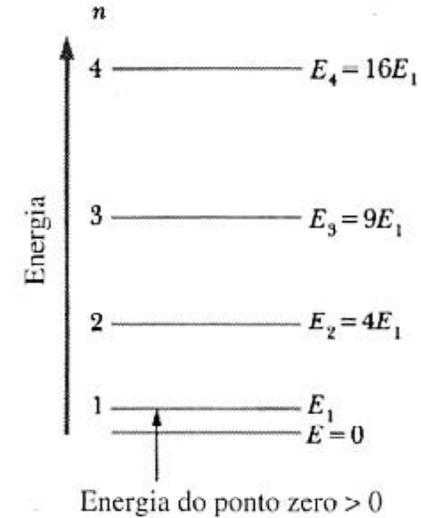
mecânica clássica



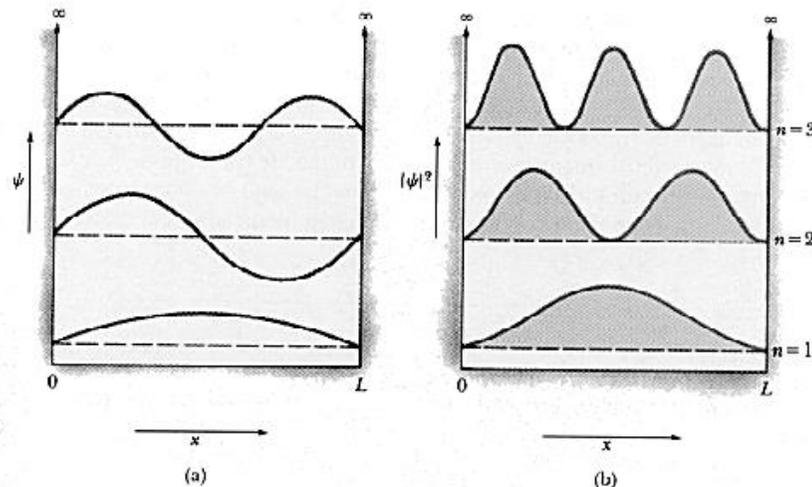
mecânica quântica



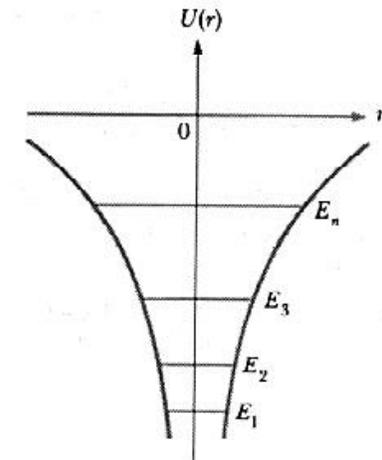
Níveis de energia partículas numa caixa



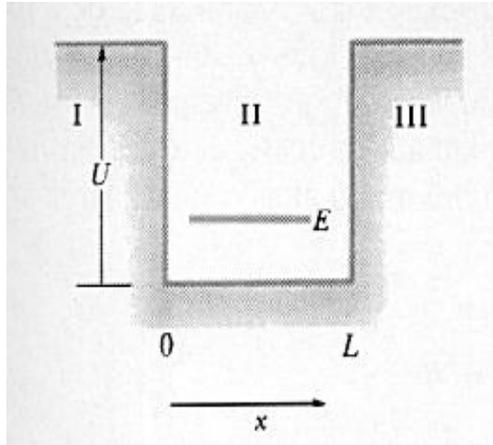
Funções de onda e Densidade de Probabilidade



Poço de potencial para elétrons no átomo

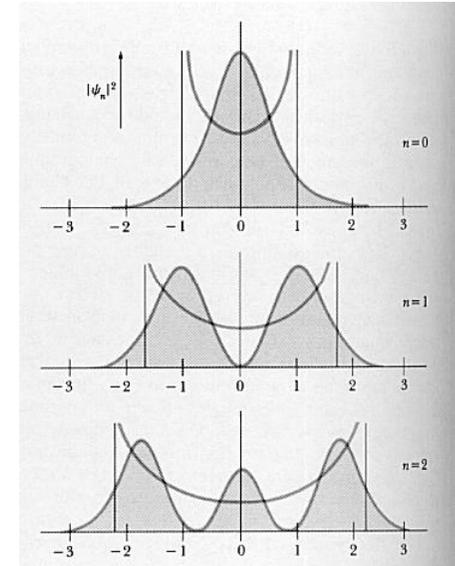
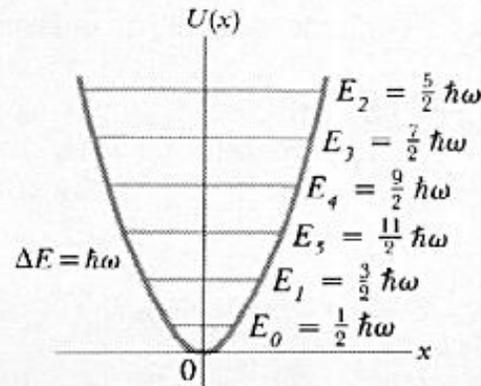


Partícula num poço finito

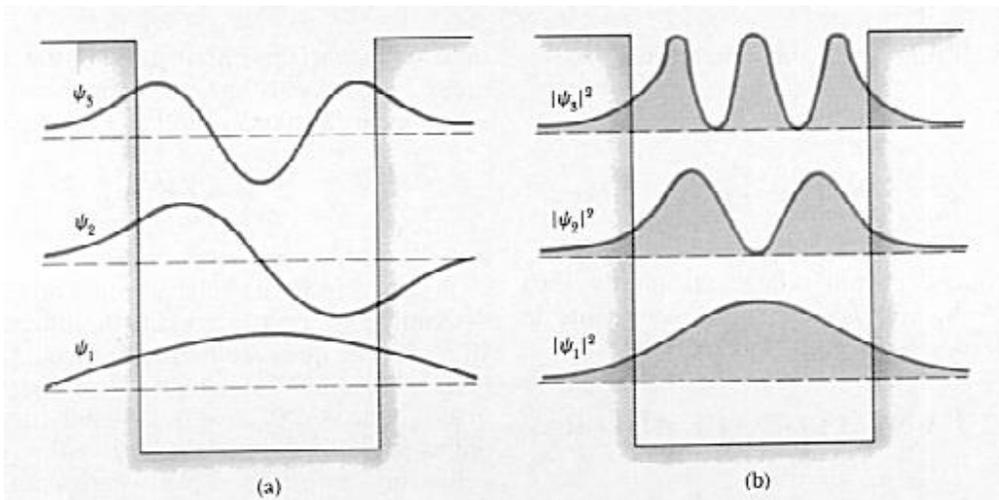


Oscilador harmônico

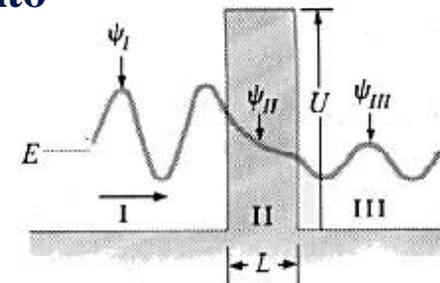
Níveis de Energia Densidade de Probabilidade



Funções de onda e densidade de probabilidade



Penetração em barreira de potencial e tunelamento



Exercício Resolvido

Considere o movimento unidimensional de uma partícula de massa m e energia E na presença de um potencial na forma

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, & \text{se} & \quad 0 < x < L \\ V(x) &= \infty, & \text{se} & \quad |x| > L \quad (\text{ou seja, fora do poço}) \end{aligned}$$

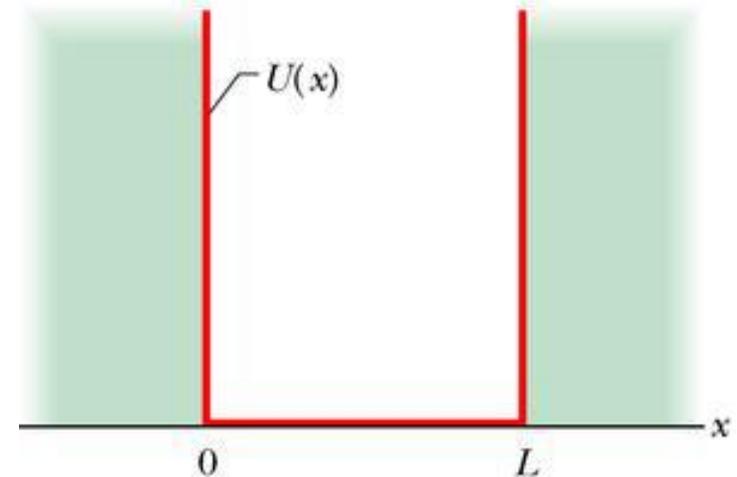
Então, dentro do poço a equação de Schrödinger se reduz a

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2ME}{\hbar^2}\Psi(x) = 0$$

Uma possível solução para esta equação é

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Aplicando as condições de contorno



$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

$$\Rightarrow \Psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0$$

$$\Rightarrow \Psi(L) = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

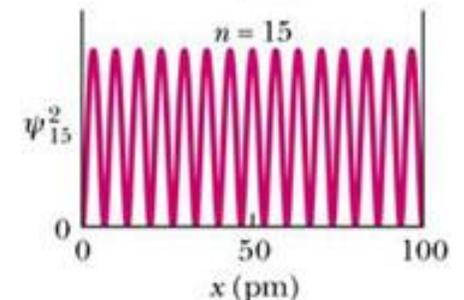
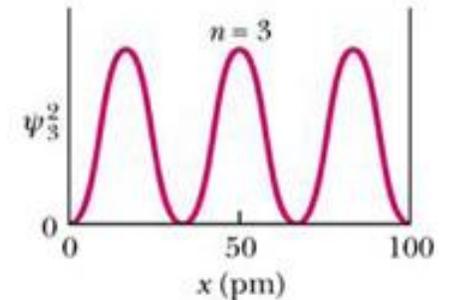
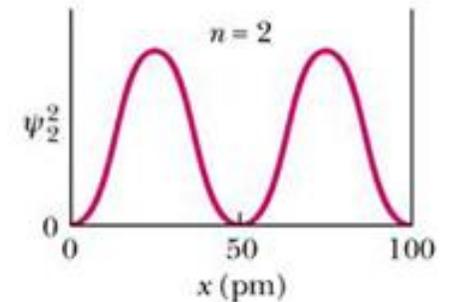
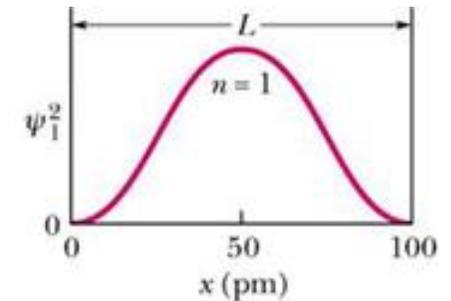
$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

A função de onda pode ser encontrada através da condição de ortonormalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x)\Psi^*(x)dx = 1$$

$$\Psi(x) = A \sin kx \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} A^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \boxed{\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}}$$



COMPUTADOR QUÂNTICO

