

# Universidade de São Paulo Instituto de Física

EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS DA NATUREZA QUÂNTICA DA  
RADIAÇÃO E DA MATÉRIA

---

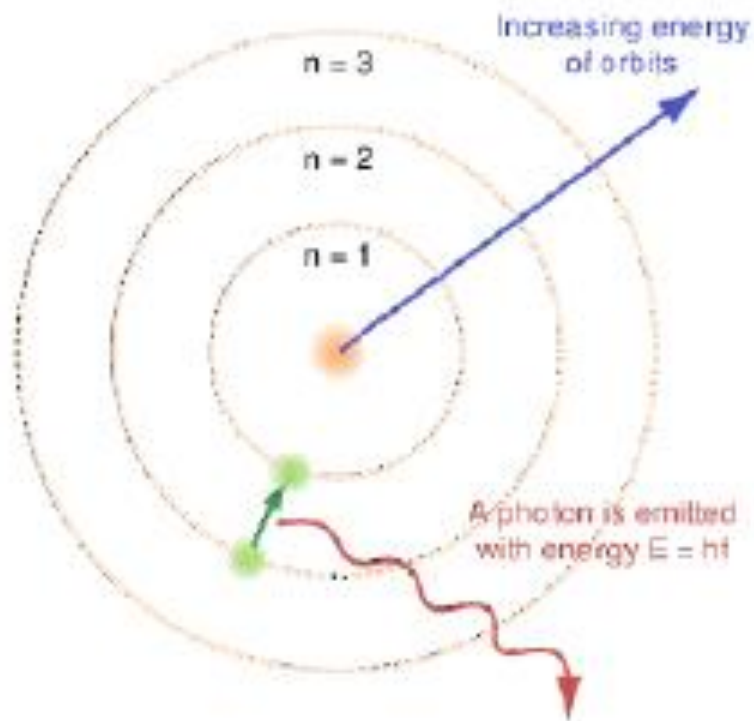
## AULA 08 – PARTE 2

**Profa. Márcia de Almeida Rizzutto**  
**Pelletron – sala 220**  
**rizzutto@if.usp.br**  
**rodrigo.fernandes.me@gmail.com**

**2º. Semestre de 2023**

**Monitores:** Rodrigo Fernandes de Almeida  
Samuel Pizzol

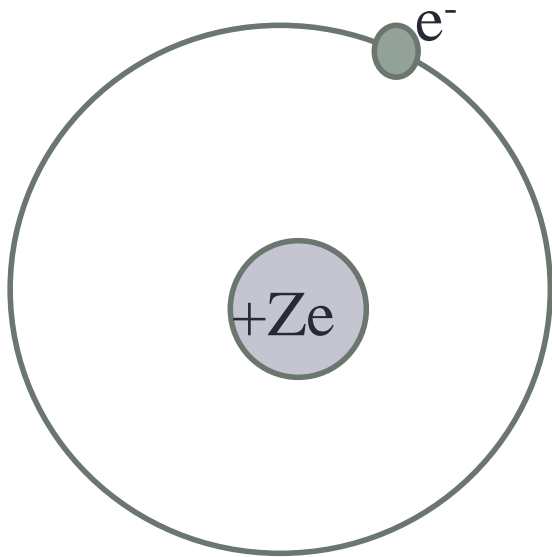
# O Modelo de Bohr



- Orbita circular
- $L = n\hbar$
- Energia total constante

- $$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

# O Modelo de Bohr



- Átomo com núcleo de carga  $Ze$  e massa  $M$  e elétron com carga  $-e$  e massa  $m_e$
- $m_e$  desprezível em relação a  $M$
- Estabilidade mecânica
- Força centrípeta = Força Coulombiana

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Momento angular

$$\left. \begin{array}{l} L = n\hbar \\ L = mvr \end{array} \right\}$$

$$mvr = n\hbar$$

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

# O Modelo de Bohr – raio e velocidade

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$Ze^2 = 4\pi\epsilon_0 r^2 \frac{mv^2}{r} = 4\pi\epsilon_0 r m v^2$$

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

$$Ze^2 = 4\pi\epsilon_0 r m \left( \frac{n\hbar}{mr} \right)^2$$

$$Ze^2 = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mr}$$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{Ze^2 m} \rightarrow a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad \text{Raio de Bohr} = 0,529 \text{ \AA}$$

$$v_n = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{n\hbar}{m} \frac{Ze^2 m}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}$$

Raio atômico é quantizado

$$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

H=1, Z=1, n=1  
 $r_1 = 0,05 \text{ nm}$   
 $v_1 \sim 2,2 \times 10^6 \text{ m/s}$

$$v_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}$$

Velocidade é quantizada

# O Modelo de Bohr – Energia

- A energia de um elétron atômico se movendo em uma das órbitas possíveis
- A energia cinética do sistema é devido ao elétron
- $K = \frac{1}{2} mv^2$
- O núcleo é massivo comparado com o elétron ( $m_{\text{próton}} = 1836m_e$ ) e o núcleo pode ser considerado em repouso.

- A energia potencial  $V$  é 
$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- A energia mecânica total: 
$$E = K + V = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Vimos que

Força centrípeta = Força Coulombiana

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

# O Modelo de Bohr – Energia

$$E = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a_0}$$

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

$$E_0 = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{e^4 m}{\hbar^2}$$

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

$$E_n = E_0 \frac{Z^2}{n^2} \text{ Energia quantizada}$$

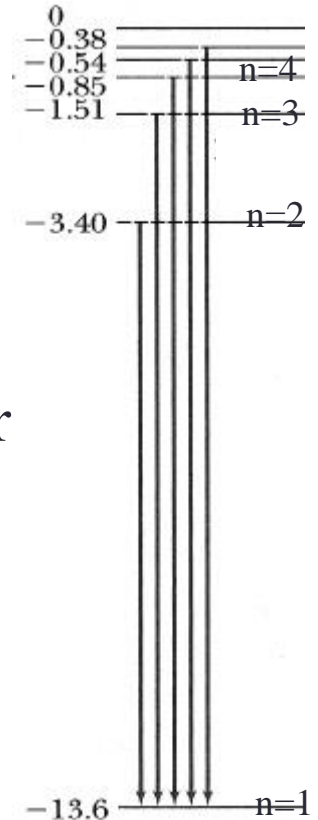
O estado de energia mais baixo para H:  
 $n=1 \quad E_1 = E_0 \quad \text{menor raio}$

$$E_1 = E_0 = -13,6\text{eV}$$

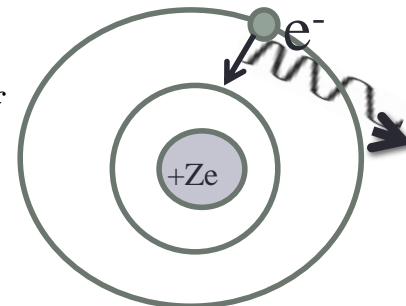
# Postulados do Modelo de Bohr

- A quantização do momento angular orbital do elétron implica na quantização da energia
- $n=1$  estado fundamental – menor energia
- Hidrogênio
- Níveis discretos de energia
- Os elétrons se movem em certas órbitas sem irradiar energia
- átomo só pode existir em “estados estacionários” com energias quantizadas,  $E_n$ , definidas
- Átomos irradiam quando um elétron sofre uma transição de um estado estacionário para outro.
- A frequência da radiação emitida esta relacionadas às energias das órbitas:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$



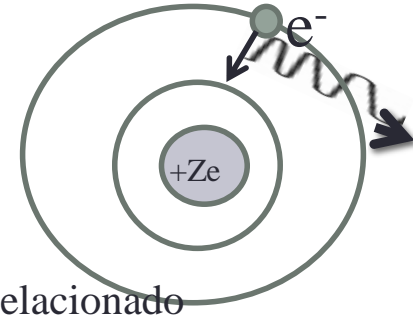
$$h\nu = E_{ni} - E_{nf}$$



# Modelo de Bohr

- A frequência da radiação emitida está relacionada às energias das órbitas:

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$



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

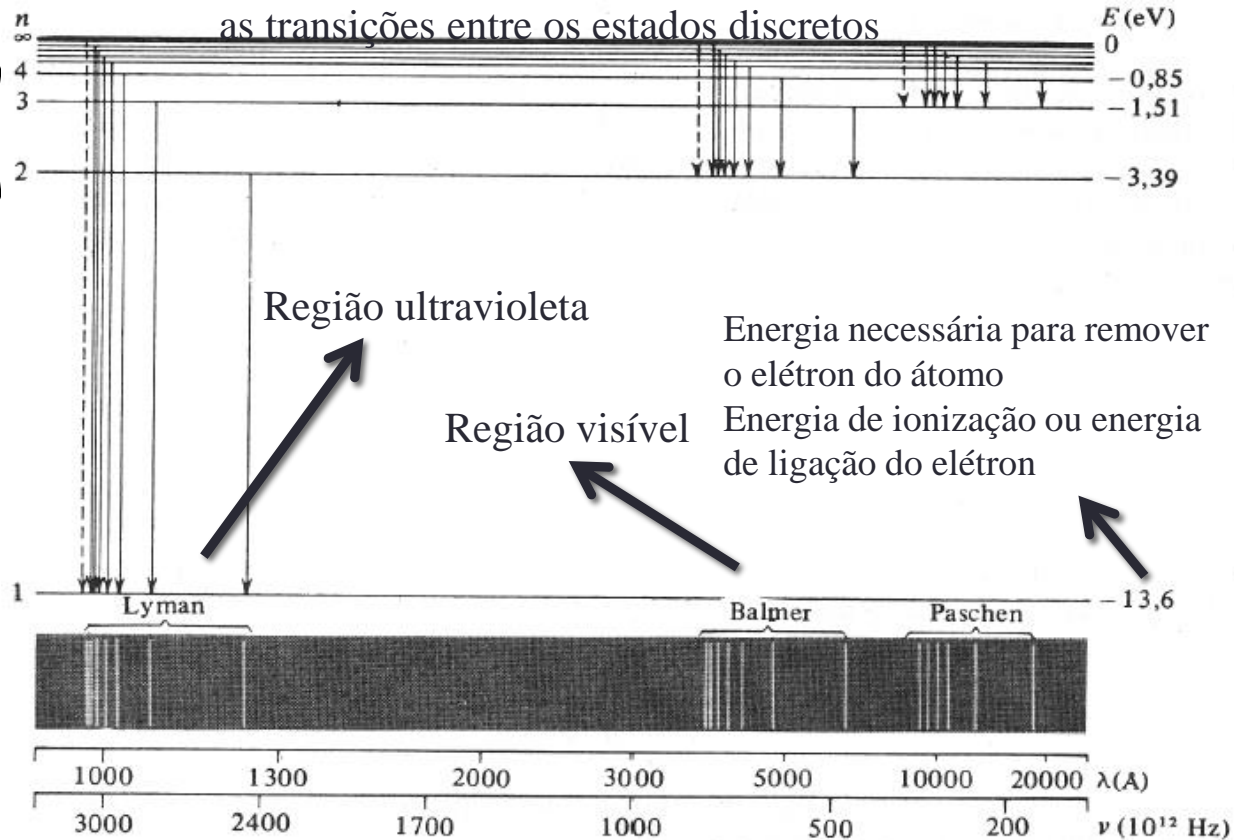
Para o átomo de H: espectro está relacionado

$$h\nu = -E_0 \frac{Z^2}{n_i^2} - \left( -E_0 \frac{Z^2}{n_f^2} \right)$$

$$\nu = \frac{E_0 Z^2}{h} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

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

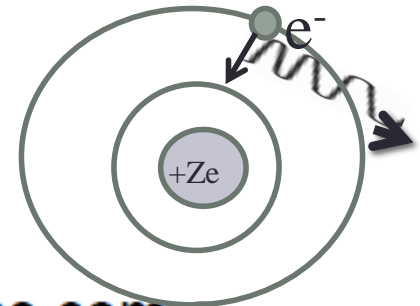
as transições entre os estados discretos



Valor teórico obtido por Bohr para a constante de Rydberg  
Calculou  $R=1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$



# Modelo de Bohr



1.  $n = 1 \Rightarrow$  estado fundamental (menor energia)
2. Excitação  $\Rightarrow$  transições para  $n$  maior ( $n > 1$ )
3. Volta para o estado fundamental: emissão de fótons com a diferença de energia entre os estados. Caso particular do H:  
 $Z = 1$  e  $n_f = 2$  ( $n_i > n_f \Rightarrow$  desexcitação)

$$\kappa = R_\infty \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_\infty \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$R_n = \frac{E_0}{hc} = \frac{mk^2e^4}{4\pi\hbar^3}$$

Espectro de Balmer, se  $R_H = R_\infty$ . Bohr obteve valor bastante próximo.

Correção para massa nuclear finita  $\Rightarrow$  massa reduzida no lugar da massa do  $e^-$ .

$$m = m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

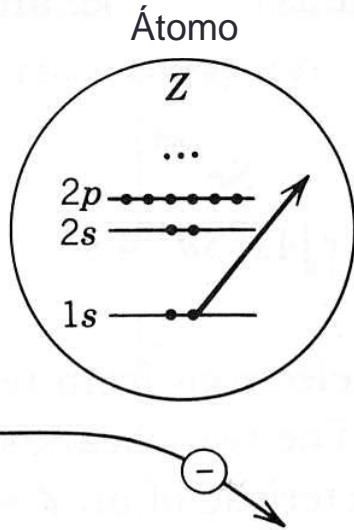
$e^-$

$$M = m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

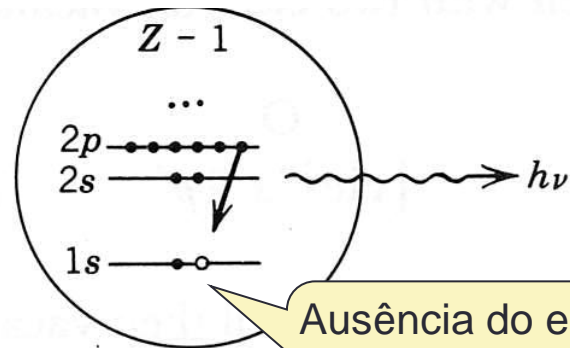
$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

Na suposição de Bohr o núcleo estava imóvel (significa que sua massa era considerada infinita)

# Emissão de Raio-X



Transição  $E_1 \rightarrow E_2$  no íon  $z$

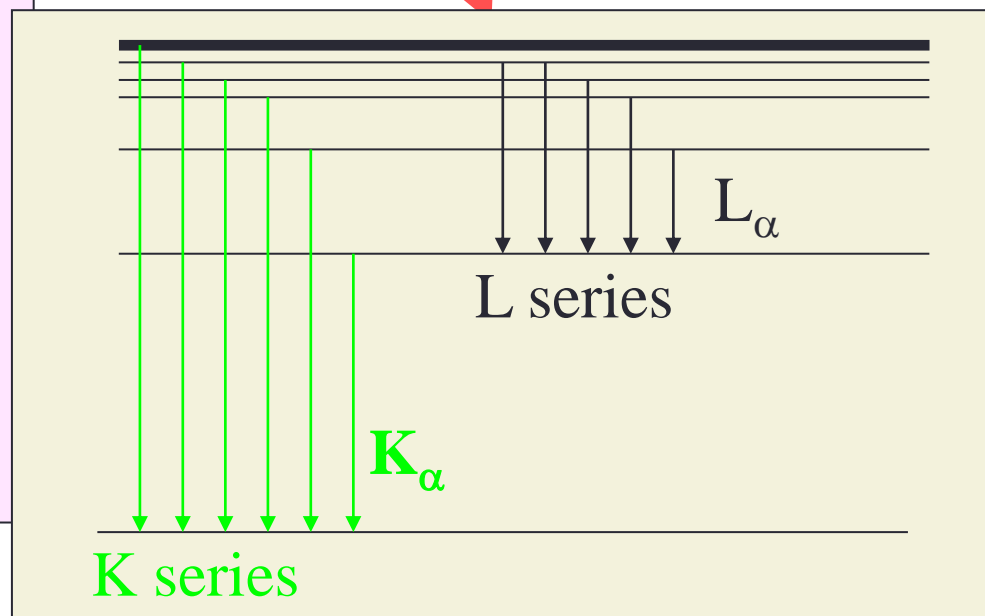
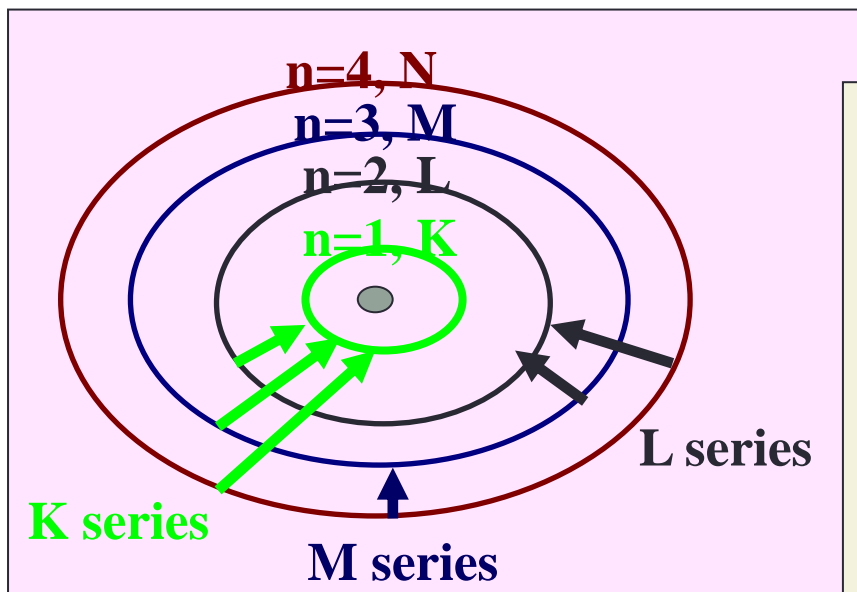
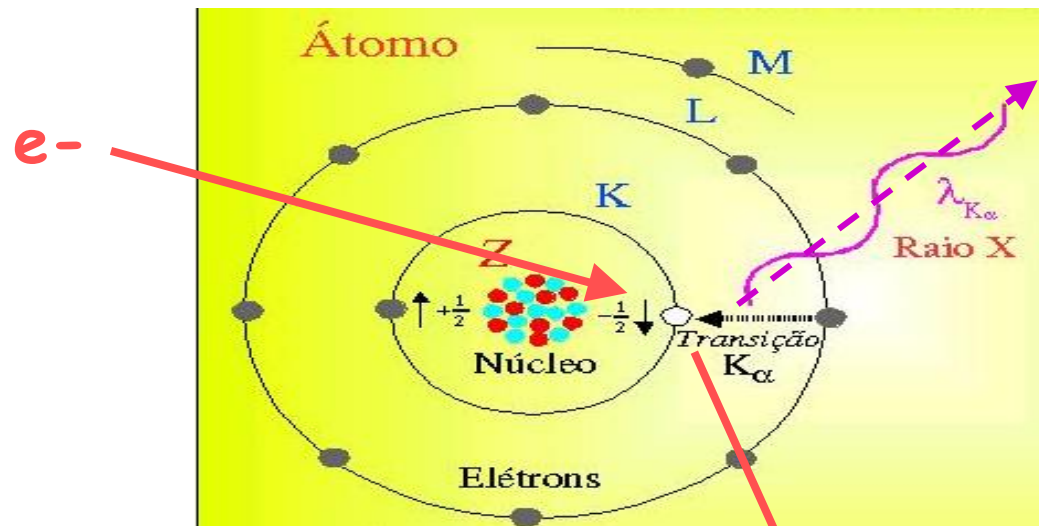


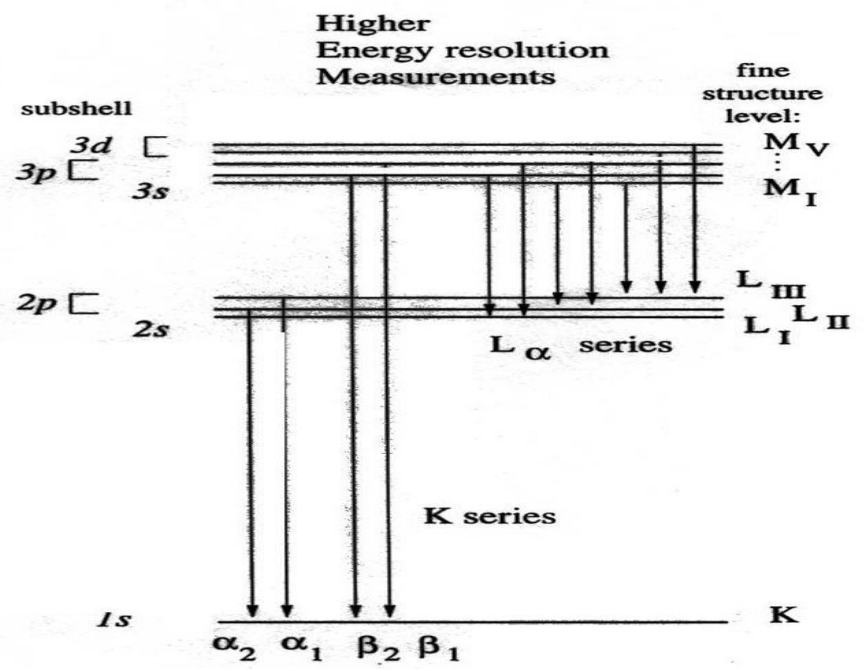
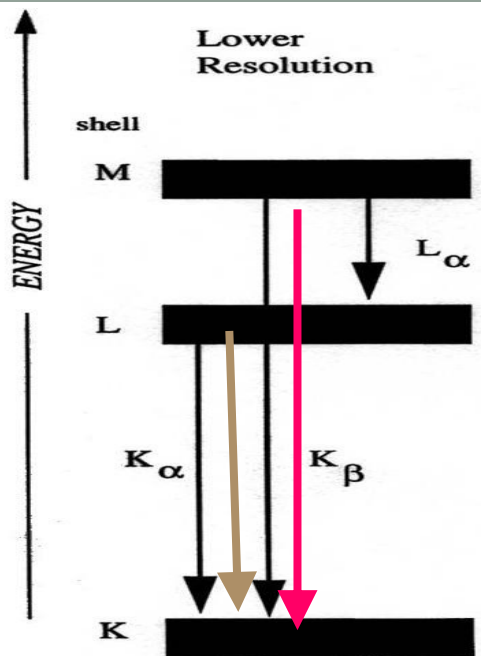
Ausência do  $e^- \Rightarrow$  ausência de sua energia de ligação  $\Rightarrow$  sistema com energia mais alta

Como resultado temos a excitação de um estado iônico com energia  $E_1$ . Isso pode ser representado pela criação de uma vacância (ou buraco) em uma das camadas internas completas. Atenção: nesse caso, estamos assumindo que o  $e^-$  tenha sido expulso do átomo, mas ele poderia ir para um estado ligado desocupado, acima da última camada. O que não pode acontecer é dele ir para um estado já ocupado por outro  $e^-$  (Pauli). A desexcitação radioativa do sistema se dá quando um  $e^-$  de uma camada de energia mais elevada ocupa o buraco e emite um fóton de energia  $h\nu = E_1 - E_2$ , onde  $E_2$  é a energia do estado final.

# Ionização e De-excitação

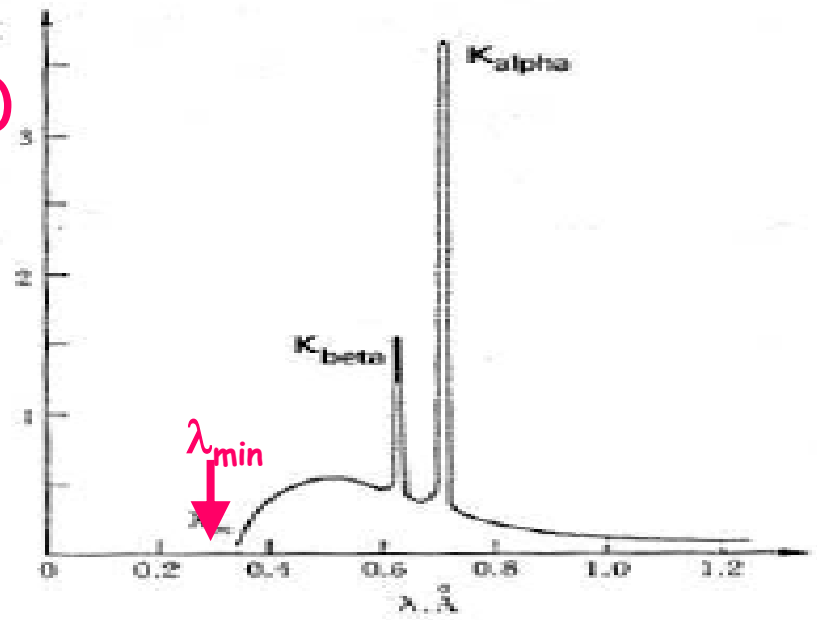
## Emissão de Raio-X



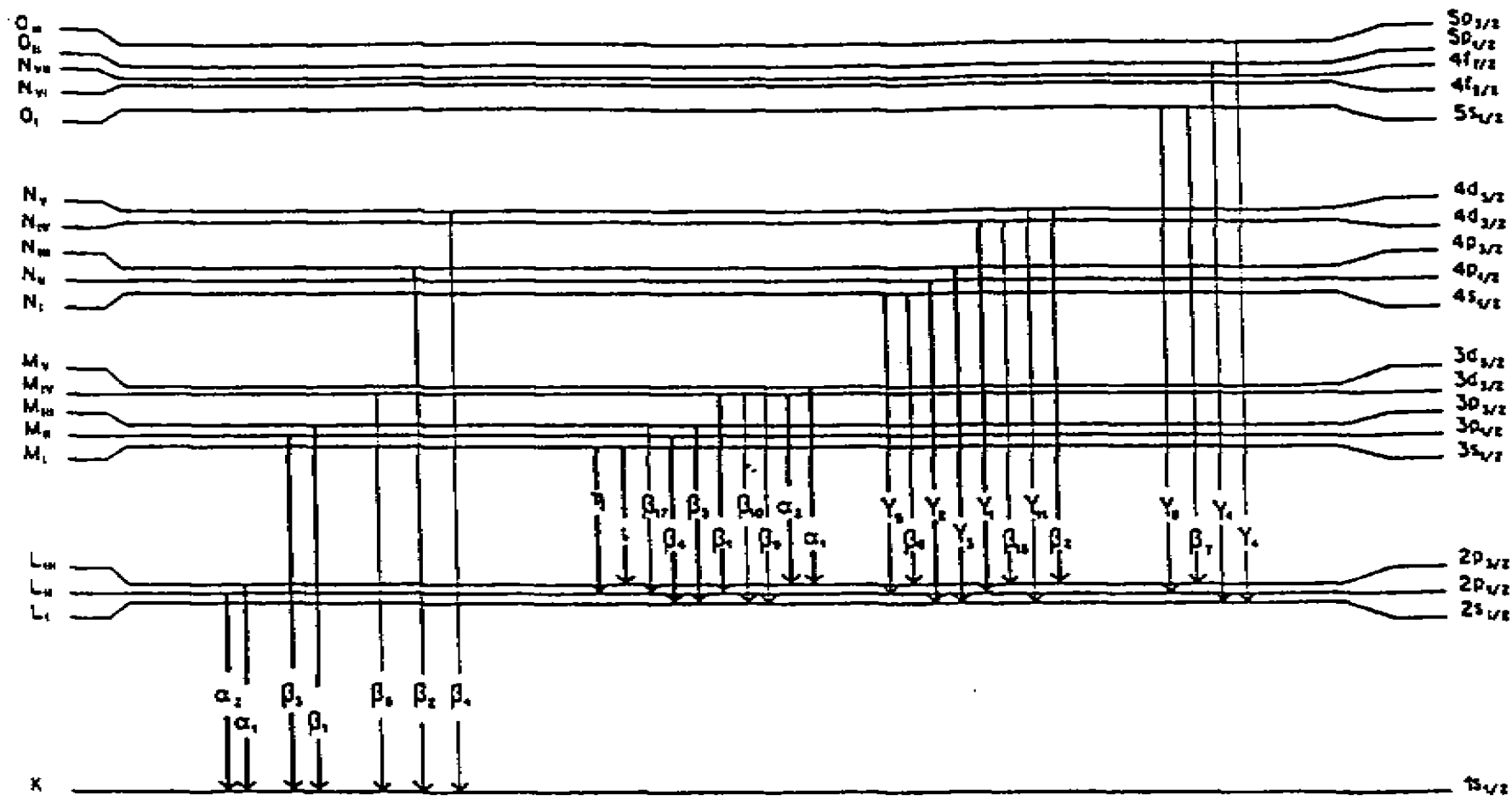


- O fóton de menor comprimento de onda,  $\lambda_{min}$ , seria emitido quando o elétron perdesse o máximo (toda) de sua energia cinética durante a colisão ( $K' = 0$ ).

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



## Principais transições de dipolo para raios-X

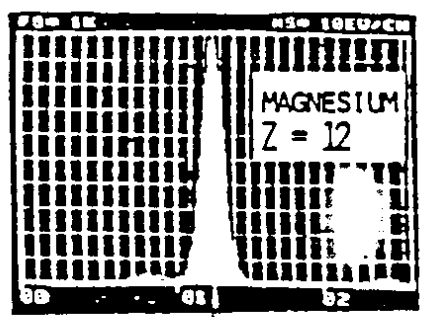


$K_\alpha$  - transições de  $L \rightarrow K$

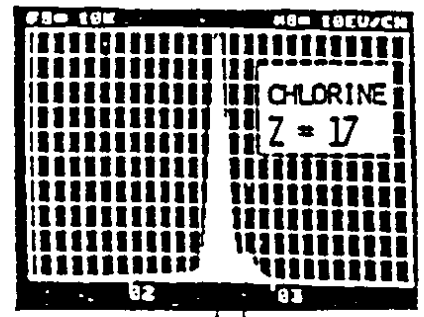
$K_\beta$  - transições de  $M \rightarrow K$

$L_\alpha$  - transições de  $M \rightarrow L$

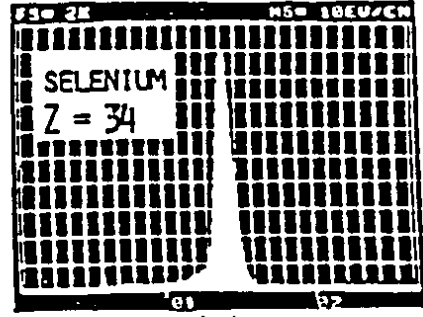
$L_\beta$  - transições de  $N \rightarrow L$



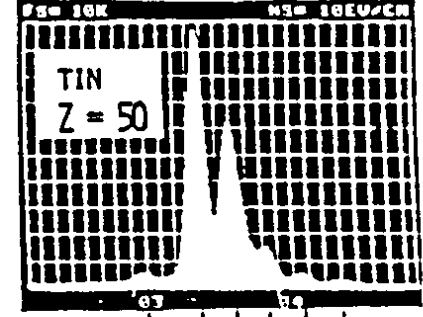
$K\alpha_{1,2}$



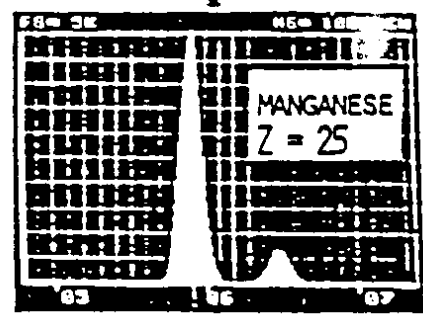
$K\alpha_{1,2}$   
 $K\beta_1$



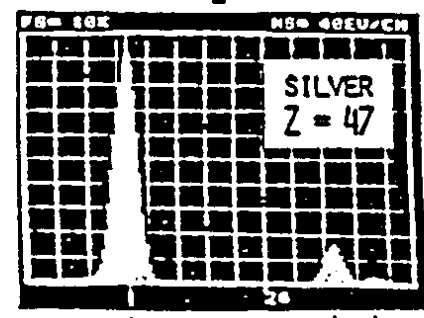
$L\beta_1$   
 $L\beta_2$



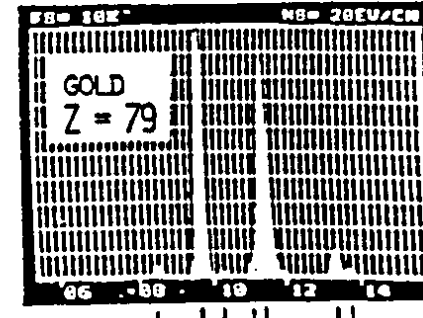
$L\beta_1$   
 $L\beta_2$   
 $L\beta_3$   
 $L\gamma_1$   
 $L\gamma_2,3$



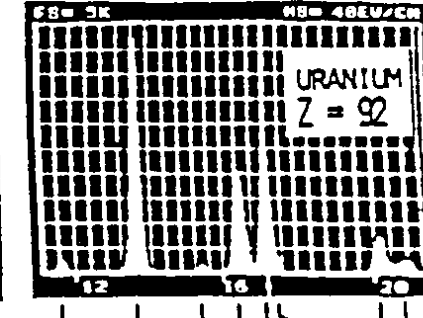
$K\alpha_{1,2}$   
 $K\beta_1$



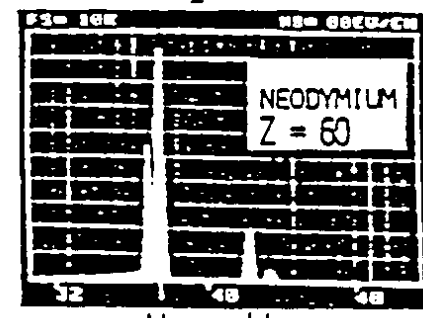
$K\alpha_{1,2}$   
 $K\beta_1$   
 $K\beta_{2,3}$



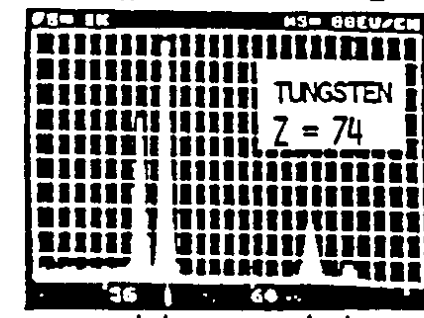
$L\gamma_1$   
 $L\alpha_{1,2}$   
 $L\beta_1$   
 $L\beta_2$   
 $L\beta_3$   
 $L\gamma_2,3$



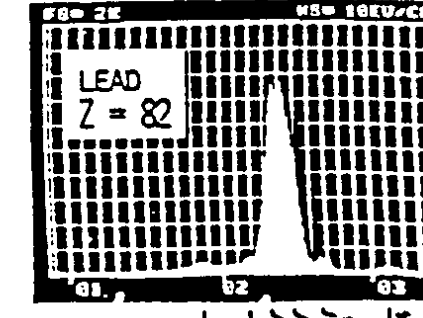
$L\gamma_1$   
 $L\alpha_{1,2}$   
 $L\beta_1$   
 $L\beta_2$   
 $L\beta_3$   
 $L\gamma_2$   
 $L\gamma_3$



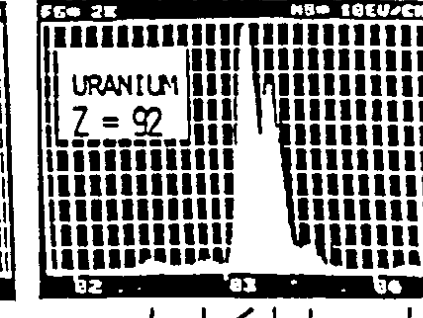
$K\alpha_2$   
 $K\alpha_1$   
 $K\beta_1$   
 $K\beta_{2,3}$



$K\alpha_2$   
 $K\alpha_1$   
 $K\beta_1$   
 $K\beta_{2,3}$



$M\alpha_1$   
 $M\beta_1$   
 $M\beta_2$   
 $M\beta_3$   
 $M\gamma_1$   
 $M\gamma_2$   
 $M\gamma_3$



$M\alpha_1$   
 $M\beta_1$   
 $M\beta_2$   
 $M\beta_3$   
 $M\gamma_1$   
 $M\gamma_2$   
 $M\gamma_3$

## Cálculo das energias das transições

A energia dos fótons envolvidos nestas transições de espectros característicos de raio-X pode ser calculado para a linha  $K_\alpha$  : 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)

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

Para o Mo ( $Z=42$ )

$$E[K_\alpha] = 17.146(keV)$$

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

# Cálculo das energias das transições de raios X

Vimos pelo Modelo de Bohr que:

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

constante de Rydberg  $R = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

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

Para o Mo ( $Z=42$ )

$n_i = \longrightarrow n_f = 1$

{	K $\alpha$	2	$\longrightarrow$	1
	K $\beta$	3	$\longrightarrow$	1
	K $\gamma$	4	$\longrightarrow$	1 .....

Estimativa para elementos mais pesados também pode valer

$n_i = \longrightarrow n_f = 2$

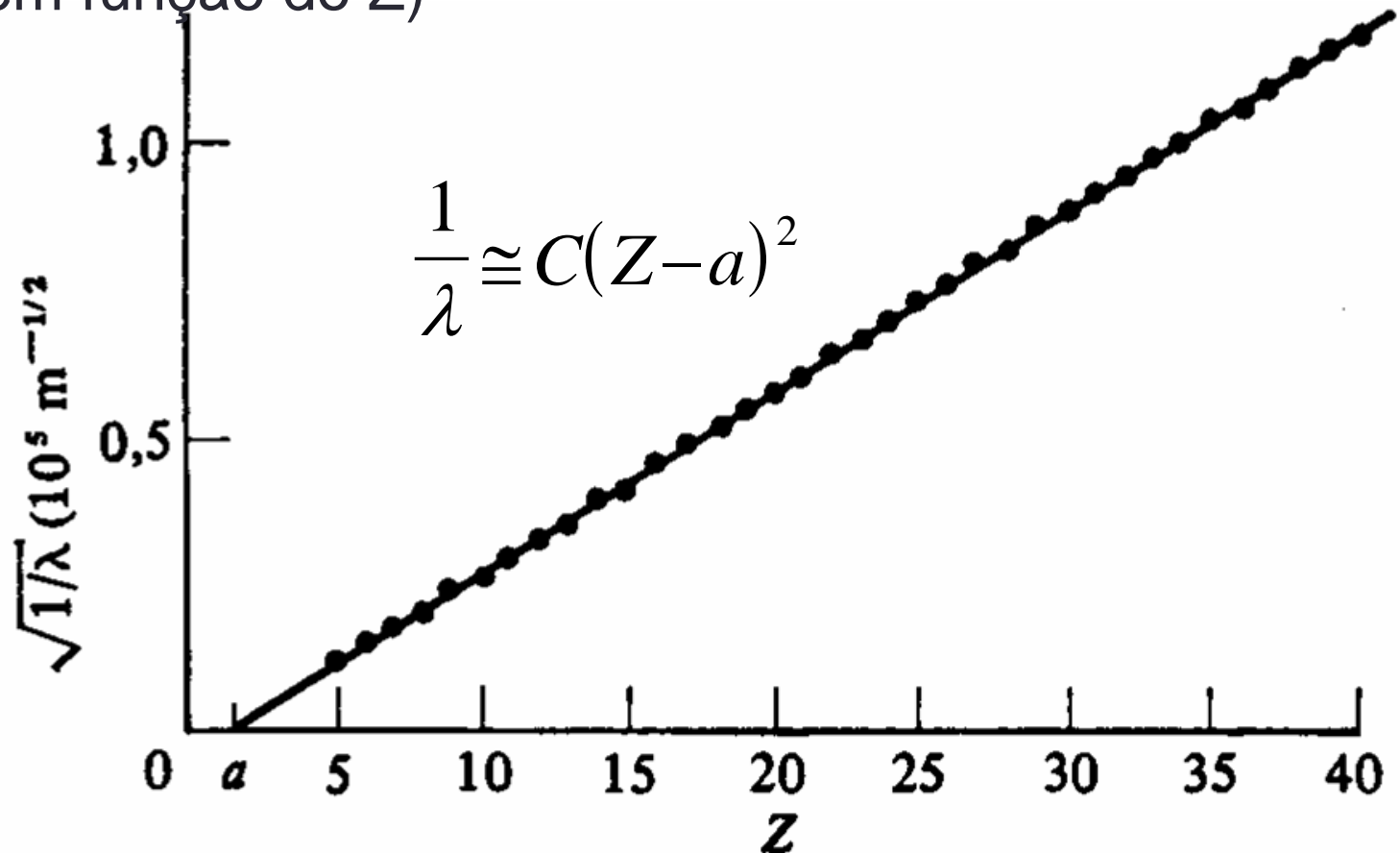
{	L $\alpha$	3	$\longrightarrow$	2
	L $\beta$	4	$\longrightarrow$	2
	L $\gamma$	5	$\longrightarrow$	2 .....



# Moseley, 1913

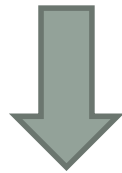
As energias dos raios-X ( $\lambda$ ) das linhas variam de elemento para elemento, pois as energias envolvidas dependem das energias de ligações dos e- nas camadas internas (que aumentam uniformemente como aumento de  $Z$ ). Uma série de medidas experimentais realizadas em 1913 e 1914 por H.G. J. **Moseley**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

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.



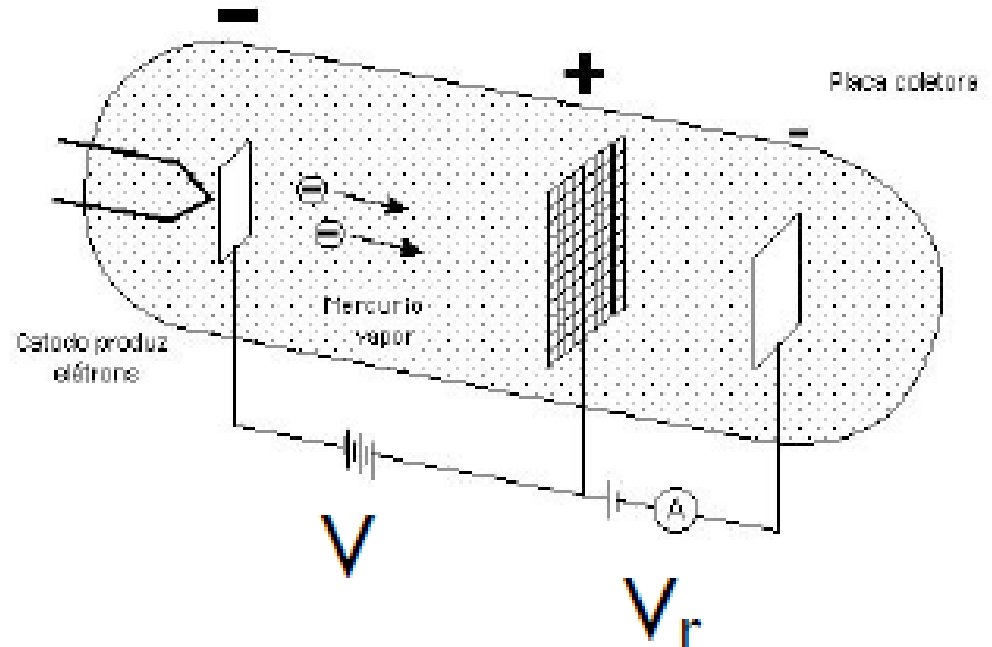
- Portanto cada átomo pode ter certos estados de energia, separados de forma discreta



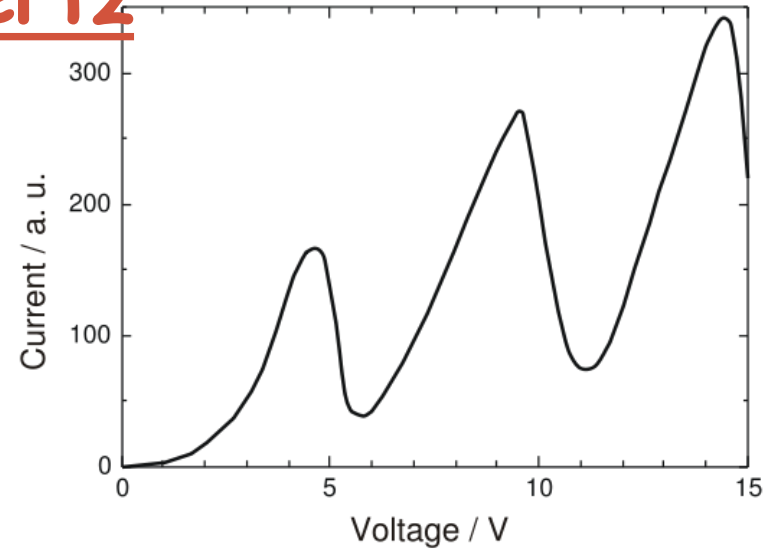
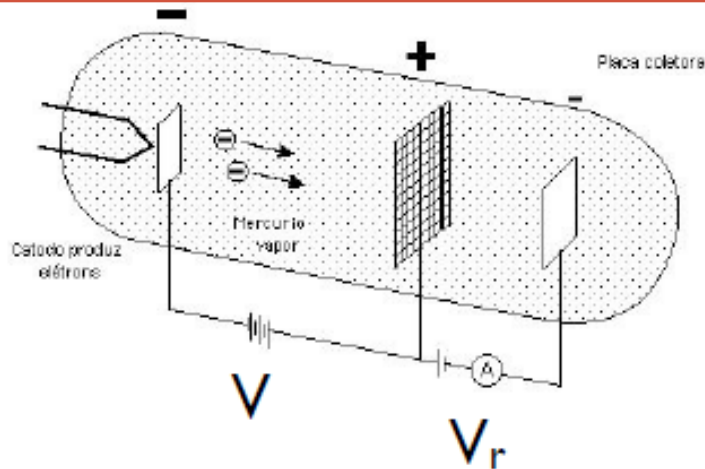
- Franck e Hertz em 1914 realizaram um experimento que confirmou a hipótese de Bohr que os estados de energia interna de um átomo são quantizados.

# 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  $V_r$ .

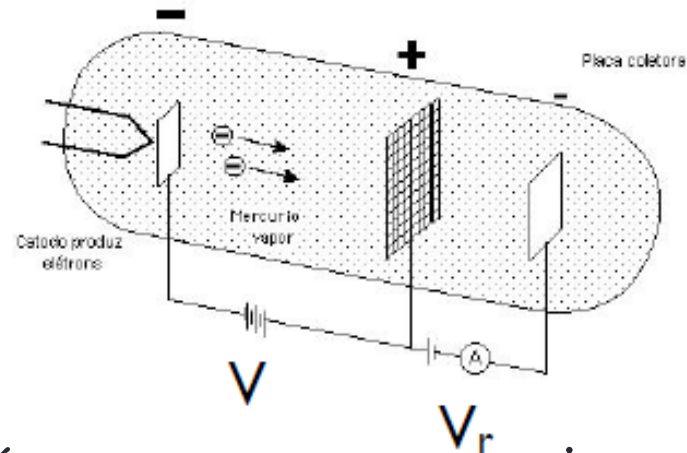
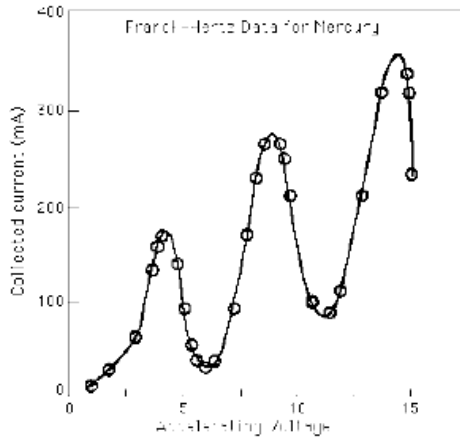


# Experimento de Franck - Hertz



- 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



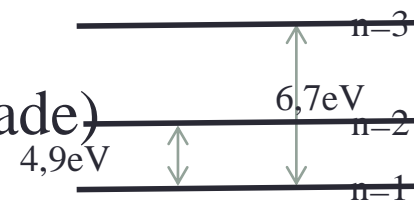
- Uma parcela significativa dos elétrons com esta energia excita os átomos de Hg e ao fazê-lo perdem sua energia cinética
- Se  $V$  for apenas ligeiramente superior a  $4,9V$  o processo de excitação deve ocorrer exatamente em frente a grade.
- Após este processo os elétrons não conseguem ganhar energia 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)



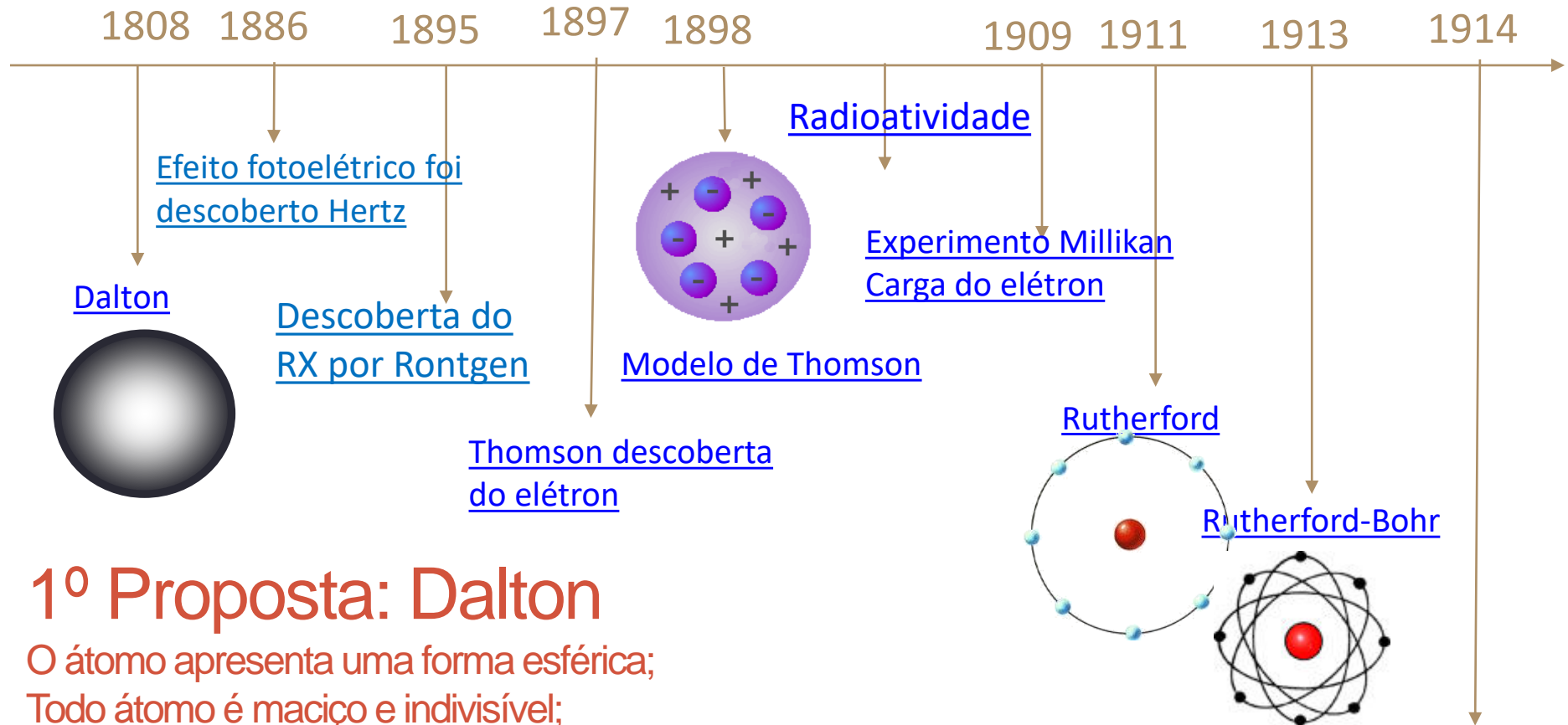
- Este experimento forneceu evidências da quantização de energia dos átomos
- Na configuração usual apenas as excitações múltiplas para o primeiro estado excitado são observadas, de modo que as quedas de corrente acontecem a cada 4,9V

# Modelo atômico

## Problema:

encontrar um modelo que satisfizesse os requisitos relacionados a emissão ótica e fosse compatível com as fórmulas de Balmer e Rydberg

## LINHA DO TEMPO



## 1º Proposta: Dalton

O átomo apresenta uma forma esférica;

Todo átomo é maciço e indivisível;

Todo átomo é indestrutível;

Seu modelo para o átomo foi associado a uma bola de bilhar

Experimento Franck e Hertz confirmou a hipótese de Bohr estados de energia do átomo são quantizados.

# 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  $\text{He}^+$  e  $\text{Li}^{++}$ .
- 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?

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

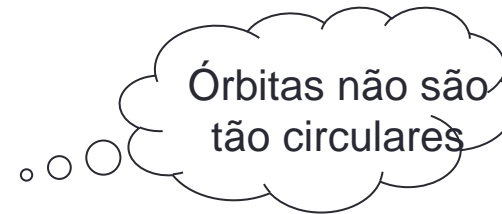
# Limitações do modelo de Bohr

## **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  $\theta$  é uma função periódica do tempo (0 a  $2\pi$ )

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

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

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



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

$$L = \cancel{m} v r = n \hbar$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

o momento do fóton é relacionado ao comprimento de onda

$$p r = \frac{n h}{2\pi}$$

Momento do elétron em uma órbita possível de raio  $r$ ,

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

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

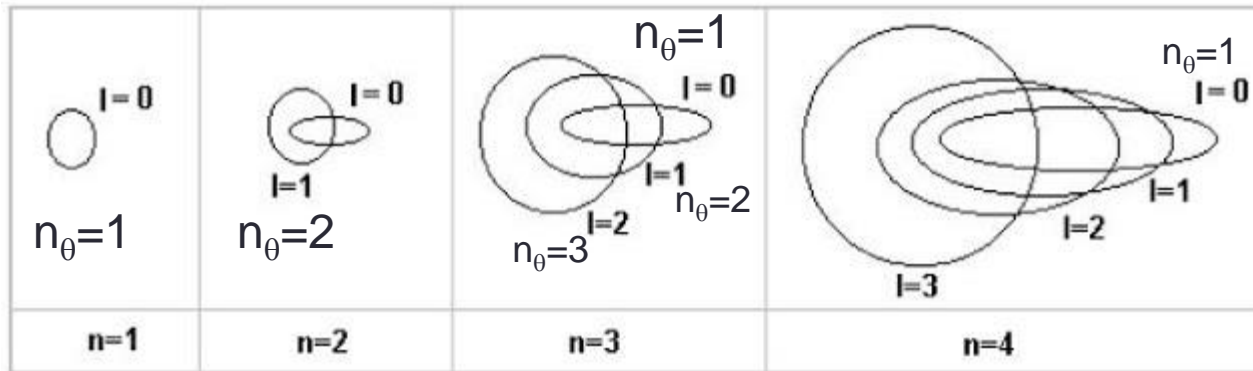


As órbitas possíveis são aquelas nas quais as circunferências podem conter exatamente um número inteiro de comprimentos de onda de de Broglie

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.



$$E = E_1$$

$$E = E_2$$

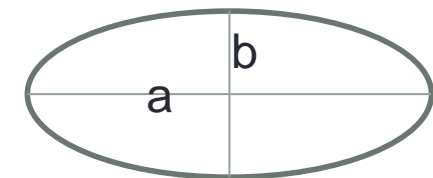
$$E = E_3$$

$$E = E_4$$

Usou coordenadas polares

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

$$\oint P_r dr = n_r h$$



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

Número quântico azimutal

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

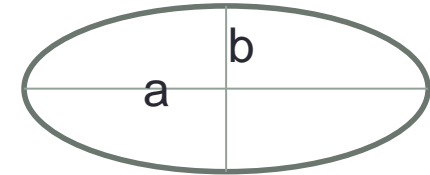
# Órbitas elípticas de Sommerfeld

Usou coordenadas polares

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

$$\oint P_r dr = n_r \hbar$$

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

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

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

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

$\mu$  é a massa reduzida  
n é o número quântico:

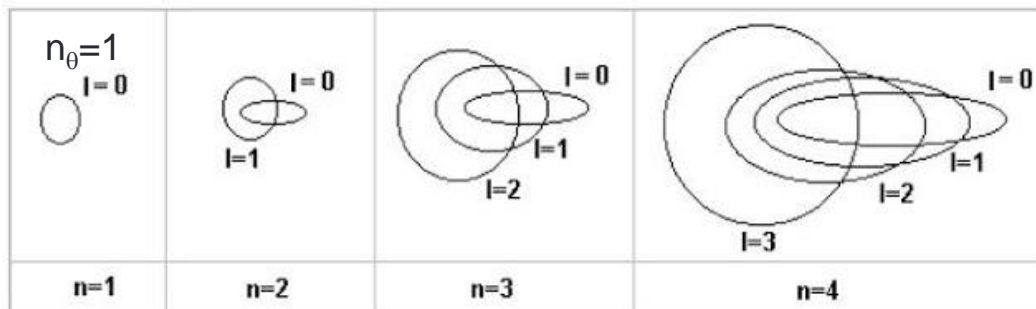
$$n \equiv n_\theta + n_r$$

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

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

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

As energias são degeneradas

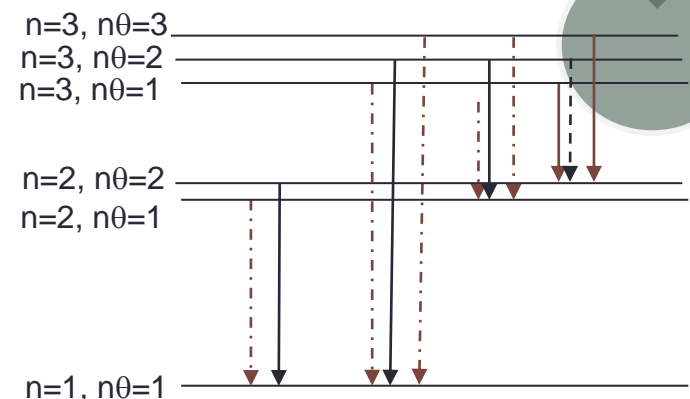


$$E = E_1$$

$$E = E_2$$

$$E = E_3$$

$$E = E_4$$



# 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):

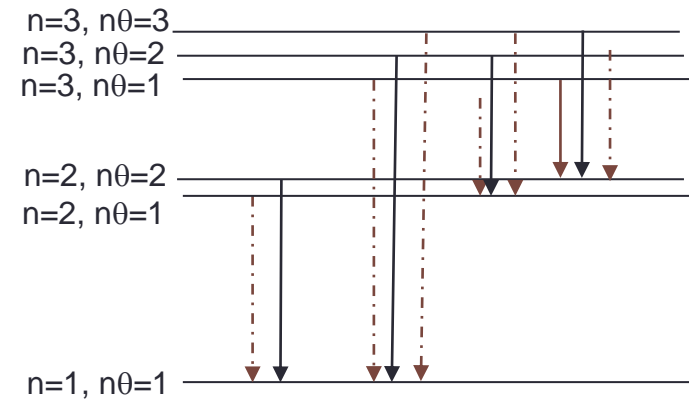
$$n_{\theta_i} - n_{\theta_f} = \pm 1$$



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

$\alpha$  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).

## Críticas à velha Mecânica Quântica

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

# Princípio de Correspondência

Um postulado auxiliar proposto por Bohr em 1923, pode auxiliar na justificativa das regras de seleção:

1) Para grandes números quânticos, os cálculos quânticos e os clássicos devem levar aos mesmos resultados

2) Uma regra de seleção é válida para todos os números quânticos possíveis. Portanto, todas as regras de seleção que são necessárias para obter a correspondência exigida no limite clássico ( $n$  grande) também se aplica no limite quântico

A partir de espectro vibracionais de moléculas  $n_i - n_f = \pm 1$

pode-se dizer que os estados de energia vibracional para este sistema de moléculas são exatamente os mesmos de um oscilador harmônico simples, pois a força que leva a separação de equilíbrio de dois átomos tem a mesma forma de uma força de restauração harmônica

# Crítica da Teoria de Bohr e da “velha” Mecânica quântica

Vimos que os fenômenos:

- 1) Radiação de corpo negro
- 2) Efeito fotoelétrico
- 3) Efeito Compton
- 4) Espectro ótico do hidrogênio
- 5) Espectros de raios X de muitos elementos

O SUCESSO da teoria de Bohr:

- 1) várias linhas espectrais desconhecidas foram previstas e mais tarde observadas
- 2) o raio da primeira órbita de Bohr do hidrogênio (0,053nm) era compatível com o diâmetro conhecido da molécula do hidrogênio
- 3) os comprimentos de onda dos espectros característicos dos raios X puderam ser calculados

Puderam ser explicados pelas hipóteses de quantização

Soma de ideias clássicas e quânticas – conhecidas como “VELHA” MECÂNICA QUÂNTICA

O FRACASSO da teoria de Bohr:

- 1) Não era possível calcular as probabilidades das transições do espectro de H
- 2) A teoria não podia ser aplicada a sistema com mais de um elétron
- 3) Apresentava falha conceituais das validades das leis de Coulomb, de radiação e de Newton
- 4) Apenas certos momentos angulares poderiam ser permitidos

# Hipóteses de De Broglie

- A hipótese de De Broglie em sua tese de doutorado de 1924, era que o comportamento dual (onda-partícula) da radiação eletromagnética poderia ser aplicado a matéria
- Vimos que podemos associar a um fóton uma frequência de uma onda luminosa que governa seu movimento  $E = h\nu$
- E um momento do fóton é relacionado ao comprimento de onda

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

- Então segundo De Broglie se ondas de luz tem propriedades de partículas, partículas devem ter propriedades de onda. E propôs que ambas as relações cima são validas também para partículas.
- Deste modo, o comprimento de onda (não relativístico) associado a partícula de massa  $m$  e velocidade  $v$  é:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$