

Universidade de São Paulo Instituto de Física

FÍSICA MODERNA I

AULA 11

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

1o. Semestre de 2015

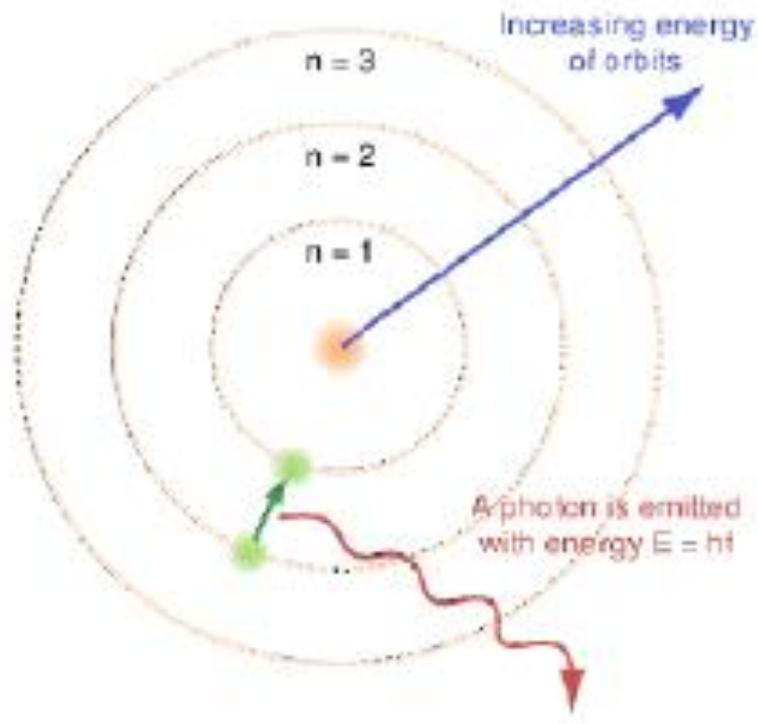
Monitor: Gabriel M. de Souza Santos

Página do curso:

<http://disciplinas.stoa.usp.br/course/view.php?id=5215>

10/04/2015

O Modelo de Bohr



- Orbita circular
- $L = n\hbar$
- Energia total constante
- $$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$
- Energia é quantizada

E a energia do elétron em uma destas órbitas é dada pela soma da energia cinética e potencial:

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

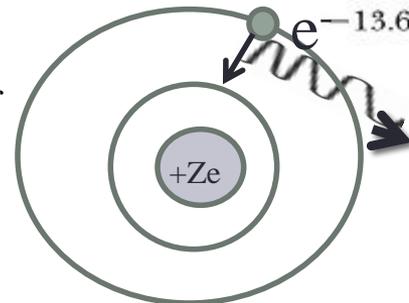
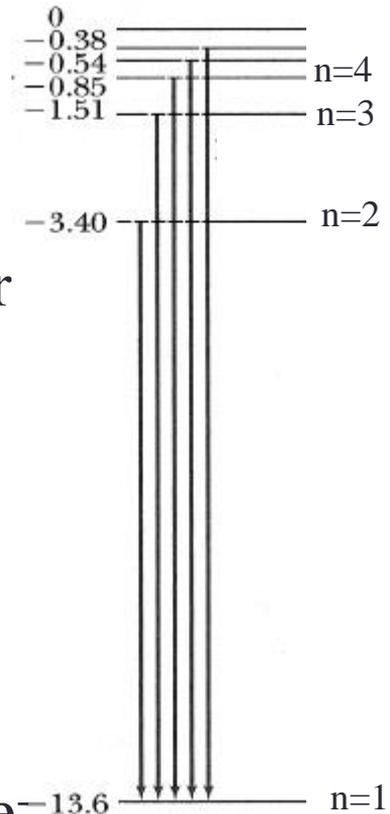
$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2 e^4 m_e}{\hbar^2 n^2} = -\frac{E_0}{n^2} \quad E_0 = -13,6\text{eV para o H}$$

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:

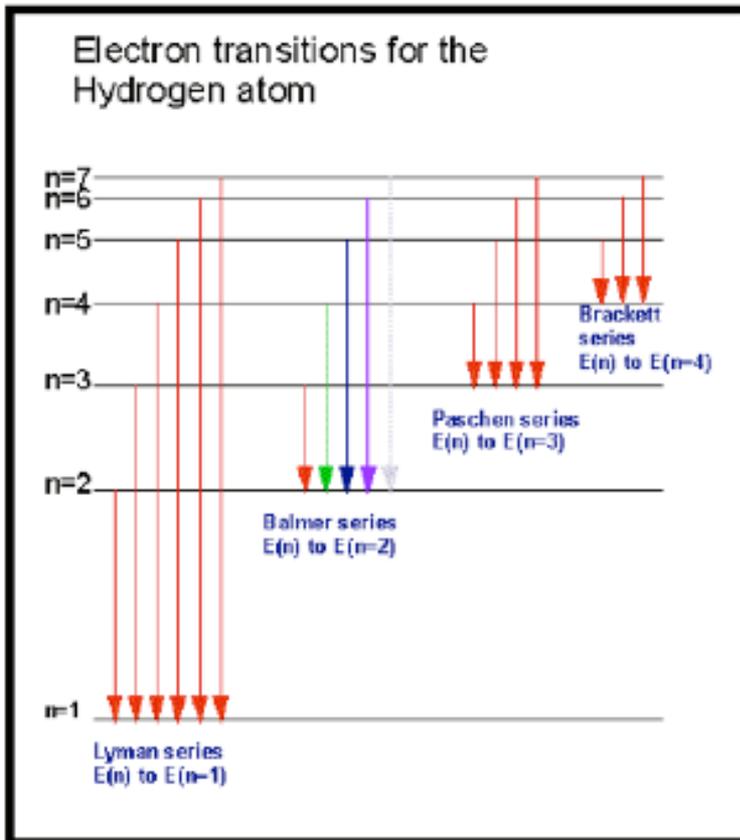
$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$

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



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 possam ter comprimento de onda bem definidos quando emitidos

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

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.



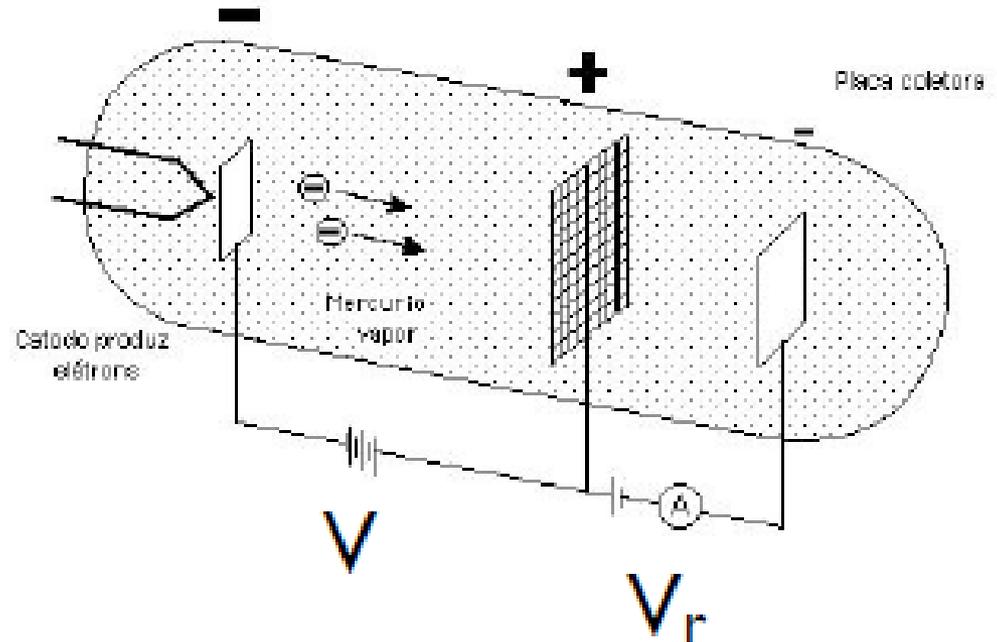
- Portanto cada átomo pode ter certos estados de energia, separados de forma discreta



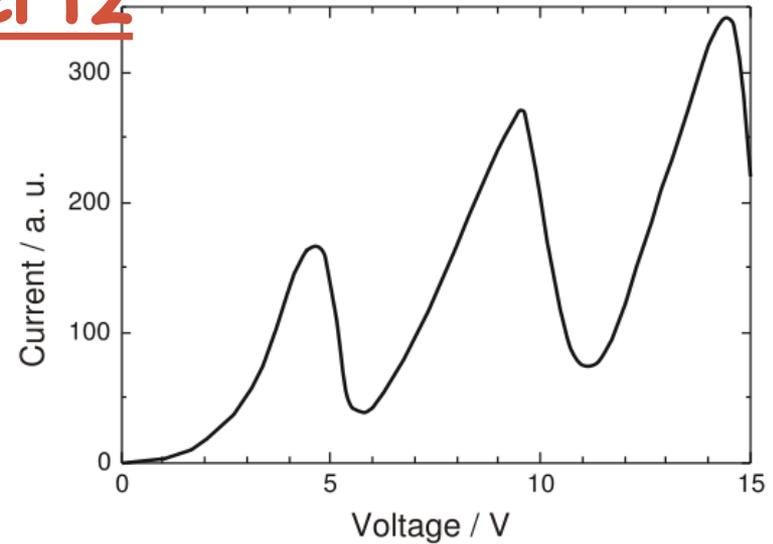
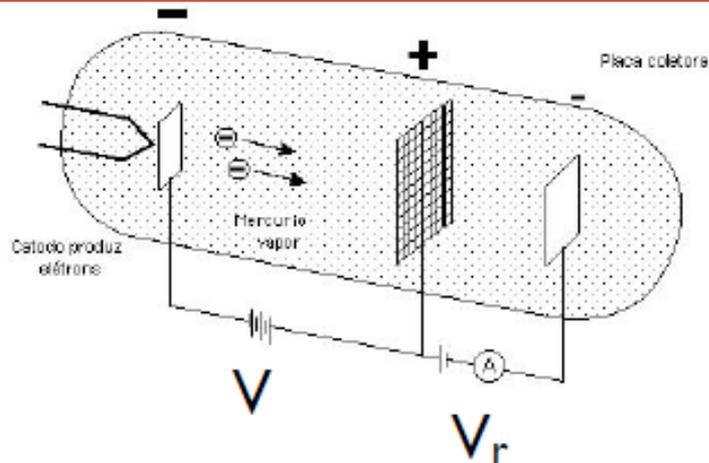
- Franck e Hertz em 1914 realizaram um experimento que confirmou a hipótese de Bohr que os estados de energia interna de um átomo são quantizados.

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 .

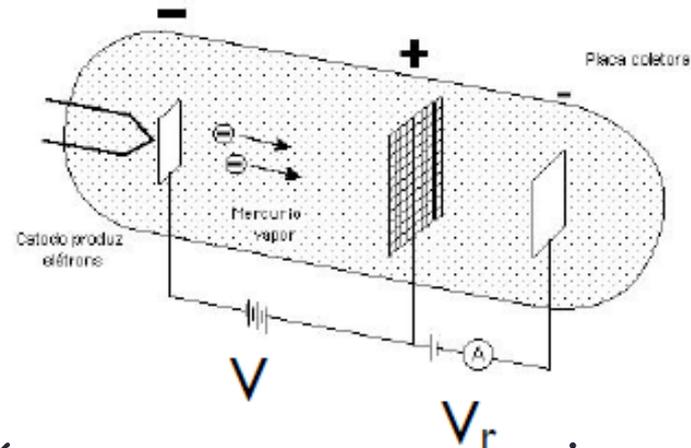
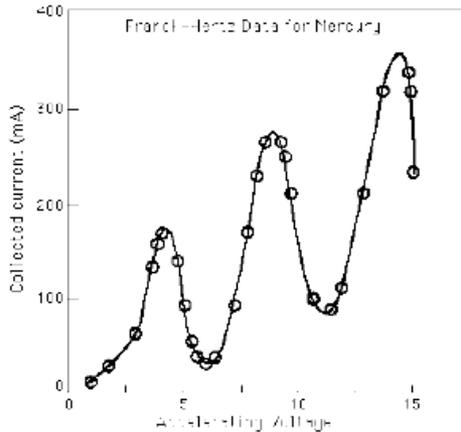


Experimento de Franck - Hertz



- 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



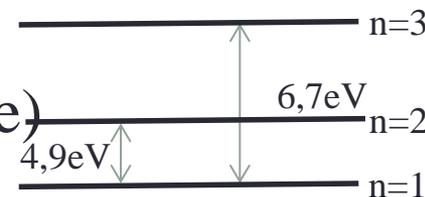
- Uma parcela significativa dos elétrons com esta energia excita os átomos de Hg e ao fazê-lo perdem sua energia cinética
- Se V for apenas ligeiramente superior a $4,9V$ o processo de excitação deve ocorrer exatamente em frente a grade.
- Após este processo os elétrons não conseguem ganhar energia cinética 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 (mas antes de descrevermos as regras de quantização de Wilson e Sommerfeld) **vamos trabalhar com as ondas de de Broglie.**

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 d emassa m e velocidade v é:

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

Exemplo:

Corpos macroscópicos \Rightarrow massa \Rightarrow momento $\Rightarrow \lambda$ pequeno

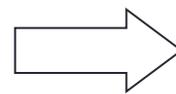
Objeto de massa de 1 kg com $v=10$ m/s
 $\Rightarrow \lambda = h/mv = 6,6 \times 10^{-34}$ J.s/10 kg.m/s
 $\Rightarrow \lambda = 6,6 \times 10^{-35}$ m = $6,6 \times 10^{-20}$ fm.

É impossível
de ser
observado

Elétron Qual é o comprimento de onda associado, se este possui energia cinética de 100 eV:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2 E}} = \frac{1,24keVnm}{\sqrt{2.5.10^5.100(eV)^2}} = 0,12nm = 1.2\text{\AA}$$

Comprimento de onda é pequeno, da mesma ordem de grandeza que o tamanho de um átomo e que o espaçamento dos planos atômicos de um cristal



Propriedades ondulatórias dos e^- podem ser observadas semelhantemente ao efeitos de **difração e interferência parecido como os raios-X**

Difração de RX

Na descoberta do RX Roentgen verificou que os raios X (recém-descobertos):

- Não eram afetados pela presença do campo magnético
- E não conseguiu observar os efeitos de refração e interferência normalmente associados as ondas.
- O pequeno alargamento sofrido por um feixe de raios X ao passar por uma fenda de alguns milésimos de milímetros de largura indicava que

$$\lambda \sim 10^{-10} m = 0,1nm$$

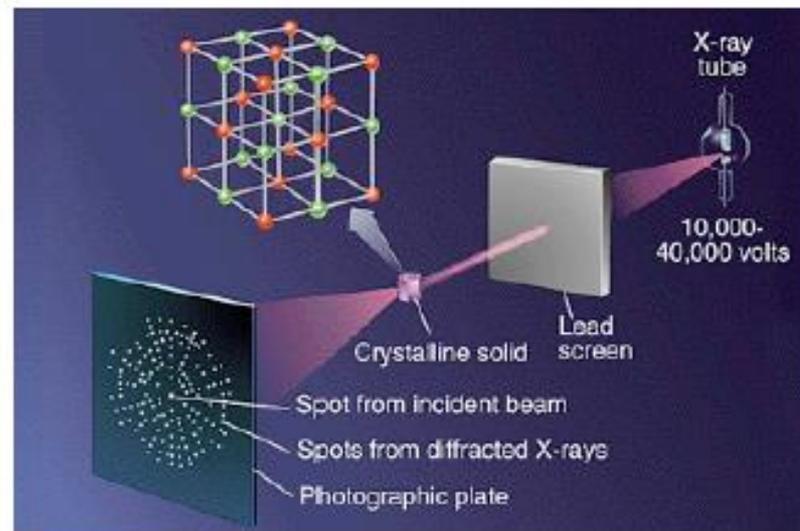
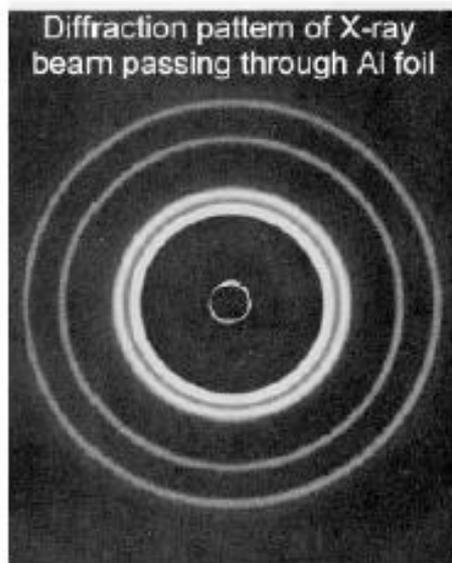
- Laue em 1912 sugeriu que como λ eram da mesma ordem o espaçamento dos átomos em um cristal, estes átomos poderiam então se comportar como uma rede de difração tridimensional para os raios X .

Para ocorrer o fenômeno da difração é preciso que a dimensão do “obstáculo óptico” (abertura da fenda, espaçamento em uma rede de difração, etc.) seja da ordem de grandeza do comprimento de onda que se deseja estudar

Difração de RX

- Bragg em 1912 estudou a difração de raios X em várias famílias de planos paralelos de átomos
- As ondas difratadas com o mesmo ângulo por átomos situados em planos diferentes estarão em fase (interferência construtiva) se a diferença entre os dois percursos foi igual ao um número inteiro de comprimento de onda

$$2d\sin\theta = n\lambda$$



Difração de elétrons

Vimos anteriormente que :

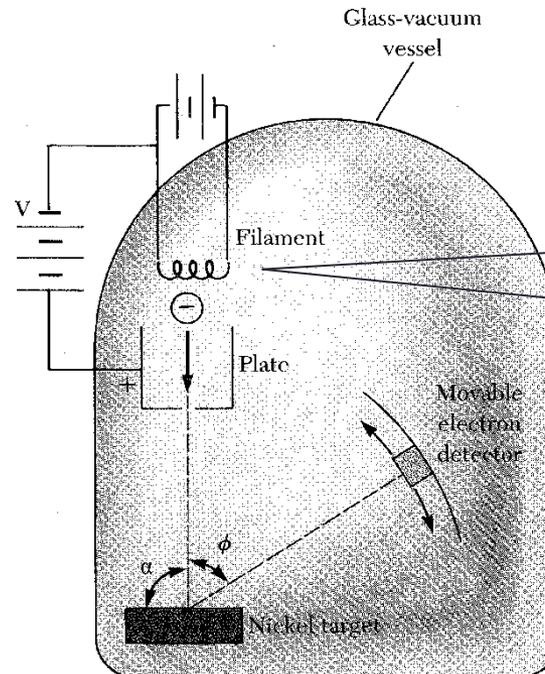
Elétron para este caso podemos associar um comprimento de onda (por exemplo para energia cinética de 100 eV) – De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2E}} = \frac{1,24keVnm}{\sqrt{2.5 \cdot 10^5 \cdot 100(eV)^2}} = 1,2 \times 10^{-10} m$$

Testes experimentais da hipótese de de Broglie

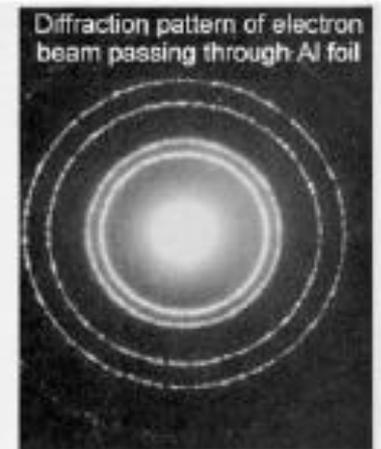
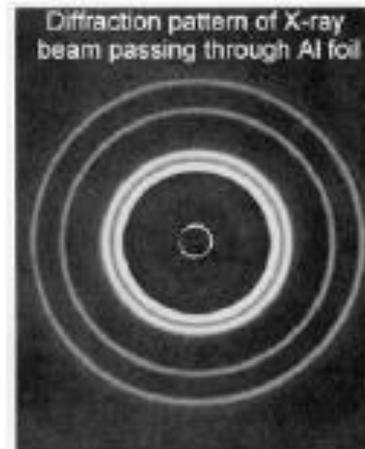
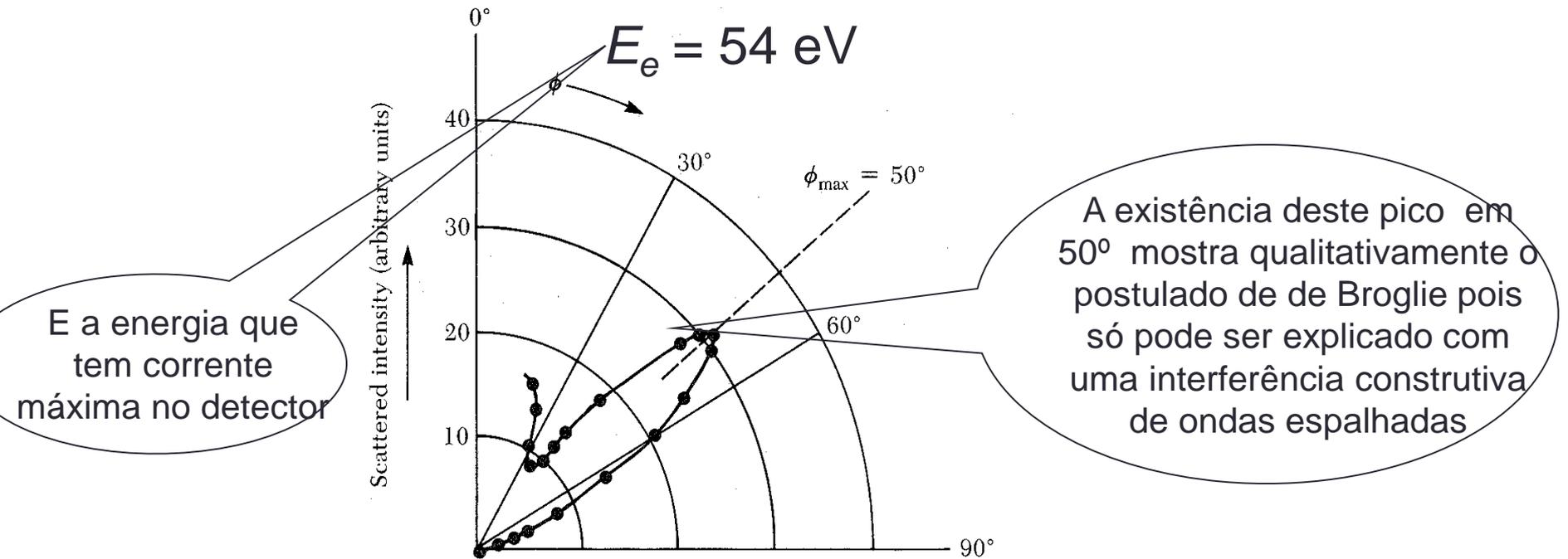
1927 Davisson e Germer (USA) e G. Thomson (Escócia):

- Estudaram a quantidade de elétrons que eram espalhados em uma superfície de Ni em função do ângulo de espalhamento

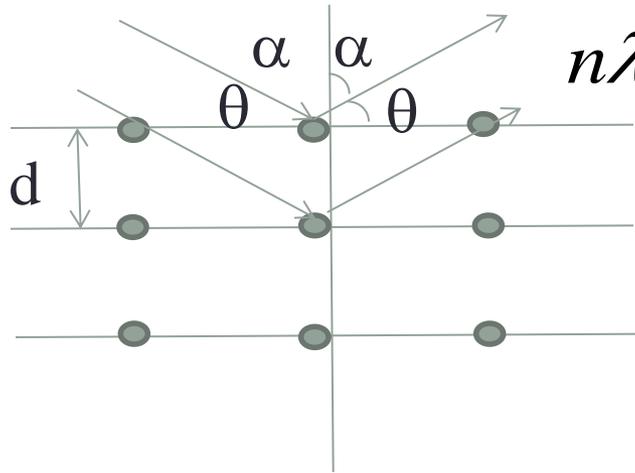


Potencial faz com que os e⁻ sejam emitidos com E (eV)

Difração de elétrons



Difração de elétrons

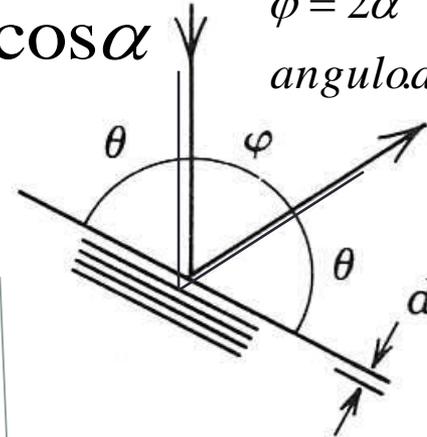


$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta = 2d \operatorname{cos}\alpha$$

Máximo \Rightarrow

$$\varphi = 2\alpha$$

angulo de espalhamento



d é a distância entre os planos de Bragg esta relacionada a distância interatômica D através da relação: $d = D \operatorname{sen}\alpha$

$$n\lambda = 2D \operatorname{sen}\alpha \operatorname{cos}\alpha$$

$$n\lambda = D \operatorname{sen}2\alpha = D \operatorname{sen}\varphi$$

Medidas de difração de RX revelaram que $D=0,215\text{nm}$ para o Ni.

O comprimento de onda então calculado para $n=1$

$$\lambda = 0,215 \operatorname{sen}50 = 0,165\text{nm}$$

Ou usando a distância Interplanar:

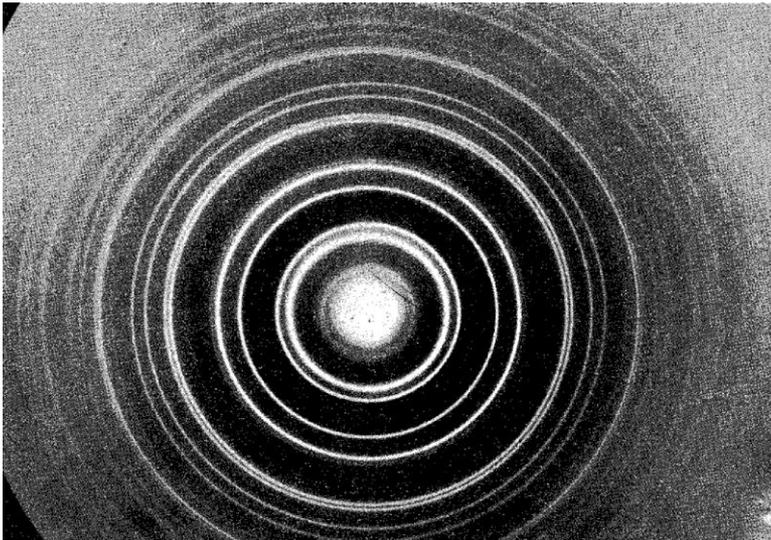
Medidas com raios-X $\Rightarrow d = 0,091 \text{ nm}$

Máximo em $\varphi = 50^\circ \Rightarrow \lambda = 2d \cos \varphi / 2 = 2 \times 0,091 \times 0,906 = 0,165 \text{ nm}$

Calculado por De Broglie para elétrons de 54eV e':

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2 E}} = \frac{1,24 \text{ keV nm}}{\sqrt{2.5.10^5.54(eV)^2}} \approx 0,168 \text{ nm}$$

G.P. Thomson Nobel em 1937 Difração de feixe de elétrons



Semelhantes experimentos com feixes de prótons, nêutrons e mesmo átomos apresentam o mesmo fenômeno de difração mostrando que as relações de De Broglie são universais.

O pai G. Thomson ganhou o Nobel por ter descoberto e' e ter caracterizando-o como partícula. E o filho ganhou o Nobel por mostrar que o e' é uma onda

Caso relativístico

- Para se determinar uma expressão equivalente que se aplique tanto as partículas relativísticas como não-relativísticas:

Energia de repouso da partícula

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2 \quad mc^2 = E_0$$

Energia total

$$E = E_0 + E_K$$

$$(E_0 + E_K)^2 = (pc)^2 + (E_0)^2$$

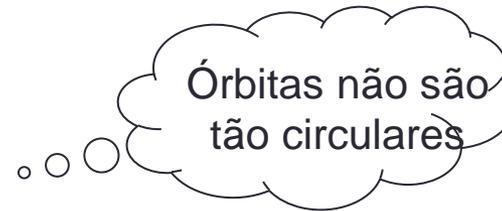
$$p = \frac{(2E_0E_K + E_K^2)^{1/2}}{c}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{(2E_0E_K + E_K^2)^{1/2}}$$

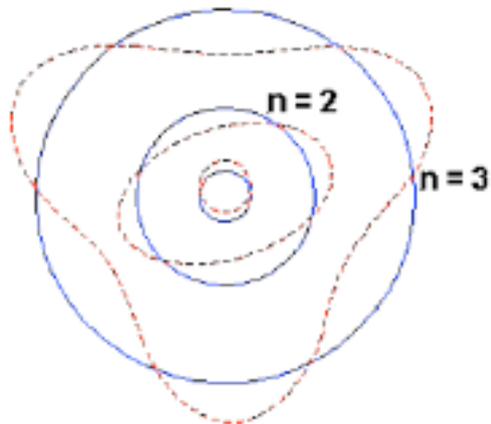
Aplicável a qualquer partícula com qualquer energia

Quantização de Bohr

- Agora que temos a visão ondulatória do elétron podemos 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

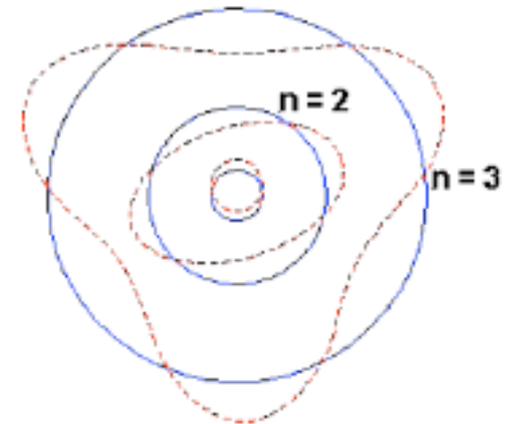
$$L = mvr = n\hbar \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

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

Momento do elétron em uma órbita possível de raio r ,

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

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

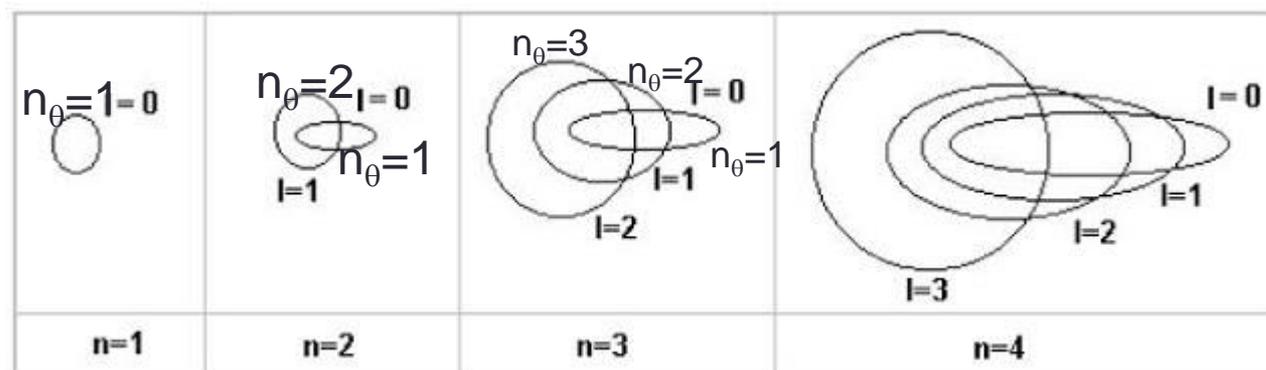


As órbitas possíveis são aquelas nas quais as circunferências podem conter exatamente um número inteiro de comprimentos de onda de de Broglie

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

$$E = E_1$$

$$E = E_2$$

$$E = E_3$$

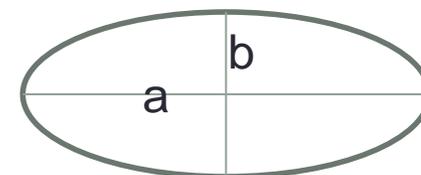
$$E = E_4$$

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

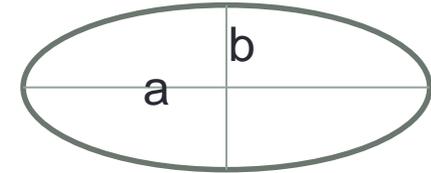
Órbitas elípticas de Sommerfeld

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:

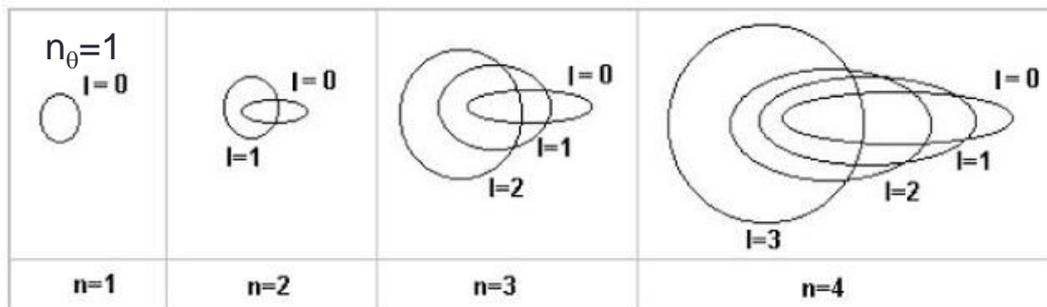
$$n \equiv n_\theta + n_r$$

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

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

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

As energias são degeneradas

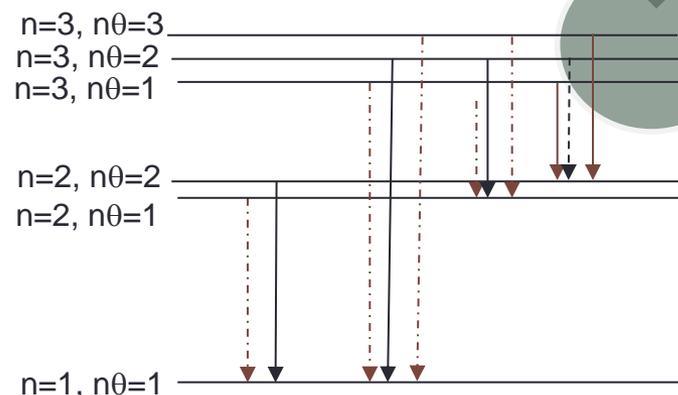


$$E = E_1$$

$$E = E_2$$

$$E = E_3$$

$$E = E_4$$



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

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

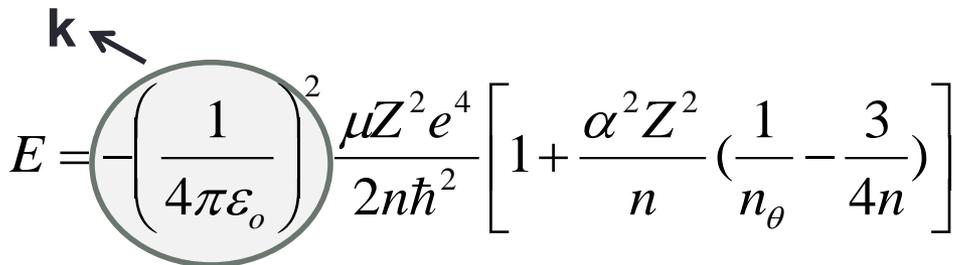
$$r_1 = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar^2}{mke^2}$$

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

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

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”

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

