

CAPÍTULO 2

TEORIA ATÔMICA

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 2.1 Uma breve introdução | 9 |
| 2.1.1 Composição do átomo amplamente considerada | 10 |
| 2.1.2 Modelos atômicos | 11 |
| 2.2 Teoria atômica de Dalton (1803)..... | 12 |
| 2.3 Teoria atômica de Thomson | 12 |
| 2.3.1 A natureza elétrica da matéria | 13 |
| 2.3.2 Experiências em tubos de Crookes: os primeiros experimentos..... | 14 |
| 2.3.3 O modelo eletrônico de J. J. Thomson..... | 15 |
| 2.4 Teoria atômica de Rutherford | 18 |
| 2.4.1 Röntgen e os raios X..... | 18 |
| 2.4.2 A radioatividade..... | 18 |
| 2.4.3 A contribuição de Millikan..... | 20 |
| 2.4.4 Experiência e modelo de Rutherford..... | 21 |
| 2.5 Teoria atômica de Bohr: origens da teoria quântica..... | 23 |
| 2.5.1 O dilema do átomo estável..... | 23 |
| 2.5.2 A teoria clássica da radiação | 24 |
| 2.5.3 A espectroscopia atômica | 27 |
| 2.5.4 A natureza da luz e a física quântica | 30 |
| 2.5.5 O efeito fotoelétrico | 31 |
| 2.5.6 O espalhamento Compton | 33 |
| 2.5.7 O modelo de Bohr do átomo de hidrogênio (1913)..... | 33 |
| 2.5.7.1 Energia em uma órbita circular | 34 |
| 2.5.7.2 Os postulados de Bohr..... | 35 |
| 2.5.7.2.1 Resumo do Modelo de Bohr..... | 37 |
| 2.5.7.3 Níveis de energia | 39 |
| 2.5.8 Limitações do modelo de Bohr..... | 41 |
| 2.6 A mecânica quântica..... | 41 |
| 2.6.1 Insucesso da mecânica clássica | 41 |

| | |
|--|----|
| 2.6.2 Dualidade onda-partícula e o comprimento de onda de de Broglie | 42 |
| 2.6.3 Ondas, pacotes de onda e partículas..... | 45 |
| 2.6.3.1 Localização de uma onda no espaço..... | 46 |
| 2.6.3.2 Localizando uma onda no tempo | 47 |
| 2.6.4 O princípio da incerteza de Heisenberg | 48 |
| 2.6.4.1 A relação de incerteza de Heisenberg | 48 |
| 2.6.4.2 A relação de incerteza energia-tempo | 50 |
| 2.6.5 A função de onda | 50 |
| 2.6.5.1 A equação de Schrödinger..... | 52 |
| 2.6.6 A estrutura atômica do modelo atual..... | 53 |
| 2.6.7 Os níveis eletrônicos de energia | 56 |
| 2.6.8 Configuração eletrônica | 57 |
| 2.7 Referências bibliográficas do capítulo..... | 60 |

2 TEORIA ATÔMICA

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo, o aluno será capaz de:

- descrever os modelos atômicos de Dalton, J. J. Thomson, E. Rutherford, Bohr e o modelo do átomo da Mecânica Quântica;
- conhecer os eventos científicos que contribuíram para o desenvolvimento dos modelos atômicos;
- detalhar a constituição moderna da matéria;
- definir os princípios da mecânica quântica que deram origem ao modelo atual do átomo;
- identificar as propriedades dos números quânticos;
- escrever a configuração eletrônica dos elementos.

2.1 Uma breve introdução

Como foi discutido no capítulo anterior, a disciplina de Química Geral e Tecnológica é importante para as engenharias porque inevitavelmente ao longo da vida do engenheiro, este encontrará problemas práticos relacionados com os diversos aspectos dos materiais, sejam estes sólidos, líquidos ou gasosos. Por outro lado, tudo o que conhecemos seja um livro, um pedaço de pizza, o ar, a água, as montanhas, etc., é composto de matéria*. Assim, temos uma experiência sensorial direta dos três estados da matéria. Mas, qual a essência do universo? Qual a unidade mínima da matéria? O átomo está composto apenas de elétrons, prótons e geralmente nêutrons?

(SUPERINTERESSANTE, jul./1999) Atualmente um grupo de físicos afirma estar prestes a provar uma teoria que vai mudar nossa visão do mundo. Para eles, o universo é orquestrado por cordas minúsculas. São elas que arranjam elétrons, prótons, nêutrons e quarks numa melodia harmoniosa. Até uma década atrás, acreditava-se que as partículas elementares eram prótons, nêutrons, positron, neutrino, mas em 1964, o físico americano Murray Gell-Mann vencedor do Nobel de Física de 1969, propôs a idéia de que as partículas prótons e nêutrons são formados, cada partícula, por três outras subpartículas chamadas quarks, as quais são 10000 vezes menores que as partículas nucleares.

Em 1970 o japonês Yoichiro Nambu, o alemão Holger Nielsen e o americano Leonard Susskind anunciaram que ainda não se havia chegado à essência da matéria. Segundo eles tudo que existe - elétrons e quarks - é formado por cordas infinitamente pequenas, em constante vibração. Tão minúsculas que, se um elétron tivesse o tamanho de Júpiter uma corda seria 10000 vezes

* Existem outras formas de matéria das quais não temos uma experiência direta, como o plasma (gás no qual os átomos estão ionizados formando uma mistura elétrica e neutra), a anti-matéria e a matéria super densa.

menor que 1 milímetro. Tudo ainda é hipotético e terá que ser provado para gerar a teoria das supercordas. Como a idéia de cordas vibrantes muda a compreensão do universo? É que segundo a teoria, a gente pára de vez de imaginar o mundo composto de diversas partículas. Elétrons, prótons, nêutrons e quarks seriam apenas feições de uma mesma corda. O jeito como essa corda vibra é que muda. Ou seja, não importa qual seja a nota na música universal, por trás dela sempre haverá uma corda vibrando.

Se confirmada, esta hipótese deve provocar tal transformação do conhecimento humano, tão dramática quanto a provocada pela Teoria da Relatividade de Einstein, em 1906 e a Teoria Quântica de Planck em 1900. Provavelmente as supercordas constituiriam a teoria unificadora sonhada por Einstein para explicar como todas as forças do Universo funcionam, interligadas.

2.1.1 Composição do átomo amplamente considerada

O átomo é composto por elétrons, prótons e geralmente nêutrons que são assim definidos:

- elétron: partícula negativamente carregada que se move descrevendo uma trajetória ao redor do núcleo de um átomo. Os elétrons estão dispostos em camadas. Cada camada contém elétrons que orbitam a uma mesma distância média do núcleo. Eles compensam um igual número de prótons, que têm carga positiva, o que possibilita que o átomo todo seja eletricamente neutro. Se um átomo ganha ou perde elétrons, o equilíbrio se desfaz, e ele torna-se um átomo carregado, ou íon;
- próton: partícula subatômica que se encontra no núcleo e tem uma carga elétrica unitária positiva;
- nêutron: partícula relativamente estável, influencia na radioatividade e em outras formas das reações nucleares, porém tem pouca influência nas propriedades físicas e químicas.

Na tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades das partículas subatômicas.

| Partícula | Símbolo | Carga (C) | Massa relativa | Massa (kg) |
|-----------|------------|---------------------------|------------------|-------------------------|
| elétron | e^- | $-1,6022 \times 10^{-19}$ | $\frac{1}{1836}$ | $9,106 \times 10^{-31}$ |
| próton | p ou H^+ | $+1,6022 \times 10^{-19}$ | 1 | $1,67 \times 10^{-27}$ |
| nêutron | N | 0 | 1 | $1,67 \times 10^{-27}$ |

Tabela 2.1 - Propriedades das partículas subatômicas.

Um átomo individual é especificado por dois números:

- número atômico (Z): número de prótons no núcleo. Um átomo eletricamente neutro ou estável, tem número de elétrons igual ao de prótons, ou seja, $Z = p = e^-$;
- número de massa atômica (A): número total de núcleons (partículas do núcleo: prótons e nêutrons), ou seja, $A = p + n$.

Para identificar um átomo utiliza-se a seguinte notação:



sendo que X indica o símbolo do elemento.

Exemplo:



refere-se a um átomo do elemento X com um número atômico 8 e um número de massa 16.

Embora o número de prótons seja o mesmo para todos os átomos de um dado elemento, o número de nêutrons pode variar, variando também a massa atômica, dando origem aos isótopos de um elemento. Em outras palavras, isótopos são átomos de um dado elemento que têm diferentes números de massa por terem diferentes números de nêutrons em seu núcleo. Na fig. 2.1 são apresentados exemplos de alguns isótopos

| <i>Átomos</i> | <i>Prótons</i> | <i>Nêutrons</i> | <i>Elétrons</i> |
|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| ${}^1_1 H$ | 1 | 0 | 1 |
| ${}^2_1 H$ | 1 | 1 | 1 |
| ${}^3_1 H$ | 1 | 2 | 1 |
| ${}^{16}_8 O$ | 8 | 8 | 8 |
| ${}^{17}_8 O$ | 8 | 9 | 8 |
| ${}^{18}_8 O$ | 8 | 10 | 8 |
| ${}^{234}_{92} U$ | 92 | 142 | 92 |
| ${}^{235}_{92} U$ | 92 | 143 | 92 |
| ${}^{238}_{92} U$ | 92 | 146 | 92 |

Figura 2.1 - Exemplos de isótopos.

Exemplo 2.1: O nitrogênio na natureza está formado por dois isótopos cujas massas são: ${}^{15}N = 15,0001$ e ${}^{14}N = 14,00307$. Calcular a massa atômica do nitrogênio sabendo que as riquezas respectivas dos isótopos são 0,37% e 99,63%.

2.1.2 Modelos atômicos

É interessante comparar o desenvolvimento lógico das teorias sobre a estrutura do átomo com a seqüência dos experimentos mais significativos realizados no campo da física, que contribuíram de maneira determinante na definição das principais características da estrutura atômica. As três principais etapas desta evolução foram:

- a descoberta da natureza da matéria e do elétron;

- a constatação de que o átomo consiste num pequeno núcleo rodeado de elétrons;
- o desenvolvimento das equações da mecânica quântica que explicam o comportamento dos elétrons e dos átomos.

2.2 Teoria atômica de Dalton (1803)

Desde a mais remota antiguidade, o homem já se preocupava em entender o comportamento da matéria que constitui os corpos por meio de especulações filosóficas. Dentre os filósofos gregos, Aristóteles acreditava que a matéria poderia ser dividida indefinidamente, Leucipo (440 a.C.) foi o primeiro a propor que a matéria era formada por partículas indivisíveis que seu discípulo Demócrito (460 a 370 a.C.) chamou de átomos. Passaram-se 17 séculos para que alguma contribuição significativa fosse acrescentada à teoria atômica. Por volta de 1803, o químico e físico inglês John Dalton formulou sua teoria atômica, sendo a primeira tentativa de relacionar mudanças químicas a eventos que ocorrem a nível de átomos individuais. A teoria de Dalton esta fundamentada em cinco postulados que são apresentados a seguir (entre parênteses comentários sobre a validade de cada um deles):

- toda a matéria é composta de átomos;
- átomos são permanentes e indivisíveis e não podem ser criados nem destruídos (considerando a conservação da massa nas reações químicas e a lei das proporções definidas, este postulado está certo mas o átomo não é indivisível, é composto por partes ainda menores que ele);
- os átomos de um elemento são idênticos, mas são diferentes dos átomos de outro elemento (mas e os isótopos que são átomos de um elemento que diferem em massa atômica?);
- transformações químicas consistem de combinações, separação ou rearranjo de átomos (certo mas não deixa clara a diferença entre átomos e moléculas);
- compostos químicos são formados de átomos de dois ou mais elementos em uma razão fixa (lei da composição definida).

Com base nesses postulados podemos imaginar o modelo do átomo de Dalton como uma estrutura esférica, maciça, indivisível, indestrutível e homogênea cuja massa e volume variam de um elemento para outro. Embora tenham sido comprovadas falhas nesta teoria, algumas dessas idéias ainda hoje são aceitas, mas o principal mérito da mesma foi o estímulo para a pesquisa sistemática sobre a natureza do átomo.

Em 1811, o italiano Amedeo Carlos Avogadro completou a teoria de Dalton introduzindo o conceito de molécula.

2.3 Teoria atômica de Thomson

A idéia do átomo indivisível de Dalton reinou por 93 anos (1804 a 1897). Entretanto, sabe-se que toda descoberta científica resulta da conjunção de uma série de eventos sucessivos que permitem finalmente o estabelecimento da mesma. Assim, a teoria de Thomson é consequência da descoberta da natureza elétrica da matéria, e das experiências com tubos de Crookes, uma vez que os físicos adotaram o modelo atômico com o qual os químicos trabalhavam. Na fig. 2.2 é apresentado um quadro cronológico que mostra os avanços das descobertas no

domínio da química e da física que levaram ao desenvolvimento de um modelo atômico unificado.

| Químico | Antes de: | Eletricidade |
|--|--|--|
| Alquimia | | Eletricidade animal Reconhece-se que os corpos podem-se carregar eletricamente |
| Lei de Boyle | 1700 | Descoberta do capacitor |
| Cavendish descobre o hidrogênio Rutherford descobre o nitrogênio | 1750 | Experimento de Galvani |
| Priestley descobre o oxigênio Lei de Lavoisier Lei de Charles / Gay-Lussac | 1800 | Lei de Coulomb Pilha de Volta |
| Leis ponderais Teoria atômica de Dalton Volumes de combinação Hipótese de Avogadro Símbolos químicos modernos Desenvolvimento da síntese orgânica | 1850 | Eletrólise da água Descoberta do sódio e do potássio Lei de Ampère Lei de Ohm Primeira lei de Faraday |
| Conceito de valência Massas atômicas de Cannizzaro Química orgânica estrutural Teoria cinética dos gases Tabela periódica Fórmulas espaciais e estereoquímica Química de coordenação | 1900 Modelos atômicos com estrutura eletrônica | Tubos de descarga Leis de Maxwell Geração comercial de energia elétrica Teoria da dissociação Lâmpada de Edison Raios X Descoberta do <i>ELÉTRON</i> |

Figura 2.2 - Quadro cronológico comparativo entre os avanços da Química e da Eletricidade.

2.3.1 A natureza elétrica da matéria

Os elétrons (partículas subatômicas com carga elétrica negativa) foram descobertos por cientistas que estavam mais interessados em eletricidade do que em química. Entretanto, sabe-se atualmente que realmente existe uma íntima relação entre matéria e eletricidade.

Os primeiros indícios importantes relativos à natureza elétrica dos átomos foram obtidos em 1834, como resultado das experiências sobre eletrólise do físico químico inglês Michel Faraday.

Vejamos as leis de Faraday, que relacionam matéria e eletricidade:

- I Lei de Faraday: "Quando a corrente elétrica passa através de um sal fundido ou em solução com o objeto de decompor o sal nos seus elementos, a ação química da eletricidade é proporcional à quantidade absoluta de eletricidade que passa".

Exemplo: O fluxo contínuo de corrente através do NaCl fundido produz o dobro de Na(s) e Cl(g) em 10min do que 5min.

- II Lei de Faraday: "Se um número definido de átomos se combina com uma quantidade definida de eletricidade, parece razoável supor que a própria eletricidade seja composta de partículas".

Exemplo: A massa do produto é proporcional à massa atômica do elemento dividido por um número inteiro.

2.3.2 Experiências em tubos de Crookes: os primeiros experimentos

A natureza elétrica da matéria foi esclarecida notavelmente com as informações de W. Crookes obtidas das ao realizar seus experimentos com tubos de descarga de gás ou tubos de Crookes (1850). Quando os eletrodos de um tubo de Crookes, como aquele mostrado na fig. 2.3, são ligados a uma fonte de alta tensão, digamos 20000V, e o tubo é evacuado gradativamente por uma bomba conectada a ele por um pequeno tubo lateral, uma série de fenômenos pode ser observada. A pressões próximas à atmosférica, nada parece acontecer dentro do tubo. Com a saída do gás, o gás residual no interior do tubo começa a emitir uma leve incandescência cuja cor depende da identidade do gás no tubo. Posteriormente, com a maior diminuição da pressão no tubo, o interior incandescente desaparece gradualmente e o vidro na extremidade do tubo com o eletrodo de carga positiva (o ânodo) começa a emitir uma incandescência esverdeada. Colocando-se uma amostra de sulfeto de zinco (este material tem a propriedade de transformar energia cinética em luz visível) no interior do tubo descrito, o lado da amostra de sulfeto voltado para o cátodo (eletrodo de carga negativa) emite uma incandescência composta de minúsculos flashes de luz brilhante e uma sombra da amostra pode ser vista no ânodo. Por estas experiências ficava evidente que:

- a baixas pressões, algo sai do cátodo e vai até o ânodo, o que inicialmente foi considerado como sendo raios (raios catódicos);
- um raio catódico é composto por um fluxo de minúsculas partículas individuais que, ao colidirem com o sulfeto de zinco, emitem um flash de luz;
- tais partículas viajam em linha reta, caso contrário, a sombra no ânodo não seria definida;
- a incandescência no interior do tubo a pressões intermediárias resulta das colisões dessas partículas em movimento com moléculas do gás;

Naquela época, a interpretação para tais fenômenos foi que os raios catódicos viajavam no espaço entre os eletrodos com energia adquirida devido à alta voltagem. Se a pressão fosse diminuída poucas moléculas de gás residual permaneciam no tubo de forma que os raios "catódicos" ganhavam bastante energia antes de colidir com as moléculas. Quando a colisão acontecia, as moléculas perdiam carga negativa e se ionizavam resultando partículas de carga positiva. Acreditava-se então que as moléculas ionizadas atraíam os raios negativos e nesse processo de recombinação energia era emitida na forma de luz.

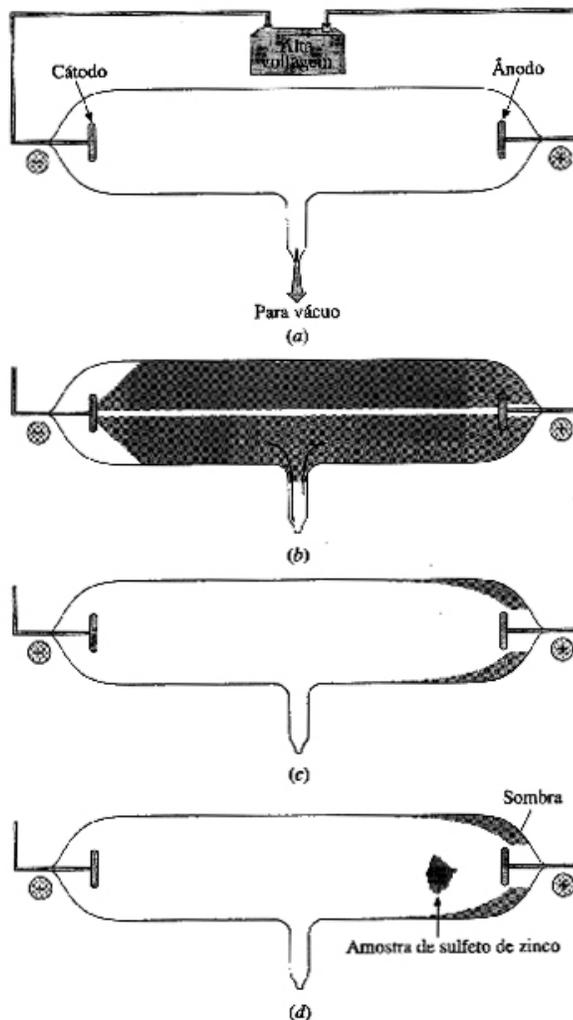


Figura 2.3 - Um tubo Crookes. O cátodo é o eletrodo carregado negativamente por uma fonte de alta voltagem, e o ânodo, o eletrodo carregado positivamente. (a) Antes de ser evacuado. (b) A pressões intermediárias. (c) A baixas pressões. (d) A pressões ainda menores.

As partículas “catódicas” estão presentes em toda a matéria, uma vez que sempre têm as mesmas propriedades, independente do material do cátodo.

Em 1874, G. J. Stoney sugeriu o nome de elétron para a partícula elétrica fundamental.

2.3.3 O modelo eletrônico de J. J. Thomson

J. J. Thomson, em 1897, demonstrou que os raios catódicos ao se chocarem com o eletrodo de um eletrômetro, este acusa uma carga negativa. Demonstrou que tais raios são repelidos pelo eletrodo negativo, sendo desviados sob a ação de um campo elétrico. Considerando que tais resultados são obtidos independentemente do gás ou material do tubo utilizados, Thomson concluiu que, se os raios catódicos comportam-se semelhantemente a um corpo carregado negativamente, eles são cargas de eletricidade negativa transportadas por partículas de matéria e que, tais partículas são encontradas em todos os átomos. Num tubo de raios catódicos como

aquele mostrado na fig. 2.4 Thomson realizou experiências para a caracterização quantitativa dos “raios catódicos”. Como mostrado na fig. 2.4a, um feixe de partículas carregadas são emitidas pelo cátodo, as mesmas são atraídas pelo ânodo que possui um orifício para permitir a passagem de um feixe dessas partículas. Essas partículas continuam seu percurso até colidir com um anteparo de sulfeto de zinco. Quando placas eletricamente carregadas são colocadas por cima e por baixo do feixe, este é desviado conforme a placa (-) repele e a placa (+) o atrai. A magnitude do desvio é proporcional à voltagem das placas. Em outra experiência de Thomson foi comprovado que bobinas magnéticas geram trajetória curva no feixe de partículas (ver fig. 2.4b).

A partir dessas experiências, Thomson buscou determinar a relação carga-massa $\left(\frac{e}{m}\right)$ para as partículas que constituem os raios catódicos. Em seus

experimentos, Thomson dirigiu um feixe monoenergético (de raios X ou de elétrons), através de uma delgada película metálica, a um alvo composto por inúmeros monocristais orientados ao acaso. Desta forma haveria sempre, aleatoriamente, um certo número de cristais orientados a um ângulo apropriado para promover a difração do feixe. Um campo magnético, gerado em ângulo reto ao campo elétrico, faz com que os elétrons sejam defletidos na direção oposta a que é causada pela carga elétrica. Na prática, Thomson aplicou um campo magnético de intensidade conhecida através do tubo e verificou a deflexão do feixe de elétrons. Foi então, aplicada carga às placas até o feixe retornar ao seu ponto original de impacto, a partir da intensidade dos campos. Thomson bombardeou um eletrodo com raios catódicos e mediu a corrente elétrica que passava pelo eletrodo e o aumento da temperatura causada pelo bombardeamento. Com a temperatura e a capacidade calorífica do eletrodo, ele calculou a energia cinética (E_c) das partículas que os raios catódicos transportavam. Seus cálculos:

$$E_c = \frac{Nmv^2}{2}, \quad (2.1)$$

onde N é o número de partículas de massa m e velocidade v que chegam ao eletrodo durante o experimento,

$$Q = Ne \quad (2.2)$$

Q é a carga negativa total no eletrodo e, a carga de cada partícula. Combinando as eq. (2.1) e eq. (2.2):

$$\frac{Q}{E_c} = \frac{2}{v^2} \left(\frac{e}{m}\right). \quad (2.3)$$

Como Q e E_c já tinham sido medidos, faltava medir v para encontrar a relação carga-massa, medindo-se a deflexão provocada por um campo magnético de intensidade B sobre um feixe de raios catódicos. As partículas do feixe sob a ação de um campo magnético* descrevem um movimento circular de raio r, assim se relacionando:

$$v = \frac{erB}{m} \quad (2.4)$$

* A força magnética sobre uma partícula carregada que se desloca num campo magnético é sempre perpendicular ao vetor velocidade da partícula (a partícula descreve uma órbita circular). A força magnética proporciona a força centrípeta necessária para se ter aceleração centrípeta no movimento circular: $F=ma=mv^2/r$, a força que age sobre as partículas tem módulo qvB , pois os vetores v e B são mutuamente perpendiculares, assim $evB=mv^2/r$.

e substituindo na eq. (2.3)

$$\frac{e}{m} = \frac{2E_c}{r^2 B^2 Q}. \quad (2.5)$$

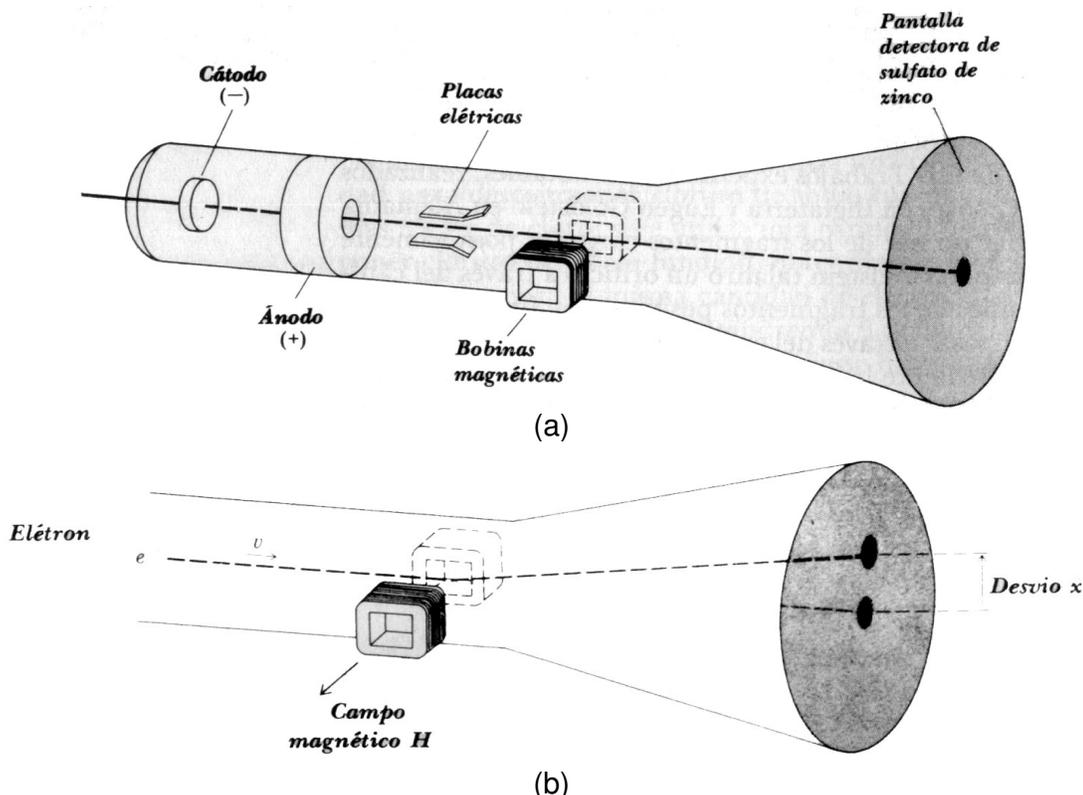


Figura 2.4 - (a) Tubo de raios catódicos para estudar o desvio dos elétrons pelas forças elétricas e magnéticas. (b) Representação esquemática mostrando como um elétron com velocidade v é desviado mediante um campo magnético H .

Assim, Thomson encontrou o valor de $1,2 \times 10^8$ C/g para a relação $\frac{e}{m}$. O valor atual obtido para essa relação utilizando-se aparelhos sofisticados com cinco algarismos significativos é $1,7588 \times 10^8$ C/g. Thomson verificou que tal relação mantinha-se constante para qualquer gás utilizado, o que levou Thomson a concluir que os raios catódicos não são formados por átomos eletricamente carregados, mas sim por fragmentos corpusculares de átomos, os quais foram posteriormente denominados elétrons.

Com a contribuição de Millikan (1908) que será abordada no item 2.4.3, ficou demonstrado incontestavelmente que a matéria é formada por partículas carregadas eletricamente. Thomson, então, sugeriu que o átomo seria uma esfera uniforme, carregada positivamente, com um raio de aproximadamente 10^{-8} cm, na qual os elétrons estariam incrustados, semelhante a um pudim de ameixas, como mostrado na fig. 2.5.

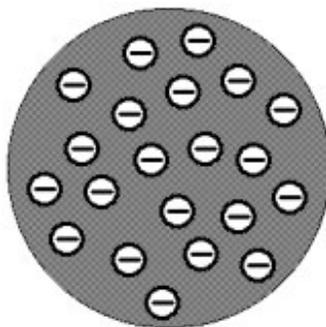


Figura 2.5 - Modelo atômico de Thomson.

Exemplo 2.2: Com base nos trabalhos iniciados por Faraday havia sido possível estudar a relação carga massa do íon H^+ sendo $q^+/m(H^+) = 9,573 \times 10^7 C/kg$.

Se a relação $\frac{q^+}{m_{H^+}} / \frac{e}{m} = 2000$, calcule a massa de um íon H^+ em kg.

Exemplo 2.3: O valor aceito internacionalmente para a carga do elétron é $1,6022 \times 10^{-19} C$. Calcule a) a carga de 1mol de elétrons, b) a massa do elétron usando a relação determinada por Thomson, c) a massa de um elétron.

2.4 Teoria atômica de Rutherford

Para o estabelecimento do modelo de E. Rutherford foi necessário o descobrimento dos raios-X e da radioatividade. Assim, será apresentado a seguir um breve resumo dessas importantes descobertas.

2.4.1 Röntgen e os raios X

Ao trabalhar com um tubo de raios catódicos, em 1895, o alemão W. Röntgen descobriu que “raios” invisíveis provenientes do tubo podiam passar através de materiais opacos à luz e de ativar anteparos fluorescentes ou filmes fotográficos. Röntgen não pôde defletir estes raios pela ação de um campo magnético, como se poderia esperar se fossem constituídos por partículas carregadas e por isso, denominou-os raios X, ele verificou que todos os materiais eram transparentes aos raios, em maior ou menor grau, e que a transparência aos raios diminuía com o aumento da densidade e do peso atômico do material. Esta observação levou à imediata utilização dos raios X na medicina para fazer imagens do interior do corpo humano (os ossos, por terem elementos de maior peso atômico do que os órgãos e a carne, absorvem mais a radiação e por isso deixam sombras mais escuras no filme fotográfico). Pela descoberta dos Raios X, Röntgen foi o primeiro físico a receber o prêmio Nobel de física, em 1901. Entretanto foi até em 1912 que a natureza dos raios X foi desvendada.

Exercício 2.1: Investigue a diferença entre radiografia e difração.

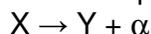
2.4.2 A radioatividade

Em 1896, o francês Henri Becquerel descobriu que alguns elementos eram radioativos. Marie e Pierre Curie reconheceram que radioatividade era de natureza atômica e não molecular. Em 1903, Becquerel e o casal Curie, compartilharam o prêmio Nobel de Física pela descoberta da radioatividade.

São considerados radioativos os elementos cujos núcleos atômicos não são estáveis, isto é, decaem espontaneamente em outros núcleos, emitindo partículas tais como elétrons, nêutrons ou partículas alfa e também radiação eletromagnética. Há três espécies de radioatividade: a desintegração alfa (α), a desintegração beta (β) e a desintegração gama (γ).

Vejamos mais detalhes sobre os três tipos de radiação mencionados:

- decaimento alfa (α): acontece quando um núcleo (natural ou produzido artificialmente), em geral pesado, emite uma partícula composta por dois prótons e dois nêutrons, (um núcleo de Hélio). As partículas alfa são emitidas sempre com a mesma energia. O (^{238}U) urânio-238, urânio-235 (^{235}U), plutônio-239 (^{239}Pu) e o paládio-231 (^{231}Pa) são exemplos de emissores alfa. O decaimento alfa é usualmente representado segundo o esquema:



Na fig. 2.6 é apresentado um esquema do processo de decaimento α do rádio ($^{226}_{88}\text{Ra}$) para o radônio ($^{222}_{86}\text{Rn}$).

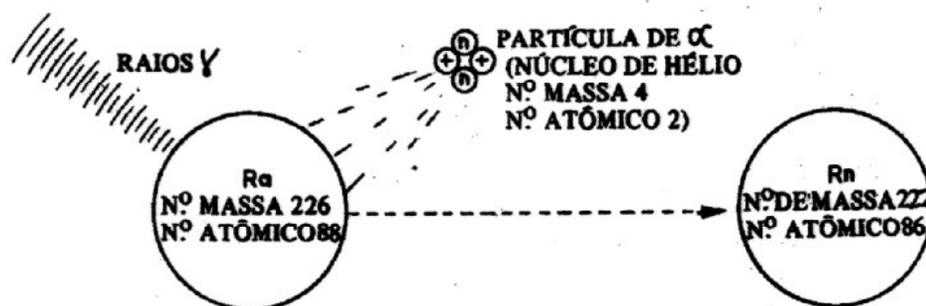
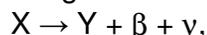


Figura 2.6 - Decaimento α do rádio ($^{226}_{88}\text{Ra}$) para o radônio ($^{222}_{86}\text{Rn}$).

- decaimento beta (β): feixes de elétrons também são obtidos através do decaimento de núcleos atômicos excitados. Os elétrons assim obtidos são chamados de radiação beta e são idênticos aos elétrons da camada eletrônica, diferindo destes apenas quanto à sua origem. A radiação beta é sempre acompanhada de uma outra partícula, o neutrino (ν). Por não possuir carga e ter massa extremamente pequena o neutrino praticamente não interage com a matéria sendo, portanto, de difícil detecção. Estrôncio-90 (^{90}Sr), tecnécio-99 (^{99}Tc) e cálcio-45 (^{45}Ca) são exemplos de fontes de radiação beta. O decaimento beta é usualmente representado segundo o esquema:



que indica que o elemento X decai no elemento Y mais uma partícula beta (elétron) e um neutrino.

- decaimento gama (γ): o núcleo, num estado excitado, decai para um estado de energia mais baixa, mediante a emissão de um fóton. Este efeito é semelhante

ao da emissão espontânea de fótons por moléculas ou por átomos. Diferentemente da desintegração α ou da β , o núcleo radioativo mantém a sua identidade. A emissão de raios gama ocorre, normalmente, após a emissão de α ou de β . Por exemplo, se um núcleo desintegra-se por emissão β e decai para um estado excitado do núcleo descendente, este novo núcleo decai para o seu estado fundamental por emissão γ . Na tabela 2.2 são mostradas algumas formas comuns de radiação.

| Radiação | Descrição |
|------------------|---|
| eletromagnéticas | |
| ultravioleta | $1\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$ |
| raios X | $10^{-3}\text{nm} < \lambda < 10\text{nm}$ |
| raios γ | $\lambda < 0,1\text{nm}$ |
| partículas | |
| raios α | He^{2+} (núcleo de hélio = 2 prótons + 2 nêutrons) |
| raios β | e^+ ou e^- (partícula positiva ou negativa com massa de um elétron) |

Tabela 2.2 - Formas comuns de radiação.

Exercício 2.2: As doses equivalentes de radiação que uma pessoa recebe é medida em Sieverts, unidade que leva em conta não só a energia que o tecido recebe, mas o dano ocasionado em função da natureza da radiação. Investigue sobre a explosão nuclear em Chernobil e quais foram e serão os efeitos globais do desastre.

2.4.3 A contribuição de Millikan

Em 1908, Robert Millikan, além de demonstrar incontestavelmente que a eletricidade é constituída por partículas, obteve a carga negativa do elétron. No seu experimento da gota de óleo, mostrado na fig. 2.7, Millikan foi capaz de provar que todas as cargas elétricas são múltiplos de uma unidade elementar definida, cujo valor é igual à $1,6 \times 10^{-19}\text{C}$. Para realizar o experimento, Millikan espargiu pequenas gotas de óleo, provenientes de um atomizador, na câmara de observação. As gotas de óleo aspergidas entre duas placas metálicas carregadas opostamente (cujo deslocamento observou, através de microscópio) caíam livremente apenas sob influência da gravidade na ausência de campo elétrico. As gotas de óleo adquiriam carga elétrica pela colisão com íons gasosos produzidos pela interação com radiação (raios X ou rádio) com as moléculas dos gases presentes no ar. Uma gota carregada eletricamente era facilmente reconhecida pela sua resposta a um campo elétrico, monitorando-se seu deslocamento através do microscópio. Carregando a placa superior positivamente e a inferior negativamente, seria possível parar a queda de uma gota por meio de um ajuste da quantidade de carga elétrica nas

placas e assim determinar a carga de uma única gotícula. Devido à resistência do ar a gota não é continuamente acelerada, mas alcança uma velocidade limite constante dada por:

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{\text{força} \cdot \text{gravitacional}}{\text{resistência} \cdot \text{do} \cdot \text{ar}}, \quad (2.12)$$

sendo g a aceleração da gravidade, m e r são a massa e o raio da gota e η , é a viscosidade do ar. Utilizando-se esta equação e a expressão

$$\text{densidade} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (2.13)$$

que relaciona a densidade do óleo com a massa e o raio da gota, é possível determinar m e r a partir da medida da velocidade da gota e da densidade do óleo. Se a mesma gota contendo uma quantidade de carga q , for submetida a um campo elétrico E , a força eletrostática responsável pelo movimento ascendente da gota será igual a qE . Devido à ação da gravidade, a força global sobre a gota será igual a $qE - mg$ e a velocidade para cima será dada por:

$$v' = \frac{qE - mg}{6\pi\eta r}. \quad (2.14)$$

Com todas as variáveis conhecidas, dado que v e E podem ser medidos experimentalmente em g , e η e r são conhecidos, q pode ser calculado. Millikan pôde assim encontrar o valor da carga do elétron e conseqüentemente de sua massa,

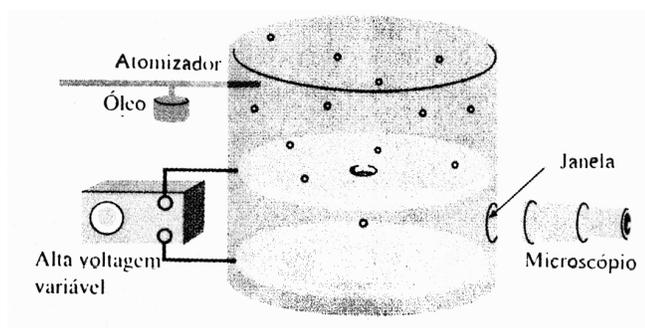


Figura 2.7 - Aparato de Millikan.

Conhecendo a relação carga-massa obtida por Thomson, Millikan pôde também determinar a massa do elétron: $9,1 \times 10^{-28} \text{g}$.

Exercício 2.3: Escreva um texto sobre as experiências de Chadwick que levaram à descoberta do nêutron.

2.4.4 Experiência e modelo de Rutherford

Rutherford, Geiger e Marsden (1911) lançaram um feixe paralelo de partículas alfa (que tem carga positiva e massa muito maior do que a de um elétron) emitidas por uma amostra de polônio sobre uma fina folha metálica. Observaram que muitas partículas atravessassem a folha em linha reta e que algumas foram desviadas (espalhadas). Então, projetaram um aparelho (ver fig. 2.8) para medir o ângulo de desvio sofrido pelas partículas alfa, quando estas passavam através de

uma fina folha de ouro, que consistia em um anteparo móvel revestido com sulfeto de zinco ligado a um transferidor circular que indicaria os ângulos. As partículas alfas são detectadas, pois ao colidirem com o anteparo, causam cintilações sobre ele. Verificou-se que, embora muitas das partículas atravessassem a folha com pouco ou nenhum desvio, algumas foram desviadas a valores superiores a 90° , ou seja, foram rebatidas após o choque sem atravessar a folha. Na fig. 2.9 podem ser comparados os desvios esperados das partículas alfa segundo o átomo de Thomson e o átomo de Rutherford. Rutherford concluiu que um átomo é composto por um pequeníssimo núcleo carregado positivamente, concentrando a maior parte da massa, no centro do átomo, rodeado por uma região comparativamente maior, contendo elétrons distribuídos por seu volume. Isso explica o fato de muitas partículas alfa passarem em linha reta e também aquelas partículas que passam próximas do núcleo serem fortemente repelidas por sua carga positiva, provocando assim os maiores ângulos de espalhamento observados.

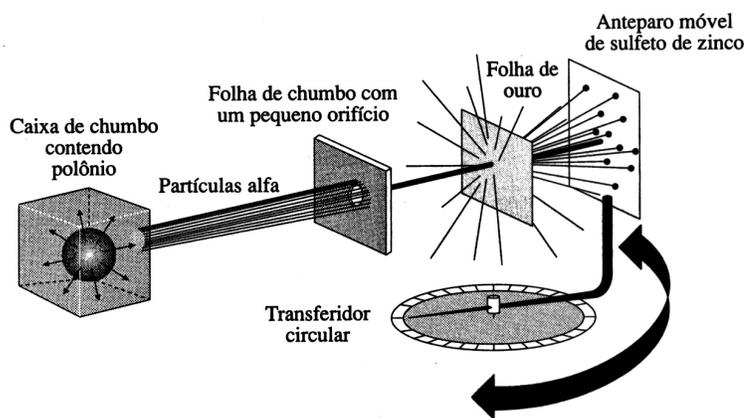


Figura 2.8 - Experimento de Rutherford, Geiger e Marsden.

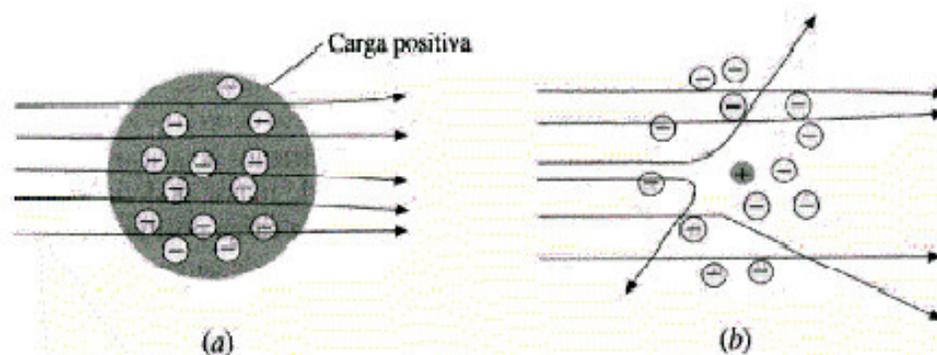


Figura 2.9 - Desvios esperados das partículas alfa: (a) átomo de Thomson (b) átomo de Rutherford.

Rutherford demonstrou também a existência de uma partícula de massa muito maior que a do elétron, de carga de igual grandeza, mas de sinal contrário, portanto, positiva, que compõe o núcleo dos átomos, denominada próton (1920).

Em resumo, Rutherford sugeriu uma estrutura planetária, semelhante ao sistema solar, onde o núcleo corresponde ao sol e os elétrons aos planetas que se movimentam num espaço vazio em órbitas fixas (ver fig. 2.10).

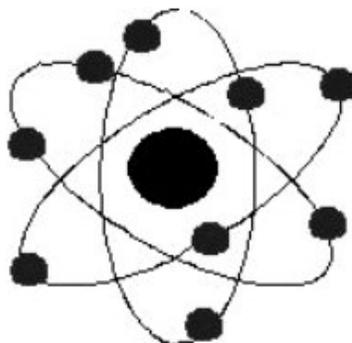


Figura 2.10 - Modelo atômico de Rutherford.

Por outro lado, Rutherford havia observado que apenas cerca da metade da massa do núcleo se justificava pelos prótons. Sugeriu a existência de partículas de carga zero e de massa semelhante à do próton no núcleo atômico. Em 1932, o cientista inglês J. Chadwick solucionou a questão sobre a massa extra verificada, ao bombardear berílio com partículas α e observar que eram emitidas partículas que realmente possuíam massa semelhante à dos prótons e que eram eletricamente neutras (não carregadas), os nêutrons.

2.5 Teoria atômica de Bohr: origens da teoria quântica

No início do século XX, os cientistas se confrontaram com um conjunto de observações que tornavam inconsistente a teoria atômica de Rutherford e que precisavam ser efetivamente esclarecidas. As observações do ponto de vista dos químicos e dos físicos que precisavam ser explicadas eram:

- a periodicidade das propriedades dos elementos quando organizados na tabela periódica de Mendeleev (1869);
- a regularidade sistemática das frequências das linhas espectrais observadas por Balmer (1885);
- o dilema do átomo instável do modelo de Rutherford e o insucesso da física clássica para explicar o comportamento de elétrons em átomos (contradição aparente entre a eletrodinâmica e sua aplicação a elétrons);
- discrepância observada ao explicar os resultados experimentais da radiação emitida por sólidos aquecidos via as equações da teoria clássica da radiação (1900);
- insucesso da teoria clássica da radiação para explicar o efeito fotoelétrico (1905).

Diante de tal situação, era imprescindível que houvesse uma reformulação do modelo do átomo. O maior mérito de Niels Bohr é ter concebido uma teoria satisfatória em relação à teoria atômica, propondo um modelo revolucionário no seu tempo. Bohr percebeu que a elucidação da estrutura atômica seria encontrada na natureza da luz emitida pelas substâncias submetidas a altas temperaturas ou a cargas elétricas.

2.5.1 O dilema do átomo estável

O átomo de Rutherford possuía um sério problema: um átomo contendo um núcleo pequeno de carga positiva com elétrons orbitando ao seu redor é instável pois:

- se os elétrons (que têm carga negativa) estivessem parados, eles seriam atraídos pelo núcleo (positivo) rapidamente, “caindo” no núcleo e entrando em colapso, impossibilitando a existência do universo;
- se os elétrons descrevessem uma trajetória circular ao redor do núcleo, segundo a física clássica (eletromagnetismo), a direção de movimento dos elétrons precisaria ser mudada constantemente e para isso emitiria energia radiante continuamente; perdendo energia, os elétrons cairiam lentamente no núcleo, também entrando em colapso.

Conclusão: os fenômenos envolvendo elétrons não poderiam ser explicados em termos de mecânica clássica. Diante disso, Niels Bohr tentou resolver o paradoxo utilizando a teoria quântica da energia, desenvolvida por Max Planck.

2.5.2 A teoria clássica da radiação

Vemos a maioria dos objetos devido à luz que é refletida por eles. Até 1900, acreditava-se que a luz visível era constituída por ondas eletromagnéticas que, combinando um campo elétrico e um magnético oscilantes (fig. 2.11), propagavam-se pelo espaço, assim como as radiações ultravioleta e infravermelha, ondas de rádio, etc. sendo também chamada de radiação eletromagnética e deslocando-se através de ondas (ver fig. 2.12). Esse movimento ondulatório é semelhante à passagem de uma onda mecânica na água: uma sucessão de cristas e calhas, como na fig. 2.13.

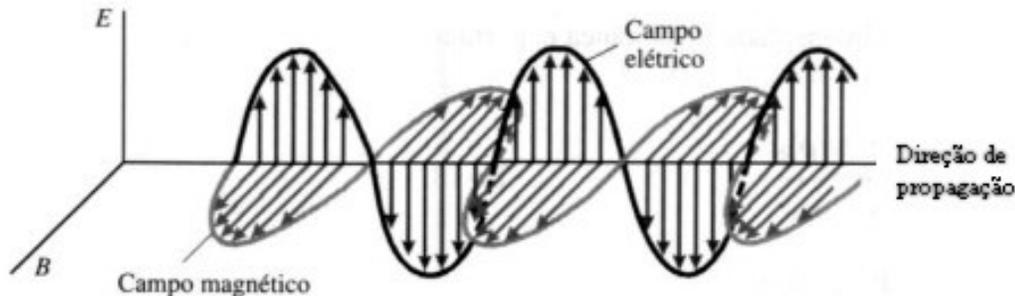


Figura 2.11 - Propagação de uma onda eletromagnética.

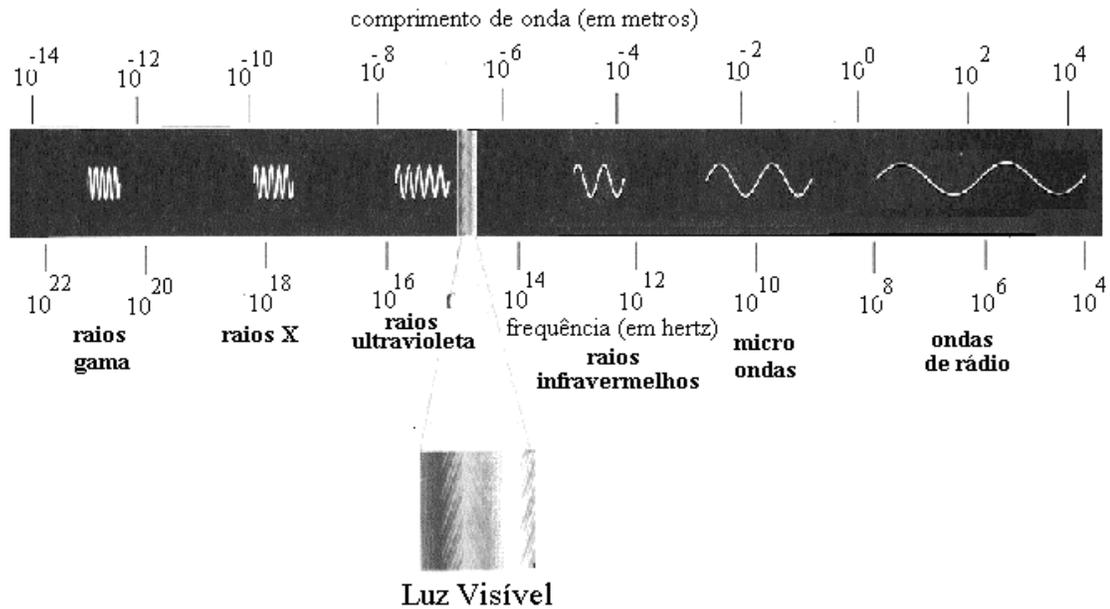


Figura 2.12 - Espectro eletromagnético.

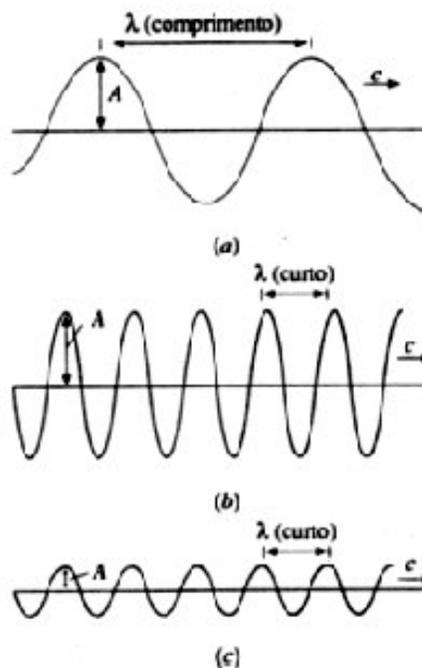


Figura 2.13 - Representação de ondas de diferentes comprimentos de onda (λ) e frequências (ν).

Vejamos algumas características das ondas mecânicas. O movimento ondulatório é periódico, ou seja, ele se repete no tempo. O tempo necessário para o corpo fazer uma oscilação completa (uma calha e uma crista) é o período T , dado em unidade de tempo (s). O inverso de T é a frequência ν , que é o número de oscilações completas por segundo e tem por unidade s^{-1} , denominada hertz (Hz). O A que aparece na fig. 2.10 é a amplitude, que consiste no deslocamento máximo em

relação ao equilíbrio (o eixo, no caso). O comprimento de onda λ corresponde à distância entre cristas sucessivas.

$$v = \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

A equação fundamental para o deslocamento de uma onda é

$$y(x, t) = A \sin(kx - \omega t) \quad (2.16)$$

onde k é uma constante associada ao comprimento de onda conhecida como número de onda, sendo que

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.17)$$

e ω é a frequência angular, dada em radianos por segundo, que tem valor constante de

$$\omega = 2\pi v = \frac{2\pi}{T}. \quad (2.18)$$

Segundo a teoria clássica da radiação, acreditava-se também que a energia das ondas eletromagnéticas que constituíam a luz dependia somente da amplitude e não da frequência ou do comprimento de onda dessas ondas. A teoria eletromagnética explicava com perfeição fenômenos óticos, tais como difração e o espalhamento, mas não era adequada para explicar a natureza da radiação emitida por corpos sólidos aquecidos. O corpo passa por estágios nos quais emite luz vermelha, amarela e branca à medida que a temperatura aumenta. A curva de distribuição das frequências emitidas por um sólido determinadas utilizando a teoria ondulatória é insuficiente para explicar os resultados experimentais.

Para melhor orientar o estudo rumo à elucidação da relação entre matéria-luz, o foco é saber se a luz é constituída por um feixe de partículas ou é o resultado da propagação de ondas. As principais teorias sobre a natureza da luz foram:

- Newton: sustentava a teoria corpuscular da luz e que esta se propagava em linha reta e não sofria difração;
- Huygens (meados do século XVII): propôs a idéia da luz como sendo um fenômeno ondulatório;
- Thomas Young (primeiro quarto do século XIX): assumiu o comportamento ondulatório da luz e suas experiências levaram-no a mensurar o comprimento de onda da luz;
- Augustin Fresnel: experiências sobre interferência e difração demonstraram fenômenos óticos cuja aplicação da teoria corpuscular era inadequada (fenômenos ondulatórios). Provou a propagação retilínea da luz;
- Maxwell (1873): com ele a teoria ondulatória atinge seu apogeu com a publicação da teoria matemática do eletromagnetismo. Esta teoria conduzia a uma equação de onda que previa, a existência de ondas eletromagnéticas que se propagavam com velocidades que podiam ser calculadas pelas leis da eletricidade e do magnetismo e que coincidiam com os valores medidos para a velocidade da luz ($c \cong 3 \times 10^8 \text{m/s}$). Maxwell definiu que a luz consistia em ondas eletromagnéticas de comprimento de onda extremamente curto, visível ao olho humano entre 400 e 700nm;
- Heinrich Hertz (1888): produziu microondas, de origem evidentemente eletromagnética e mostrou que estas possuíam todas as propriedades das ondas de luz, consagrando experimentalmente a teoria eletromagnética da luz de Maxwell.

Sabia-se, desde então, que a relação entre frequência (ν) e comprimento de onda (λ) para a luz propagando-se no espaço é dada por:

$$\nu\lambda = c \cong 3 \times 10^8 \text{ m/s}, \quad (2.19)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo que é constante para todas as ondas eletromagnéticas, pelo menos no vácuo.

Exercício 2.4: Investigue a diferença entre fluorescência e fosforescência.

Exercício 2.5: Investigue amplamente sobre quimiluminescência e fotoluminescência.

2.5.3 A espectroscopia atômica

A luz solar (branca) é composta por uma mistura de ondas eletromagnéticas de diversos comprimentos de onda do espectro visível. Se a luz branca visível for colimada em um feixe estreito, passando por uma fenda e depois atravessar um prisma, ao se chocar com um anteparo, observa-se um espectro contínuo semelhante a um arco-íris. Este processo é conhecido como espectroscopia. Na figura 2.14 é apresentado um esquema deste fenômeno.

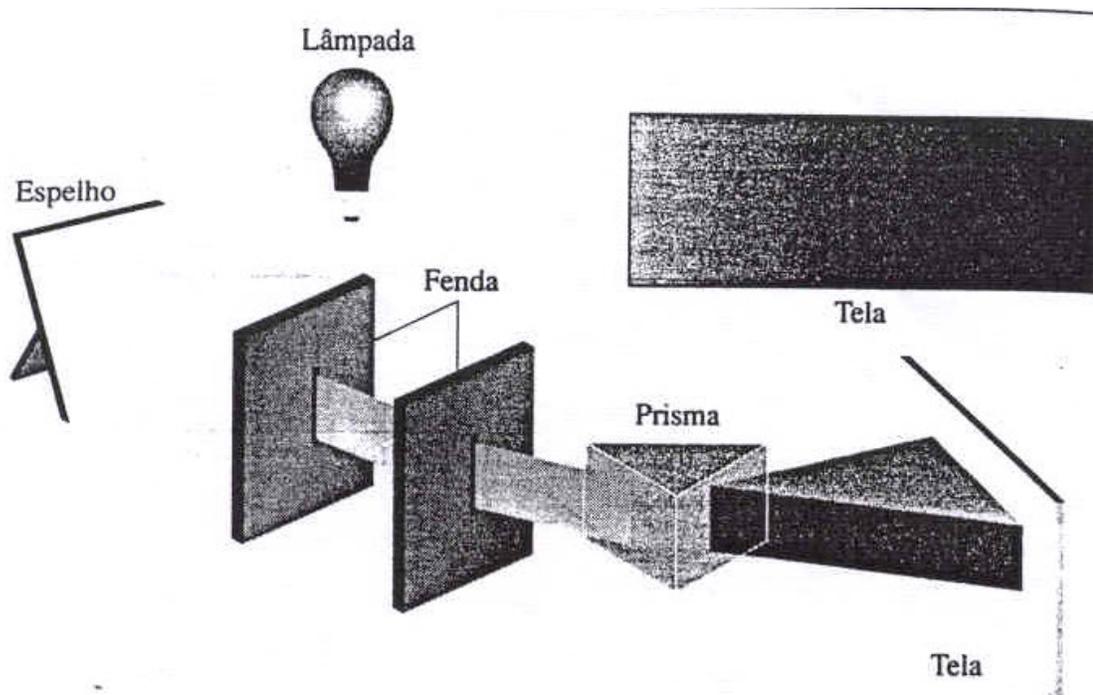


Figura 2.14 - Espectro da luz branca de um filamento incandescente de uma lâmpada composto por uma banda contínua.

Ao atravessar eletricidade por um gás ou aquecendo-o a altas temperaturas, o gás emite luz e esta, ao atravessar um prisma, gera uma linha espectral, um conjunto de linhas distintas, cada uma produzida pela luz de um comprimento de onda discreto (ver fig. 2.15).

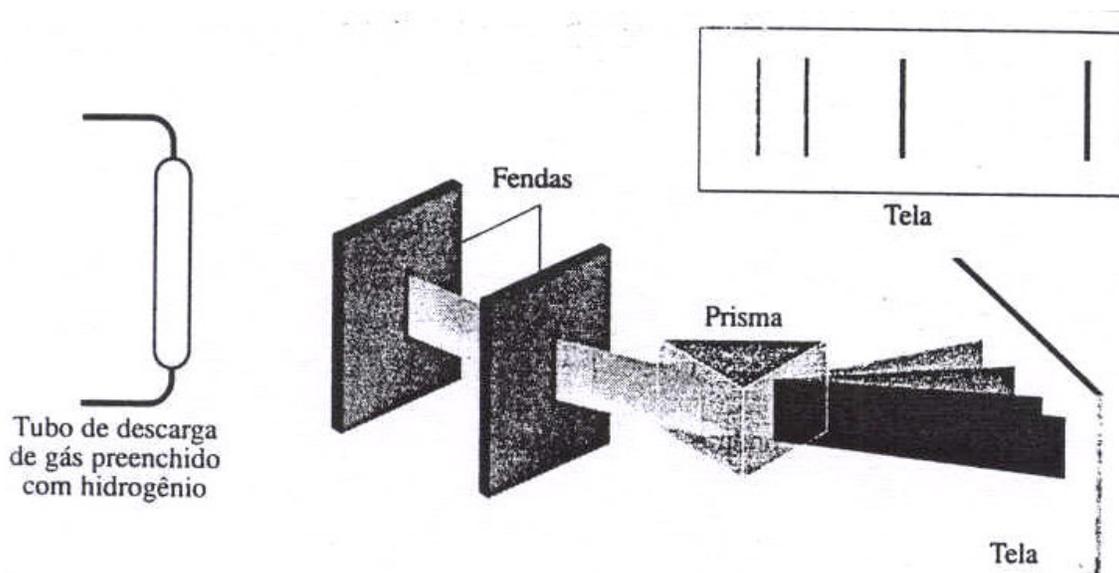


Figura 2.15 - Espectro de linhas do hidrogênio.

A maior parte dos nossos conhecimentos sobre átomos, moléculas e núcleos vêm do estudo da radiação emitida ou absorvida por eles. Quando os átomos são aquecidos ou submetidos à descarga elétrica, eles absorvem energia que é emitida a seguir como uma radiação. No início do século XX, os cientistas já haviam colhido uma grande quantidade de dados experimentais a respeito da emissão de luz pelos átomos de um gás submetido a uma descarga elétrica. Observada através de um espectrômetro com uma abertura em forma de fenda, esta luz aparece como uma série de linhas isoladas de diferentes cores (diferentes comprimentos de onda); o espaçamento e as intensidades das linhas são característicos de cada elemento. Os comprimentos de onda dessas linhas espectrais podiam ser medidos com grande precisão e muito tempo e esforço foi gasto na tentativa de encontrar regularidade nos espectros.

Em 1884, um professor secundário suíço, Johann Balmer, descobriu que os comprimentos de onda do espectro visível do hidrogênio podiam ser representados pela fórmula

$$\lambda = (364,6\text{nm}) \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5... \quad (2.20)$$

Balmer sugeriu que este talvez fosse um caso particular de uma expressão mais geral que poderia ser aplicada aos espectros de outros elementos.

Várias séries* de linhas espectrais do hidrogênio foram sendo obtidas para outros intervalos do espectro eletromagnético, tais como:

| | | |
|--------------------------------------|--|------------------------------|
| Série de Lyman (no ultravioleta) | $\bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ | $n = 2, 3, 4, \dots, \infty$ |
| Série de Paschen (no infravermelho) | $\bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ | $n = 4, 5, 6, \dots, \infty$ |
| Série de Brackett (no infravermelho) | $\bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ | $n = 5, 6, 7, \dots, \infty$ |

* Séries são expressões matemáticas periódicas que descrevem fenômenos físicos.

Série de Pfund (no infravermelho) $\bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 6, 7, 8, \dots, \infty$

Nessas equações $\left(\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \right)$ e R representa a constante de Rydberg. A constante de Rydberg é a mesma para todas as séries espectrais do mesmo elemento e varia apenas ligeiramente, e de forma regular de elemento para elemento sendo R igual a $1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, no caso do hidrogênio. Em 1890, Johannes Rydberg e Walter Ritz puderam combinar as diferentes equações em uma única, que foi chamada a equação de Rydberg-Ritz:

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (2.21)$$

onde n_1 e n_2 são números inteiros, com $n_1 > n_2$. A fórmula de Rydberg-Ritz permite calcular os comprimentos de onda de todas as linhas do espectro do hidrogênio e de metais alcalinos como o lítio e o sódio.

Tem-se para o intervalo estudado por Balmer

$$\nu = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (2.22)$$

Este intervalo está representado no espectro da figura 2.16.

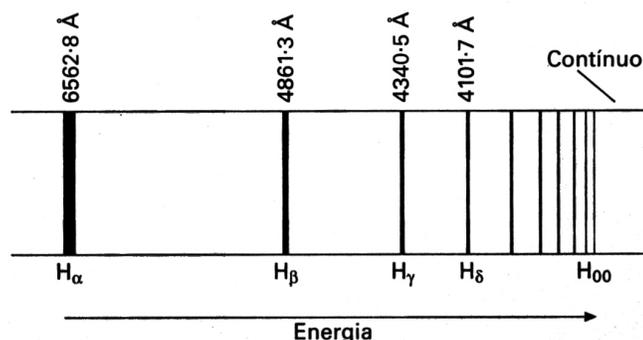


Figura 2.16 - Espectro do hidrogênio na região visível: série de Balmer.

Os cientistas da época fizeram muitas tentativas para criar um modelo atômico que fosse compatível com a fórmula de Rydberg-Ritz. O mais popular desses modelos era o de J. J. Thomson. Como a teoria eletromagnética clássica previa que uma carga oscilando com frequência, ν , irradiaria energia eletromagnética com a mesma frequência, Thomson procurou configurações eletrônicas que fossem estáveis e tivessem modos normais de vibração com frequências iguais às observadas. Uma dificuldade deste modelo e de todos os outros era que, de acordo com a física clássica, as forças elétricas, isoladamente, não podem produzir um equilíbrio estável. Thomson não conseguiu encontrar um modelo cujas frequências fossem iguais às observadas experimentalmente em nenhum tipo de átomo. O modelo de Thomson foi descartado definitivamente após os experimentos realizados por H. W. Geiger e E. Marsden sob a supervisão de Rutherford, por volta de 1911.

Por muitos anos os cientistas não foram capazes de explicar o sucesso da equação de Rydberg e muitas tentativas foram feitas para criar um modelo atômico

compatível com ela. A chave para a compreensão da mesma foi elucidada por Bohr, em 1913.

2.5.4 A natureza da luz e a física quântica

A teoria eletromagnética clássica explicava com perfeição fenômenos ópticos como a refração, reflexão, interferência e difração, via teoria ondulatória. Esses fenômenos ocorrem quando as ondas encontram partículas de tamanho semelhante ao comprimento de onda da luz. Entretanto, essa teoria não explicava a natureza da radiação emitida por corpos aquecidos nem a interação da luz com partículas como os elétrons. As diferentes frequências das radiações, observadas experimentalmente, emanadas pelo sólido distribuíam-se de acordo com a curva mostrada na fig. 2.17. Observou-se que à medida que a temperatura do sólido aumentava, a frequência média da luz emitida também aumentava. Nessa figura, a linha tracejada mostra a previsão da teoria clássica, que não coincide com os resultados experimentais observados. Experiências deste tipo somente poderiam ser explicadas assumindo o ponto de vista corpuscular da radiação eletromagnética e a partir daí, o conceito onda-partícula começou a ser aplicado para analisar o fluxo de partículas.

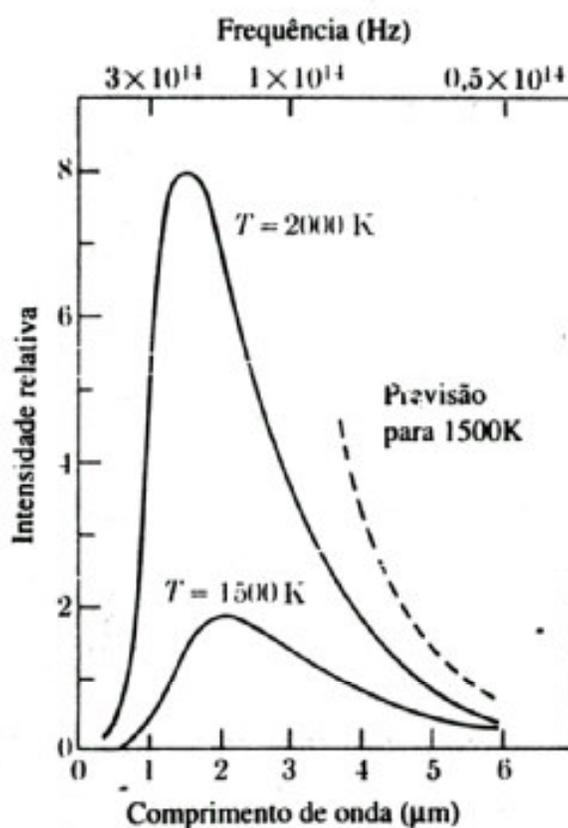


Figura 2.17 - Intensidade relativa da radiação de um sólido aquecido em função da frequência ou comprimento de onda. A linha tracejada representa a previsão da teoria clássica da matéria.

Em 1900, Max Planck introduziu o conceito revolucionário da quantização da energia utilizando conceitos que contrariavam as leis clássicas da física. Planck

havia proposto que um sistema mecânico não poderia ter uma energia arbitrária e que somente certos valores definidos de energia seriam permitidos, esta proposta viria a ser a hipótese quântica de Planck, expressa por:

$$E = nh\nu, \quad (2.23)$$

Onde n é um número inteiro positivo, ν é a frequência do oscilador (grupo de átomos que se encontram na superfície do metal que oscilam com a mesma frequência) e h é a constante de Planck, que vale $6,626 \times 10^{-34}$ J.s. Ele afirmava que a transferência de energia radiante não é transferida de forma contínua mas em unidades discretas,

na forma de “pacotes” chamados *quanta* (plural de *quantum*), de magnitude $\frac{h}{2\pi}$. A

interpretação física da propagação da radiação seria considerar que o quantum é uma partícula com energia, massa e quantidade de movimento. De certo modo, a radiação pode ser considerada como um gás de fótons que flui de um lugar a outro. Usando a relação relativística, tem-se

$$E = mc^2 \Rightarrow E = nh\nu \Rightarrow mc = nh\nu$$

Assim, este grupo de átomos (oscilador), não poderia ter uma energia qualquer, mas apenas $E = nh\nu$. Além disso, quando estes osciladores emitem radiação, eles devem perder energia, portanto, n deve ser maior que zero. No início, existência de níveis quantizados de energia foi no início um conceito difícil de aceitar, mas foi confirmado por Einstein ao explicar o efeito fotoelétrico.

Em 1905, Einstein desenvolveu a idéia, proposta por Planck, de que a energia de um feixe de luz concentrava-se em pacotes, os fótons. O quantum de energia luminosa é o fóton.

Restava ainda um vestígio da concepção ondulatória, o de que o fóton era considerado como tendo uma frequência, e a energia do mesmo sendo proporcional a essa frequência. Outra confirmação notável da natureza corpuscular da luz foi o efeito Compton. Em 1921, Compton determinou os movimentos de um fóton e de um elétron, antes e depois de “colidirem”, verificando que se comportavam como corpos materiais, possuindo energia cinética e momento, que se conservavam na colisão.

A conciliação definitiva destas experiências só ocorreu por volta de 1930, com o desenvolvimento da Eletrodinâmica Quântica, uma teoria que inclui ambas as propriedades: a corpuscular e a ondulatória. Os fenômenos de propagação da luz podem ser mais bem explicados pela teoria ondulatória eletromagnética, enquanto sua interação com a matéria, nos processos de emissão e absorção, é um fenômeno corpuscular.

2.5.5 O efeito fotoelétrico

Em 1902, sabia-se que a incidência de luz sobre uma superfície metálica limpa e no vácuo provocava a emissão de elétrons da mesma, fenômeno este conhecido por efeito fotoelétrico. A existência desse efeito podia ser explicada a partir da teoria eletromagnética clássica que concebia que a energia transportada pela luz poderia ser utilizada para remover um elétron do metal. Assim, quando um feixe de luz incide sobre a superfície, na colisão do fóton com o elétron, o fóton desaparecia e cedia sua energia ao elétron que era emitido da superfície com uma

energia $E_c = \frac{1}{2}mv^2$. Entretanto, esta teoria era completamente incapaz de explicar detalhes experimentais desta ocorrência, tais como:

- havia um valor crítico mínimo (ν_0) de frequência da luz para que um elétron fosse emitido, ou seja, nenhum elétron era emitido a menos que a frequência ν da luz fosse maior que ν_0 . Assim, para cada superfície existia uma frequência de corte ν_0 sendo que para $\nu < \nu_0$ não haveria efeito fotoelétrico. A teoria clássica previa a existência do efeito fotoelétrico para qualquer frequência desde que esta fosse suficientemente intensa;
- não se observava lapso de tempo (retardo);
- o aumento da intensidade (energia) da luz (ou número de fótons) incidente, não aumentava a energia (E_C) dos elétrons emitidos, mas sim o número destes por unidade de tempo, sendo que a teoria clássica preconizava que E_C aumentaria com o aumento da intensidade da energia luminosa;
- a energia cinética dos elétrons emitidos aumentava proporcionalmente a frequência da luz.

Na figura 2.18 é ilustrado o aumento da energia cinética dos elétrons emitidos em função da frequência.

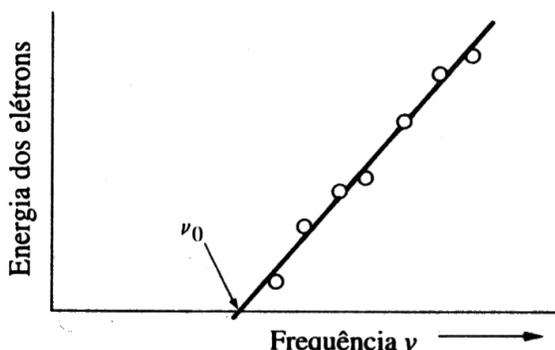


Figura 2.18 - Efeito fotoelétrico: E_C máxima dos elétrons em função da frequência.

Em 1905, baseado nos estudos de Planck, Einstein propôs que a luz não é contínua, mas sim constituída por partículas discretas, fótons, de energia $h\nu$. Esta energia de um fóton de frequência ν seria transferida para um elétron quando ele colidisse com a superfície do metal sendo que, uma parte dela (E_0) seria usada para vencer as forças atrativas entre o elétron e o metal e a outra parte apareceria como energia cinética do elétron emitido, ou seja:

$$h\nu = E_0 + \frac{1}{2}mv^2, \quad (2.24)$$

onde E_0 é a energia mínima que o fóton deve transmitir ao elétron para este ser emitido, que em termos de frequência fica:

$$E_0 = h\nu_0 \quad (2.25)$$

e por consequência, a energia cinética (E_C) fica:

$$h\nu = h\nu_0 + E_C \Rightarrow E_C = h(\nu - \nu_0). \quad (2.26)$$

Previsão audaciosa, pois não havia qualquer indício de h ter qualquer função fora do fenômeno ainda misterioso do corpo negro.

Qual a interpretação correta do efeito fotoelétrico? A luz se comporta como corrente de partículas de energia quantizada $h\nu$. Assim, aplicando o conceito do fóton, Einstein escreveu o princípio da conservação da energia para o efeito fotoelétrico

$$h\nu = E_C + \phi \quad (2.27)$$

onde ϕ seria a parcela de energia utilizada para superar as forças atrativas entre o elétron e o metal, o restante deveria aparecer como E_C do elétron ejetado de massa m , sendo h o coeficiente angular da reta.

Assim como as radiações térmicas, a energia da luz não é distribuída suave e continuamente por entre as ondas, ao invés disso, é entregue à superfície do metal em parcelas discretas, os fótons, com $E = h\nu$. Com a hipótese de Einstein até então com caráter ondulatório, passa a ser encarada como partícula. A discussão sobre a dualidade onda-partícula prevalece.

Exemplo: O limiar fotoelétrico da prata é 262nm. a) Calcular a função trabalho da prata. b) Calcular a energia cinética máxima dos elétrons emitidos pela ação da radiação com $\lambda=175\text{nm}$.

$$\phi = h\nu_0 = \frac{1240\text{eV}\cdot\text{nm}}{262\text{nm}} = 4,73\text{eV}$$

$$E_C = h\nu - \phi = \frac{1240\text{eV}\cdot\text{nm}}{175\text{nm}} - 4,73\text{eV} = 2,35\text{eV}$$

Exercício 2.6: Investigue as aplicações práticas do efeito fotoelétrico, nas células fotoelétricas, por exemplo.

2.5.6 O espalhamento Compton

Arthur H. Compton observou e interpretou o espalhamento de raios X por elétrons livres. Segundo a teoria clássica, quando uma onda eletromagnética de frequência ν_1 incide sobre um material que contém cargas elétricas, as cargas oscilam com esta frequência e re-irradiam ondas eletromagnéticas de mesma frequência. Compton apontou que se esta interação fosse descrita como um processo de espalhamento, que envolvesse a colisão entre um fóton e um elétron, o elétron recuaria e absorveria parte da energia. O fóton espalhado teria então menos energia e, portanto, frequência mais baixa que a do fóton incidente.

2.5.7 O modelo de Bohr do átomo de hidrogênio (1913)

Niels Bohr, físico dinamarquês, trabalhou na Inglaterra, primeiro com Thomson e depois com Rutherford, embora reconhecendo a relevância do modelo nuclear proposto por este, identificou que sua teoria violava uma das previsões clássicas da física de que um elétron acelerado emitiria um espectro contínuo de radiação à medida que fosse perdendo energia e desceria em espiral até colidir com o núcleo.

Bohr foi o primeiro a usar a hipótese quântica de Planck para explicar a estrutura atômica, constatando que a física clássica é falha para partículas pequenas. Em seu modelo, ilustrado na figura 2.19, comparava o átomo ao sistema solar: o núcleo (o sol) e os elétrons movendo-se rapidamente, em orbitas circulares (planetas) em torno do núcleo.

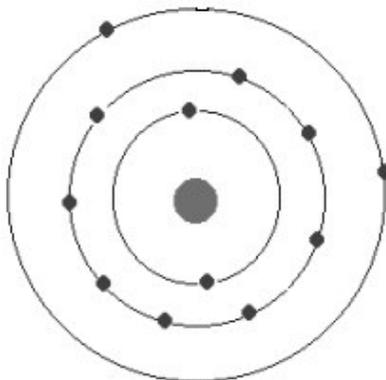


Figura 2.19 - Representação esquemática do átomo de Bohr.

Precisamente, Bohr propôs um modelo do átomo de hidrogênio que levava em conta os resultados obtidos por Planck, Einstein e Rutherford e era compatível com os espectros observados e os resultados dados pela equação de Rydberg e Ritz. Segundo o modelo de Bohr, o elétron do átomo de hidrogênio se move sob a influência da atração de Coulomb do núcleo positivo de acordo com a mecânica clássica, que prevê órbitas circulares ou elípticas com o centro de força em um dos focos, como no movimento dos planetas em torno do sol. Por simplificação, ele escolheu uma órbita circular, como representada na fig. 2.20.

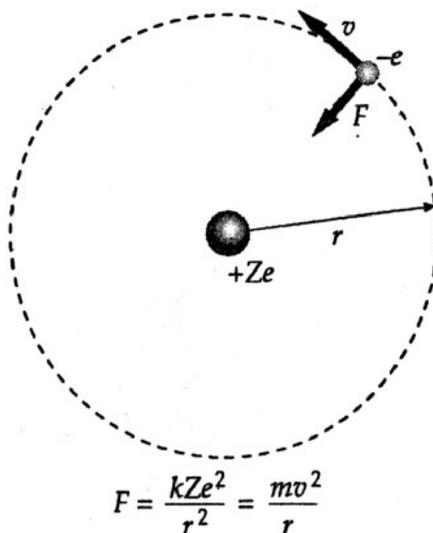


Figura 2.20 - Representação esquemática do átomo de hidrogênio de Bohr.

2.5.7.1 Energia em uma órbita circular

Considere um elétron de carga $-e$ que esteja se movendo em uma órbita circular de raio r em torno de uma carga positiva Ze , como no átomo de hidrogênio ($Z = 1$) ou no átomo de hélio monoionizado ($Z = 2$). A energia total do elétron pode ser expressa em função do raio da órbita. A energia potencial (E_p) de um elétron de carga $-e$ a uma distância r de uma carga positiva Ze é dada por

$$E_p = \frac{kq_1q_2}{r} = \frac{k(Ze)(-e)}{r} = -\frac{kZe^2}{r} \quad (2.34)$$

onde k é a constante de Coulomb. A energia cinética (E_c) pode ser escrita em função de r usando a segunda lei de Newton, $\sum F = ma$, sendo $a = \frac{v^2}{r}$ aceleração de uma partícula (elétron) em trajetória curva de raio r , de massa m e velocidade v . Igualando a força atrativa de Coulomb ao produto da massa pela aceleração centrípeta, temos:

$$\frac{k(Ze)e}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (2.35)$$

Assim, multiplicando ambos os lados de (2.35) por $r/2$, obtemos a energia cinética E_c :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} \quad (2.36)$$

Tanto a energia cinética como a energia potencial variam com o inverso de r . Observe que a energia potencial é duas vezes maior, em valor absoluto, que a energia cinética:

$$E_p = -2E_c \quad (2.37)$$

O sinal (-) da expressão é uma propriedade geral dos sistemas em que a força é proporcional a $\frac{1}{r^2}$. A energia total é a soma da energia cinética e da energia potencial:

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} - \frac{kZe^2}{r} \Rightarrow E = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} \quad (2.38)$$

que é a energia em uma órbita circular para uma força do tipo $\frac{1}{r^2}$.

Lei de Coulomb: a força sobre uma carga q_2 a uma distância r da carga q_1 é dada por:

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = \frac{q_1 q_2}{r^2} k$$

onde $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$ (constante de permissividade no vácuo). Se as duas cargas têm igual sinal, elas se repelem, caso contrário, elas se atraem.

O átomo de Bohr pode ser mecanicamente estável, já que a força atrativa de Coulomb mantém o elétron em órbita, mas a teoria eletromagnética clássica diz que um átomo desse tipo seria eletricamente instável, pois o elétron, ao se mover em círculos, estaria sendo constantemente acelerado e portanto irradiaria energia eletromagnética com uma frequência igual à do movimento. Assim, de acordo com a teoria clássica, o átomo decairia rapidamente, com o elétron descrevendo uma espiral em direção ao núcleo à medida que perdesse energia por radiação. A solução para a estabilidade do átomo foi resolvida Bohr enunciando os postulados.

2.5.7.2 Os postulados de Bohr

O modelo de Bohr do átomo de hidrogênio está baseado nos seguintes postulados:

- Ao elétron, no átomo, somente é permitido estar em certos estados estacionários, sendo que cada um deles possui uma energia fixa e definida.

- Quando os elétrons do átomo estiverem nestes estados, ele não pode emitir luz. No entanto, quando o elétron passar de um estado de alta energia para um estado de menor energia, há a emissão de um *quantum* de radiação, cuja energia $h\nu$ é igual à diferença de energia entre os dois estados.
- Se o elétron estiver em qualquer um dos estados estacionários, o elétron se movimenta descrevendo uma órbita circular em volta do núcleo do átomo.
- Os estados eletrônicos permitidos são aqueles nos quais o momento angular do elétron (mvr) é quantizado e é um múltiplo inteiro de $\frac{h}{2\pi}$.

Dentre os quatro postulados, os dois primeiros estão corretos e são mantidos pela teoria quântica atual. O quarto postulado está parcialmente certo: o momento angular de um elétron é definido, mas não da maneira proposta por Bohr. O terceiro está completamente errado e não foi incorporado pela teoria quântica moderna.

No seu primeiro postulado (órbitas estáveis), Bohr “resolveu” o problema da estabilidade dos átomos postulando que apenas certas órbitas, chamadas de estados estacionários, são permitidas. Um átomo, portanto, irradia apenas quando o elétron sofre uma transição de uma órbita permitida para outra. Em outras palavras, o elétron do átomo de hidrogênio pode se mover apenas em certas órbitas circulares nas quais não perde energia por radiação.

O segundo postulado (frequência de fótons a partir da conservação da energia) relaciona a frequência da radiação às energias dos estados estacionários. Se E_i e E_f são as energias inicial e final do átomo, a frequência de radiação emitida durante uma transição é dada por:

$$E = h\nu \Rightarrow E_i - E_f = h\nu \Rightarrow$$

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \quad (2.39)$$

onde h é a constante de Planck. Este postulado é equivalente à hipótese de conservação de energia com a emissão de um fóton de energia $h\nu$. Combinando as eq. (2.38) e (2.39), obtemos a seguinte expressão para a frequência:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (2.40)$$

onde r_1 e r_2 são os raios das órbitas inicial e final.

Na quantização do momento angular (quarto postulado de Bohr), para que as frequências calculadas através da eq. (2.40) sejam as mesmas que resultam da fórmula de Rydberg-Ritz eq. (2.21), é necessário que os raios das órbitas estáveis sejam proporcionais aos quadrados de números inteiros. Bohr procurou uma condição quântica para os raios das órbitas estáveis que levasse a este resultado. Depois de muitas tentativas, descobriu que obteria a relação correta se postulasse que o momento angular de elétron em uma órbita estável é igual a um número inteiro vezes \hbar (“h barra”, a constante de Planck dividida por 2π , ou seja, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

Como o momento angular de uma partícula de massa m que está se movendo em uma órbita circular de raio r com velocidade tangencial v é igual a mvr , este postulado pode ser escrito na forma

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.41) \quad \text{condição quântica}$$

onde $\hbar = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js} = 6,582 \times 10^{-16} \text{ eVs}$.

A eq. (2.41) relaciona a velocidade tangencial v ao raio r . Mas a eq. (2.35), obtida a partir da segunda lei de Newton, fornece outra relação entre a velocidade tangencial e o raio:

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{kZe^2}{mr} \quad (2.42) \quad \text{condição clássica}$$

Podemos determinar o valor de r eliminando v nas eq. (2.41) e (2.42). Explicitando v na eq. (2.41) e elevando os dois membros ao quadrado, temos:

$$v^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2} \quad (2.43)$$

Comparando este resultado com a eq. (2.42) obtemos:

$$n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2} = \frac{kZe^2}{mr} \quad (2.44)$$

Explicitando r , temos:

$$r = n^2 \frac{\hbar^2}{mkZe^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (2.45)$$

onde a_0 é o chamado primeiro raio de Bohr:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} \cong 0,0529\text{nm} \quad (2.46)$$

Substituindo na eq. (2.40) $r(n_1)$ e $r(n_2)$ por seus valores, dados pela eq. (2.45), obtemos:

$$v = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = Z^2 \frac{mk^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (2.47)$$

Fazendo $Z = 1$ e $v = \frac{c}{\lambda}$ na eq. (2.47) e comparando o resultado com a fórmula de Rydberg-Ritz eq. (2.21), obtemos o seguinte valor para a constante de Rydberg:

$$R = \frac{mk^2e^4}{4\pi c\hbar^3} \quad (2.48)$$

Usando os valores de m , e e \hbar conhecidos em 1913, Bohr calculou o valor numérico de R e verificou que seu resultado concordava com o valor medido por espectroscopia.

Exemplo 2.4: Determine a energia e o comprimento de onda das três transições de maior comprimento de onda da série de Balmer (E_f ($n_f=2$), sabendo que $E_f = -13,6\text{eV} / n_f^2$ no estado fundamental.

2.5.7.2.1 Resumo do Modelo de Bohr

Da eq. (2.34) e (2.35), tem-se que

$$E = E_i - E_f$$

$$\lambda = \frac{hc}{E},$$

sendo $hc = 1240\text{eV}\cdot\text{nm}$

$$E_p = -\frac{kZe^2}{r} \quad (2.34)$$

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (2.35)$$

Por definição,

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2$$

dividindo (2.35) por $\frac{r}{2}$,

$$E_C = \frac{kZe^2}{2r} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.36)$$

o que indica que a energia cinética e potencial variam com $\frac{1}{r}$. Observe que a energia potencial é duas vezes maior em valor absoluto que a energia cinética

$$E = E_C + E_P = \frac{kZe^2}{2r} - \frac{ZZe^2}{r}$$

$$E = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r}$$

Mas, de acordo com a teoria clássica, o átomo decairia.

Os postulados:

- órbitas estáveis com energia fixa e definida;
- frequência de fótons a partir da lei da conservação da energia

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \quad (2.39)$$

onde ν é a frequência de transmissão, E_i e E_f as energias inicial e final, respectivamente.

Podemos combinar a frequência de transmissão σ com a definição de energia total

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r_1} \quad \text{energia inicial mais elevada}$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r_2} \quad \text{energia final mais baixa}$$

substituindo na eq. (2.39), tem-se

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{hZe^2}{h} \left(-\frac{1}{r_1} - \left(-\frac{1}{r_2} \right) \right)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{hZe^2}{h} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (2.40)$$

onde r_1 e r_2 são os raios inicial (mais alto) e final (mais baixo), respectivamente. Substituindo na eq. (2.40) r_1 por n_1 e r_2 por n_2 , que mantêm as relações

$$r_1 = n_1^2 \frac{a_0}{Z} \quad r_2 = n_2^2 \frac{a_0}{Z}$$

sendo que o raio de Bohr, a_0 é

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{2\pi}$$

onde

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

Efetuada as devidas substituições,

$$v = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \frac{1}{\hbar^2} = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{mk^2Z^2e^4}{2\pi 2\hbar^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$v = \frac{Z^2mk^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (2.47)$$

mas $v = \frac{c}{\lambda}$.

Mas para que as freqüências calculadas pelos postulados de Bohr (eq. (2.40)) sejam iguais àquelas de Rydberg e Ritz

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Era necessário que os raios das órbitas r_1 e r_2 sejam proporcionais ao quadrado dos números inteiros. Bohr propôs uma condição quântica que levasse a esse resultado. O quarto postulado:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (2.41) \quad n = 1, 2, 3...$$

Que é uma expressão que envolve a v , de origem quântica, mas temos outra relação que envolve v obtida a partir da segunda lei de Newton

$$\frac{kZe^2}{r_2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2.35)$$

podemos determinar r eliminando v das eq. (2.35) e (2.41)

$$v^2 = \frac{n^2\hbar^2}{m^2r^2} \quad e \quad v^2 = \frac{kZe^2}{mr}$$

igualando-se as duas equações anteriores

$$\frac{n^2\hbar^2}{m^2r^2} = \frac{kZe^2}{mr} \Rightarrow r = \frac{n^2\hbar^2}{mkZe^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (2.45)$$

2.5.7.3 Níveis de energia

A energia total do elétron no átomo de hidrogênio está relacionada ao raio da órbita circular pela eq. (2.38). Substituindo r por seus valores quantizados, dados pela eq. (2.45), temos:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{n^2 \frac{a_0}{Z}} = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{n^2 \frac{\hbar^2}{mkZe^2}} \Rightarrow E_n = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -Z^2 \frac{E_0}{n^2} \quad (2.49)$$

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

$$E_0 = \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{a_0} \cong 13,6\text{eV} \quad (2.50)$$

As energias E_n com $Z = 1$ são os níveis de energia permitidos para o elétron do átomo de hidrogênio.

Transições entre essas energias permitidas resultam na emissão ou absorção de um fóton cuja frequência é dada por $\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$ e cujo comprimento de onda é dado por

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E_i - E_f} \quad (2.51)$$

sendo que $hc = 1240 \text{ eVnm}^*$. Como as energias são quantizadas, as frequências e comprimentos de onda da radiação emitida pelo átomo de hidrogênio também devem ser quantizadas, o que está de acordo com o espectro observado, que é composto por linhas discretas. Na figura 2.21 é mostrado o diagrama de níveis d energia do hidrogênio.

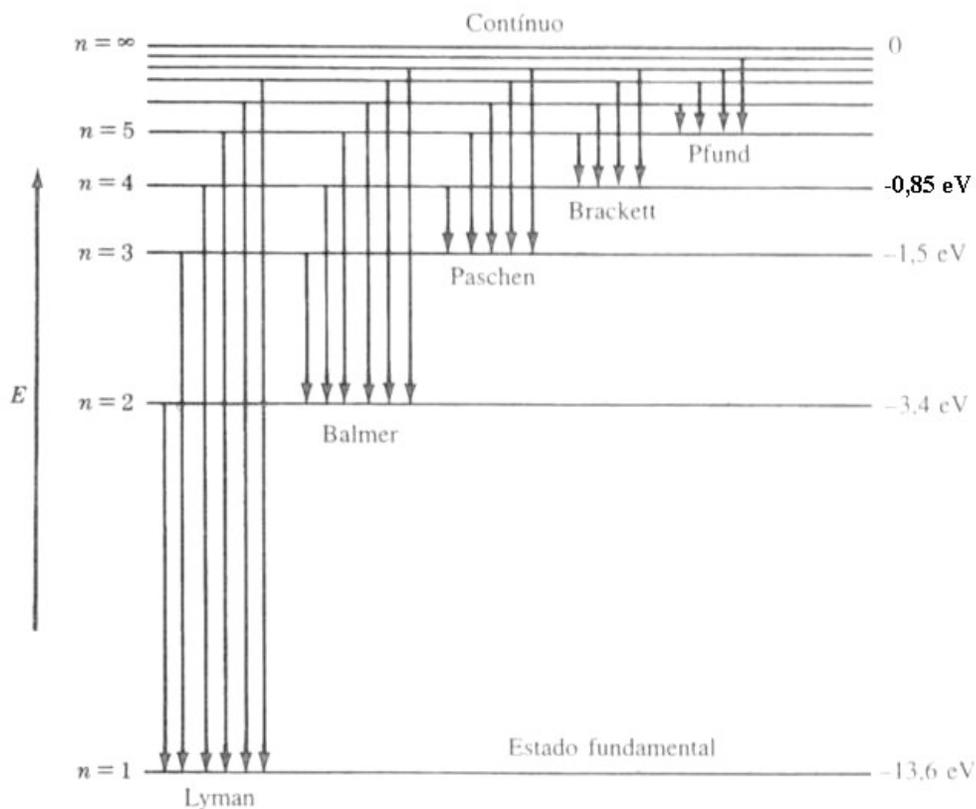


Figura 2.21 - Diagrama de níveis de energia do átomo de hidrogênio.

Exemplo: Determinar (a) a energia e (b) o comprimento de onda da linha de maior comprimento de onda da série de Lyman. Raciocínio da resolução: De acordo com a figura 2.24, a série de Lyman corresponde a transições cujo estado final tem a energia do estado fundamental, ou seja, $E_f = E_1 = -13,6\text{eV}$. Como λ varia inversamente com a energia, a transição de maior comprimento de onda é a

* Relembrando os valores de algumas constantes: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$; $c = 2,997 \times 10^8 \text{ m/s}$

transição de menor energia, que é a que envolve o primeiro estado excitado, $n = 2$, e o estado fundamental, $n = 1$.

(a) A energia do fóton é a diferença entre as energias dos estados inicial e final do elétron:

$$E = E_1 - E_F = E_2 - E_1 = \frac{-13,6\text{eV}}{2^2} - \frac{-13,6\text{eV}}{1^2} = -3,40 + 13,6 = 10,2\text{eV}$$

(b) O comprimento de onda é dado por:

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{1240\text{eV}\cdot\text{nm}}{10,2\text{eV}} = 121,6\text{nm}$$

Observação: Este fóton está na região do ultravioleta, fora portanto do espectro visível. Como as outras linhas da série de Lyman têm energias ainda maiores e portanto comprimentos de onda ainda menores, toda a série de Lyman está fora do espectro visível.

2.5.8 Limitações do modelo de Bohr

Durante algum tempo o modelo de Bohr foi extremamente atraente, ele explicava a enigmática regularidade nos espectros de linha (pela dedução do valor numérico de R que concordava com o valor medido por espectroscopia, dentro dos limites de precisão das constantes conhecidas). Bohr desenvolveu um modelo do átomo de hidrogênio que explicava porque as freqüências emitidas obedeciam a uma lei tão simples (série de Balmer) baseado nos seus postulados. Os níveis de energia quantizados para os elétrons, podiam ser calculados ($n = 1, 2, 3, \dots$). O número de elétrons em qualquer nível sendo limitados por $2n^2$, assim $n = 1$ contendo no máximo 2 elétrons, $n = 2$, 8 elétrons, $n = 3$, 16 elétrons e assim sucessivamente.

Apesar do sucesso espetacular, o modelo de Bohr do átomo foi abandonado 12 anos depois por apresentar muitas imperfeições. Não havia nenhuma justificativa para os postulados das camadas estacionárias e da quantização do momento angular, a não ser a de que esses postulados levavam a níveis de energia que estavam de acordo com os resultados experimentais. Além disso, os níveis de energia em si não explicavam a regularidade da tabela periódica embora tivessem sido introduzidas diversas conexões, o modelo era incapaz de explicar os detalhes dos espectros de átomos multieletrônicos e as ligações químicas.

A teoria de Bohr estava incorreta, mas trouxe importante contribuição a compreensão da estrutura atômica, dando embasamento para a atual teoria quântica, sendo a primeira tentativa de descrever os elétrons em átomos em termos de posição (órbita) e energia (níveis).

2.6 A mecânica quântica

2.6.1 Insucesso da mecânica clássica

Até então, havia dois pontos mal explicados pela física teórica. Um deles era o conflito entre o modelo ondulatório e corpuscular da luz e o outro era o fato do conceito da quantização de energia ter recebido um papel inexpressivo diante da

mecânica newtoniana. Por isso, era inevitável o desenvolvimento de uma nova teoria uma vez que a mecânica clássica é falha para pequenas partículas e hoje se sabe que esta é um caso particular (para objetos macroscópicos) da mecânica quântica e não o contrário.

Deve-se levar em conta que a radiação eletromagnética não é puramente um fenômeno ondulatório e nem uma corrente de partículas e sim que, em certas circunstâncias, comporta-se como onda e em outras, como partícula, nesta sugestão esta baseada a dualidade onda-partícula de de Broglie.

2.6.2 Dualidade onda-partícula e o comprimento de onda de de Broglie

Sabe-se que a propagação de ondas no espaço é bem diferente da propagação de partículas. Ondas curvam-se no espaço perante obstáculos (difração) e ondas idênticas interferem superpondo-se e gerando figuras de interferência (construtiva ou destrutiva). A propagação das partículas é bem diferente, elas deslocam-se seguindo trajetórias bem definidas. Duas partículas que se encontram no espaço jamais produzem figuras de interferência. As trocas de energia dessas duas entidades são muito diferentes, a energia das ondas se espalha no espaço e é continuamente cedida quando as frentes de onda interagem com a matéria. As partículas trocam energia em colisões que ocorrem em pontos e instantes determinados. Entretanto às vezes não se pode distinguir a propagação de uma onda daquela de um feixe de partículas. Quando o comprimento de onda for muito pequeno diante do tamanho das aberturas, os efeitos de difração são desprezíveis e a onda parece deslocar-se ao longo de trajetórias bem definidas. Os máximos e mínimos são tão próximos que se tornam inobserváveis. Analogamente quando um conjunto muito numeroso de partículas diminutas, cada qual trocando pequenas quantidades de energia, cede energia, o processo não pode ser distinguido da troca de energia de uma onda. Por exemplo, não se observam as colisões de moléculas de ar com nosso rosto quando sopra o vento. Percebemos, porém, as iterações de bilhões de partículas como se fosse uma onda continua. No início do século XX pensava-se que o som, a luz, ondas de radio e quaisquer outros tipos de radiação eletromagnética eram formados por ondas, entretanto elétrons, prótons, átomos e outros constituintes da matéria eram partículas. Notáveis experiências nos primeiros 30 anos daquele século permitiram verificar que: a luz trocava energia em pacotes discretos (os quanta) tal qual fosse um corpúsculo (sem troca continua de energia) e que os elétrons experimentavam difração e interferência ao propagar-se no espaço tal qual uma onda.

Em 1924, Louis de Broglie sugeriu que os elétrons (partículas) poderiam ter propriedades ondulatórias baseando-se na simetria com a luz, ou seja, uma vez que a luz possuía propriedades ondulatórias e corpusculares, talvez a matéria também tivesse características de ondas e de partículas.

A sugestão de de Broglie propõe que se assim como um fóton tem uma onda luminosa associada a ele, uma partícula material, por exemplo um elétron, tem uma onda associada que governa seu movimento, e uma vez que o universo é composto de matéria e radiação, a hipótese de de Broglie é essencialmente um estabelecimento da grande simetria da natureza. Segundo esta hipótese, tanto para a matéria como para a radiação, a energia total de uma entidade, E , está relacionada à frequência da onda associada, λ , com o seu movimento pela hipótese quântica de Planck,

$$\nu = \frac{E}{h} \Rightarrow E = h\nu \quad (2.52)$$

onde E é a energia do elétron, h é a constante de Planck. Tomando alguma das equações de Einstein para descrever o fóton, e rearranjando-as de modo a calcular o comprimento de onda propôs para a frequência e o comprimento de onda da onda associada ao elétron:

Igualando a eq. (2.52) e $E = mc^2$, tem-se

$$h\nu = mc^2 \Rightarrow h \frac{c}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \frac{h}{\lambda} = mc \Rightarrow \frac{h}{\lambda} = mv = p$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2.53)$$

e p o seu momento. A eq. (2.53) fundamenta o conceito da dualidade onda-partícula, de que toda a partícula de matéria em movimento apresenta propriedades ondulatórias, uma vez que relacionava propriedades corpusculares (E e p) e ondulatórias (ν e λ).

As equações de de Broglie eram propostas para qualquer tipo de matéria porém, para os corpos macroscópicos, os comprimentos de onda são tão pequenos que se torna impossível observar propriedades como a interferência e a difração características de uma onda. Não há relevância em considerar a natureza ondulatória de partículas macroscópicas como bolas de bilhar e edifícios, pois suas propriedades corpusculares são predominantes e suficientes para prever seu comportamento.

Devemos lembrar que os aspectos de partícula são enfatizados quando estudamos emissão ou absorção, enquanto que os aspectos ondulatórios são enfatizados quando se estuda o movimento a través de um sistema (uma bola como um elétron). Mas é impossível observar ambos comportamentos simultaneamente. Até 1927, não havia evidência experimental que comprovasse a teoria de de Broglie (sendo uma hipótese inteiramente especulativa). Foi neste ano que, acidentalmente, C. J. Davisson e L. H. Germer observaram a difração dos elétrons quando estudavam o espalhamento destes por um alvo de níquel. Existe um grande número de experimentos cujos resultados somente podem ser explicados se as entidades que normalmente descrevemos como partículas se comportarem como ondas.

Experiências em anos recentes demonstraram que a hipótese de de Broglie sobre a natureza dual dos elétrons estava correta, identificando a difração e a interferência das ondas associadas a eles. O aparecimento de um padrão de difração ou de interferência da radiação eletromagnética é uma característica do comportamento ondulatório desta. Portanto, padrões similares evidenciam diretamente o comportamento ondulatório de partículas. Na fig. 2.22, quando um feixe de elétrons acelerados passa por uma fenda dupla, estes produzem um padrão de interferência visível ao atingir uma tela fluorescente, que pode ser fotografada. Se os elétrons não apresentassem movimento ondulatório, observaríamos regiões iluminadas apenas na frente das duas fendas.

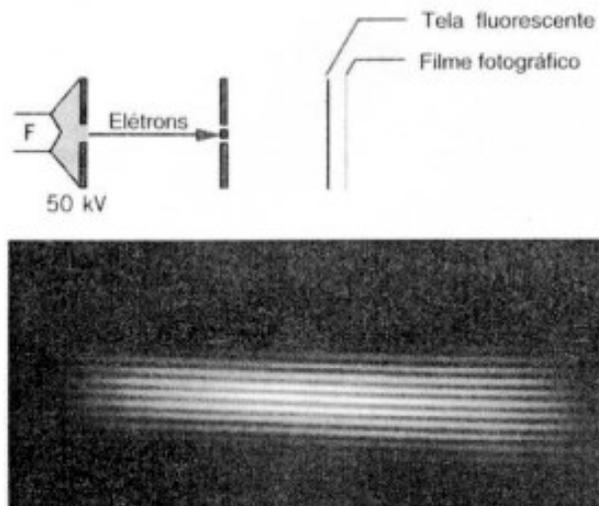


Figura 2.22 - Esquema para produzir interferência de fenda dupla com elétrons e o padrão resultante da interferência.

Uma abertura circular ao invés de uma fenda dupla produz o padrão de difração mostrado na fig. 2.23. Na fig. 2.24, podemos comparar os resultados da difração da luz e de um feixe de elétrons numa aresta retilínea. A comparação é uma evidência de que elétrons apresentam comportamento ondulatório, assim como a luz (radiação eletromagnética visível ao olho humano). O mesmo comportamento é verificado para nêutrons e átomos de hélio. Mas como uma partícula pode produzir padrão de interferência? A resposta pode ser baseada na idéia de que uma única frente de onda ao passar através das fendas se divide e depois se recombina sobre a tela.

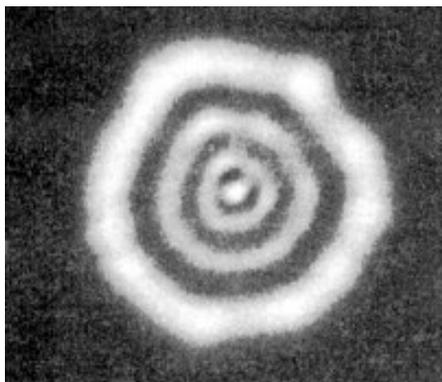


Figura 2.23 - Padrão de difração de elétrons utilizando uma abertura circular de 30 μm de diâmetro e elétrons de 100 keV.

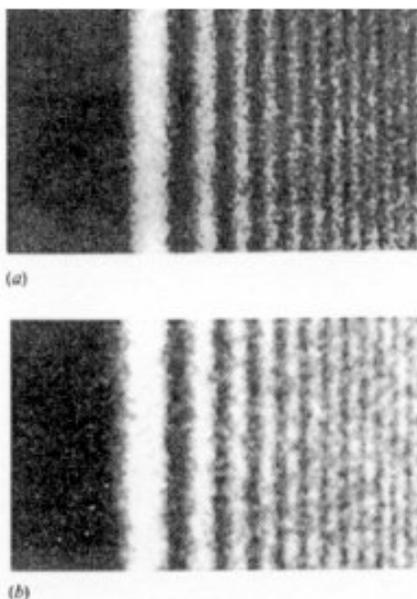


Figura 2.24 - Difração (a) da luz e (b) de elétrons numa aresta retilínea.

Como já foi mencionado, essas experiências só foram realizadas recentemente, quando os equipamentos disponíveis apresentavam a precisão necessária, e portanto, a hipótese de de Broglie foi formulada baseada em argumentos indiretos, fundamentados na simetria da natureza. A matéria e a radiação tinham em comum o fato de ambas serem formas de energia (uma poderia ser transformada na outra) e de serem governadas pela simetria espaço-tempo da teoria da relatividade de Einstein. Uma vez confirmada, relação de de Broglie nos fornece um meio de calcular o comprimento de onda associado ao comportamento ondulatório da matéria.

Em resumo: a luz que ordinariamente imaginamos como onda tem propriedades corpusculares – efeito fotoelétrico e espalhamento Compton, os elétrons comumente considerados partículas sofrem difração e interferência. Assim todos os portadores de momento e Energia (e^- , átomos, luz, som) tem ambas as características propagam-se como ondas e trocam energia como partículas. Estas afirmações permitem distinguir um o comportamento clássico e quântico:

- Partícula clássica: comportasse como bolinha de chumbo, pode ser localizada no espaço, sofre desvios por colisões, troca E num instante t , nas colisões obedece as leis de conservação de E e quantidade de movimento. Não exhibe interferência nem difração.
- Onda clássica: comportasse como onda na água, exhibe interferência e difração, tem energia distribuída continuamente no tempo e espaço. Nenhuma entidade clássica pode ser ao mesmo tempo partícula ou onda.

2.6.3 Ondas, pacotes de onda e partículas

Conforme acabamos de ver, é muito forte a evidência de que a matéria tem caráter ondulatório. Ainda assim, a evidência do caráter corpuscular da matéria é tão forte quanto a anterior. A diferença básica entre estes dois pontos de vista é que a posição de uma partícula pode ser localizada tanto no espaço quanto no tempo, mas uma onda não pode, pois está distribuída ao longo destas duas dimensões.

Vamos tentar conciliar essas duas abordagens vendo se é possível agrupar um conjunto de ondas de tal maneira que, ao final, tenhamos alguma coisa que se assemelhe a uma partícula. Tudo o que dissermos será válido para todos os tipos de onda, sejam ondas mecânicas, ondas eletromagnéticas ou ondas de de Broglie. Discutiremos a seguir a localização de uma onda no espaço e no tempo.

2.6.3.1 Localização de uma onda no espaço

A fig. 25a é um “instantâneo” de uma onda, obtido num instante de tempo arbitrário, digamos $t = 0$. A onda se estende desde $x = -\infty$ até $x = +\infty$ e possui bem definidos um comprimento de onda λ_0 e um número de onda $k_0 (=2\pi/\lambda_0)$, como mostra a fig. 25b. Entretanto, não há nada nesta onda que possa sugerir a localização no espaço que associamos à palavra “partícula”. Ou seja, se a onda da fig. 28a representa uma partícula, a incertezas Δx da sua posição ao longo do eixo x é infinita: ela poderia estar em qualquer lugar sobre o eixo x .

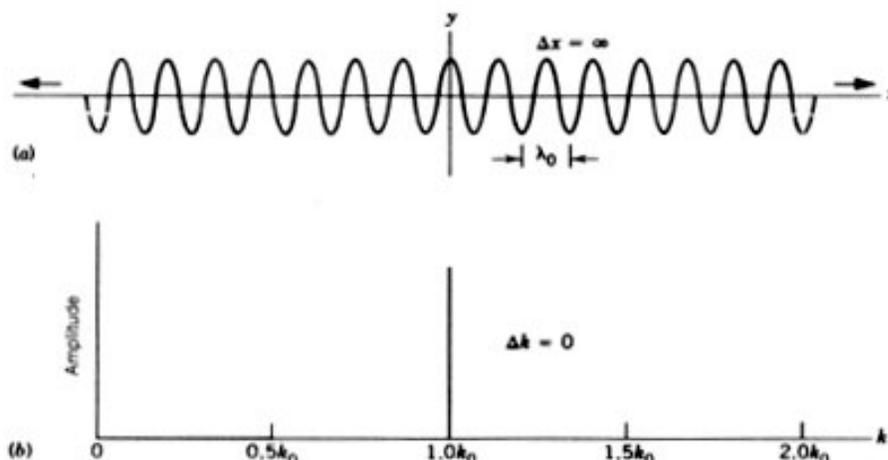


Figura 2.25 - (a) Uma onda harmônica observada em $t = 0$ e (b) a distribuição dos números de onda, mostrada na forma de um gráfico da amplitude de um harmônico em função do seu número de onda (todas as ondas com $k \neq k_0$ têm amplitude igual a zero).

É possível criar quase qualquer forma de onda que desejarmos fazendo um somatório de ondas senoidais com números de onda, amplitudes e fases adequadamente escolhidos. A fig. 26a mostra um pacote de onda que pode ser construído desta forma. A soma deste conjunto infinito de ondas forma uma onda senoidal localizada numa certa região de largura Δx e, devido à interferência destrutiva, é zero em todos os outros pontos. Temos agora uma localização no espaço, medida por Δx , o comprimento do pacote. O preço que pagamos é o sacrifício da “pureza” da onda original, pois agora o nosso pacote não contém mais um único número de onda k_0 , mas sim uma distribuição de números de onda centrados em torno de k_0 (fig. 26b).

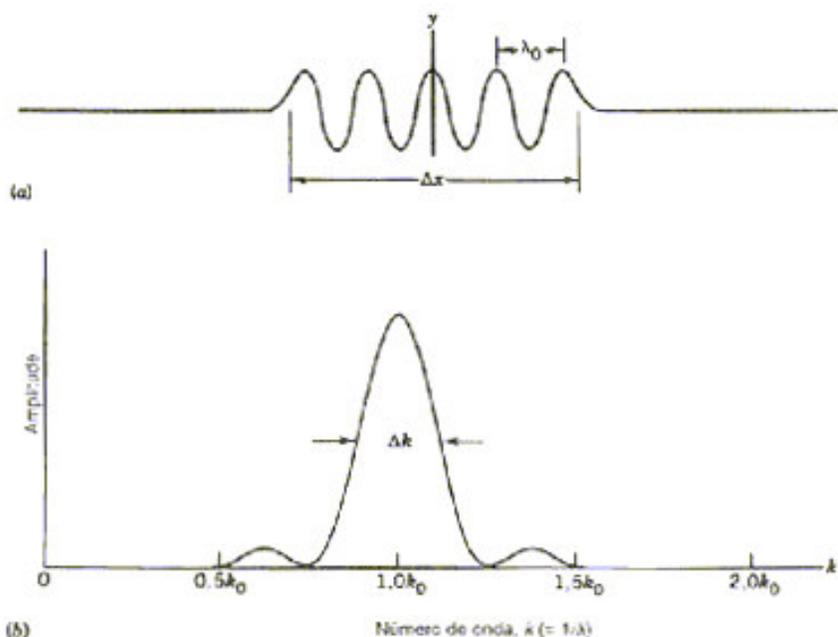


Figura 2.26 - (a) Um pacote de onda de comprimento Δx , observado em $t = 0$ e (b) as amplitudes relativas dos vários harmônicos que se combinam para formar o pacote (o pico central tem largura Δk).

Seja Δk na fig. 25b uma medida aproximada do espalhamento dos números de onda que formam o pacote da fig. 25a. É razoável supor que, quanto mais bem definido (isto é, mais semelhante a uma partícula) quisermos que seja o pacote de onda, mais larga a faixa de números de onda que precisaremos usar para construí-lo. Na fig. 24a, por exemplo, o “pacote” não estava de forma alguma definido ($\Delta x \rightarrow \infty$), mas por outro lado precisávamos combinar apenas de um único número de onda para “construí-lo” ($\Delta k = 0$). No outro extremo, poderíamos construir um pacote extremamente bem definido ($\Delta x \rightarrow 0$), mas para isso precisaríamos de onda ($\Delta k \rightarrow \infty$). Em geral, à medida que Δx diminui, Δk aumenta, e vice-versa. A relação entre estas grandezas é muito simples,

$$\Delta k \cdot \Delta x \approx 1. \quad (2.54)$$

O símbolo \approx , que aparece na eq. (2.54), deve ser interpretado como “é da ordem de”, já que, não definimos Δx ou Δk de forma muito precisa.

2.6.3.2 Localizando uma onda no tempo

Uma partícula está localizada no tempo, assim como no espaço. Se substituíssemos a variável espacial x na fig. 24a pela variável temporal t (e o comprimento de onda λ_0 pelo período T_0), aquela figura mostraria, então, como a nossa onda iria variar no tempo ao passar por um determinado ponto fixo, digamos $x = 0$. Como no caso anterior, nada nesta onda sugere a localização no tempo que associamos à palavra “partícula”, porque uma partícula passaria pelo nosso ponto de observação num instante de tempo determinado, em vez de se estender por um intervalo de tempo infinito.

Podemos construir um pacote de onda no tempo, assim como no espaço. A fig. 25a pode ilustrar este fato, desde que se substituam as variáveis espaciais pelas

variáveis temporais correspondentes, como fizemos anteriormente, e também substituíamos o número de onda k_0 pela frequência angular ω_0 . Por analogia com a eq. (2.54), a duração t do nosso novo pacote de onda está relacionada com o espalhamento $\Delta\omega$ das frequências angulares necessárias para a construção do pacote através da equação

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \approx 1. \quad (2.55)$$

Esta equação tem muitas aplicações práticas. Por exemplo, a maior parte da informação na sociedade moderna, incluindo comunicação telefônica, radar e armazenamento de dados em computador, é enviada de um ponto a outro sob a forma de pulsos. Os amplificadores eletrônicos através dos quais passam esses pulsos devem ser sensíveis a toda a faixa de frequências incluídas nos pulsos que eles foram projetados para receber.

2.6.4 O princípio da incerteza de Heisenberg

Em um teorema famoso denominado “princípio da incerteza de Heisenberg”, O físico alemão Werner Heisenberg, em 1927, demonstrou matematicamente que existe uma limitação rígida e natural em nossa capacidade de descrever o movimento de partículas muito pequenas. Para partículas macroscópicas, as grandezas posição e velocidade podem ser facilmente mensuradas, mas o mesmo não acontece para partículas subatômicas. O princípio da incerteza preconiza que “não é possível determinar, simultaneamente, a posição e o momento* de uma partícula subatômica com precisão ilimitada”. Isso ocorre porque para fazer a medição da posição de um elétron é necessário interagir o mesmo utilizando outra partícula como um fóton, por exemplo, (ou uma força elétrica ou magnética) a qual, ao colidir com o elétron, irá alterar seu estado inicial e assim impossibilitar a medição precisa do seu momento para aquele estado.

2.6.4.1 A relação de incerteza de Heisenberg

A eq. (2.54) se aplica a todas as espécies de ondas. Vamos então aplica-la às ondas de de Broglie. Escrevamos, para a grandeza Δk que aparece naquela equação,

$$\Delta k = \Delta\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) = \Delta\left(\frac{2\pi p_x}{h}\right) = \frac{2\pi}{h} \Delta p_x \quad (2.56)$$

onde identificamos λ com o comprimento de onda de de Broglie para a partícula e o substituímos por $\frac{h}{p_x}$. O subscrito que a parece no momento linear nos recorda que

estamos lidando apenas com o movimento ao longo do eixo x. Substituindo este resultado na eq. (2.54), temos

$$\Delta k \cdot \Delta x = \frac{2\pi}{h} \Delta p_x \cdot \Delta x \approx 1 \quad (2.57)$$

ou

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \frac{h}{2\pi}. \quad (2.58)$$

* Como é possível notar na eq. (2.57), momento (p), ou quantidade de movimento, é o produto da massa (m) com a velocidade (v).

Segundo esta expressão o produto dos erros cometidos na medida é sempre maior ou igual a $h/2\pi$, você deve observar que novamente h , distingue o resultado quântico do clássico, se $h=0$ não haveria limitação nas medidas e estaríamos perante um caso clássico.

Levando-se em conta o fato de que o momento linear é um vetor, podemos generalizar a relação (2.58) para

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \frac{h}{2\pi}, \quad (2.59a)$$

$$\Delta p_y \cdot \Delta y \approx \frac{h}{2\pi}, \quad (2.59b)$$

$$\Delta p_z \cdot \Delta z \approx \frac{h}{2\pi}. \quad (2.59c)$$

As eq. (2.59) são as relações de incerteza de Heisenberg, obtidas pela primeira vez por Werner Heisenberg, em 1927. Elas podem ser consideradas como a formulação matemática do princípio da incerteza de Heisenberg. Segundo essas expressões, as trajetórias muito bem definidas do modelo de Bohr não tem nenhum significado uma vez que jamais poderão ser demonstradas experimentalmente.

O objetivo da mecânica quântica é representar uma partícula por meio de um pacote de onda cuja amplitude seja grande na posição em que a partícula é mais provável de ser encontrada, e seja pequena em todo o resto do espaço. A largura Δx do pacote de onda indica alguma coisa acerca da provável localização da partícula. Entretanto, como vimos, a construção de um pacote de onda como este requer a superposição de ondas com uma faixa Δk de números de onda ou, equivalentemente, uma faixa Δp_x de momentos lineares. Portanto, um outro modo de enunciar o princípio da incerteza é: uma partícula pode ser descrita por um pacote de onda em que tanto a posição quanto o momento linear variem dentro de faixas arbitrariamente pequenas. À medida que você faz a faixa de variação de um deles menor, a faixa do outro se torna maior, como mostram as eq. (2.59).

Muito embora uma medida individual do momento de uma partícula possa fornecer um valor arbitrariamente preciso, este valor pode estar em qualquer ponto da faixa Δp_x em torno do valor “verdadeiro” p_x . (Na verdade, a mecânica quântica nos diz que não podemos determinar o “verdadeiro” valor de p_x , porque haverá sempre uma incerteza Δp_x .) Se repetirmos a medição um grande número de vezes em sistemas identicamente preparados, nossos resultados se aglomerarão em torno p_x de com uma distribuição estatística caracterizada pela largura Δp_x .

Estas limitações não têm nada a ver com os problemas práticos dos processos de medida. De fato, as eq. (2.59) supõem instrumentos ideais. Na prática, seu resultado será sempre pior. Às vezes, essas relações são escritas com um símbolo “ \geq ” no lugar do símbolo “ \approx ”, para nos lembrar desse fato.

Quando usamos a palavra “partícula” para descrever objetos como os elétrons, surge na nossa mente a imagem de um pontinho movendo-se numa trajetória, sendo sua posição e velocidade bem definidas em todos os instantes. Este modo de pensar é uma extensão natural de experiências familiares com objetos como bolas de beisebol e pedrinhas, que podemos ver e tocar. Não obstante, precisamos aceitar o fato de que esta imagem simplesmente não se verifica experimentalmente além dos limites estabelecidos pelo princípio da incerteza. O universo quântico é um mundo situado além da nossa experiência direta, e precisamos estar preparados para novas maneiras de pensar.

2.6.4.2 A relação de incerteza energia-tempo

Por analogia com a equação de Einstein para o fóton ($E = h\nu$), a incerteza na frequência de uma onda material está relacionada com a incerteza na energia E da partícula correspondente por meio da expressão $\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h}$. Substituindo esta relação na eq. (2.55), obtemos, com $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$,

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad (2.60)$$

que é a relação matemática do princípio da incerteza expressa em termos de parâmetros diferentes. Em palavras, ela diz: “não é possível determinar ao mesmo tempo a energia e a coordenada temporal de uma partícula, com precisão ilimitada”.

Todas as medidas de energia carregam uma incerteza intrínseca, a menos que você disponha de um tempo infinito para a realização da medida. Num átomo, por exemplo, o estado de energia mais baixa (estado fundamental) possui uma energia bem definida porque o átomo normalmente existe indefinidamente naquele estado. As energias de todos os estados de energia mais alta (estados excitados) são definidas com menor precisão porque o átomo (mais cedo ou mais tarde) irá decair espontaneamente para um estado de menor energia. Em geral, você dispõe apenas de um certo tempo Δt , de modo que a sua medida da energia terá uma incerteza ΔE dada por $\frac{(h/2\pi)}{\Delta t}$.

Deve-se então abandonar o conceito do elétron percorrendo uma órbita definida (modelo de Bohr) na qual se conhece Δp e Δx , e substituí-lo pela idéia da probabilidade de se localizar um elétron em uma determinada posição, ou num volume ou região do espaço.

Estava claro para os físicos teóricos do início da década de 20 (1920) que era necessário desenvolver uma nova mecânica uma vez que as tentativas de impor as condições da quantização nas equações de Newton não tinham sido bem sucedidas. Esta iria se denominar mecânica quântica, ou mecânica das ondas, as ondas deveriam preencher o espaço em torno das partículas e suas propriedades deveriam ser descritas por uma função de onda. As equações fundamentais da Mecânica Quântica foram apresentadas entre 1925-1926. No princípio haviam dos conjuntos de equações independentes, as equações desenvolvidas por Heisenberg em 1925 estavam baseadas na álgebra de Matrizes e as equações de Schrodinger, se valiam de equações diferenciais de segunda ordem, cedo ficou claro que ambos conjuntos de equações eram soluções matemáticas de uma mesma equação chamada função de onda.

2.6.5 A função de onda

A esta altura você já deve estar se sentindo à vontade com o fato de que uma partícula em movimento pode ser vista como uma onda, e já deve saber como medir o seu comprimento de onda. Mas uma pergunta permanece: “Qual é a grandeza cuja variação no tempo e no espaço produz esta onda?” Em palavras simples: “O que é que está ondulando?”

Quando lidamos com uma corda, podemos representar a perturbação ondulatória pelo deslocamento transversal y . para ondas sonoras, utilizamos a pressão superficial Δp e para ondas eletromagnéticas, o campo elétrico E . Para

ondas que representam partículas, introduzimos a função de onda Ψ . O problema a ser resolvido pode ser o de um próton movendo-se ao longo do eixo de um tubo onde se fez vácuo num acelerador de partículas, um elétron de condução movendo-se através de um fio de cobre, ou um elétron orbitando em torno do núcleo de um átomo de hidrogênio. Seja qual for o caso, se conhecemos a função de onda $\Psi(x,y,z,t)$ em todos os pontos do espaço e em todos os instantes de tempo, saberemos tudo o que se pode saber sobre o comportamento da partícula.

Antes de nos aprofundarmos no significado físico da função de onda, vamos analisar um problema que envolve a radiação em vez da matéria: uma onda eletromagnética plana que se propaga pelo espaço vazio. Podemos pensar nesta onda (seguindo o raciocínio de Maxwell) como uma distribuição de campos elétricos e magnéticos que varia no espaço e no tempo ou (seguindo Einstein) como um feixe de fótons, cada um movendo-se com a velocidade da luz. Na primeira descrição, a taxa por unidade de área com que a energia é transportada pela onda é proporcional a E^2 , onde E é a amplitude do vetor campo elétrico. Na segunda descrição, esta taxa é proporcional ao número médio de fótons por unidade de volume do feixe, sendo que cada fóton possui uma energia $h\nu$. Vemos aqui uma conexão entre as descrições corpuscular e ondulatória da radiação, isto é, a noção (proposta pela primeira vez por Einstein) de que o quadrado da intensidade do campo elétrico fornece uma medida direta da densidade média dos fótons.

Max Born propôs que a função de onda Ψ para um feixe de partículas fosse interpretada desta mesma forma, isto é, que o seu quadrado seja uma medida direta da densidade média das partículas do feixe. Em muitos problemas, entretanto, tais como a estrutura do átomo de hidrogênio, há apenas um elétron presente. Qual é então o sentido de falarmos na “densidade média das partículas”? Born propôs que, nestes casos, deveríamos interpretar o quadrado da função de onda em qualquer ponto como sendo a probabilidade (por unidade de volume) de que a partícula esteja naquele ponto.* Especificamente, se dV for um elemento de volume localizado num ponto de coordenadas (x, y, z) então a probabilidade de que a partícula seja encontrada naquele elemento de volume num instante de tempo t é proporcional a $\Psi^2 dV$. Talvez por analogia com a densidade de massa comum (massa por unidade de volume) denominamos o quadrado do módulo da função de onda uma densidade de probabilidade, isto é, uma probabilidade por unidade de volume.

Observe que a relação entre a função de onda e sua partícula associada é estatística, envolvendo apenas a probabilidade de que a partícula se encontre dentro de um elemento de volume determinado. Na física clássica, também lidamos com partículas em bases estatísticas, mas nesses casos os métodos estatísticos são apenas uma forma prática de tratar um grande número de partículas. Na mecânica quântica, entretanto, a natureza estatística é intrínseca e ditada pelo princípio da incerteza que, como vimos, estabelece limitações sobre o significado que podemos atribuir à palavra “partícula”.

A probabilidade de que a nossa partícula esteja em algum lugar dever ser igual à unidade (correspondente a 100% de chance de encontra-la) de modo que temos

* A função de onda Ψ é geralmente uma quantidade complexa; isto é, ela envolve a $\sqrt{-1}$, que é representada pelo símbolo i . O símbolo Ψ^2 (escrito de forma mais apropriada como $|\Psi|^2$) significa o quadrado do valor absoluto da função de onda. Esta quantidade é sempre real. Somente o quadrado da função de onda possui interpretação física, e não a própria função.

$$\int \Psi^2 dV = 1 \quad (2.61) \text{ (condição de normalização)}$$

sendo a integração estendida a todo o espaço. Normalizar uma função de onda significa multiplicá-lo por um fator constante, escolhido de modo que a eq. (61) seja satisfeita.

Por último, temos uma pergunta óbvia: Dado um problema qualquer, como sabemos qual é a função de onda? As ondas numa corda e as ondas sonoras são governadas pelas leis da mecânica newtoniana. As ondas eletromagnéticas são previstas e descritas pelas equações de Maxwell. De onde vêm as funções de onda?

Em 1926, Erwin Schrödinger, inspirado pelo conceito de de Broglie, pensou da seguinte maneira: a ótica geométrica lida com raios e com o movimento da luz em linha reta; ela mostrou ser um caso particular de uma ótica ondulatória muito mais geral. A mecânica newtoniana também possui “raios” (as trajetórias) e movimento em linha reta (das partículas livres). Poderia ser ela um caso particular de uma mecânica ondulatória muito mais geral, mas ainda desconhecida?

Schrödinger construiu uma teoria de notável sucesso baseando-se nesta analogia. Sua característica central é uma equação diferencial, conhecida atualmente como equação de Schrödinger, que governa a variação da função de onda Ψ , no espaço e no tempo, para toda uma extensa gama de problemas.

Obtemos soluções para os problemas da mecânica clássica manipulando as leis do movimento de Newton; obtemos soluções de os problemas do eletromagnetismo manipulando as equações de Maxwell; e, exatamente dentro do mesmo espírito, muitas vezes encontramos soluções para os problemas da física atômica manipulando a equações de Schrödinger.

2.6.5.1 A equação de Schrödinger

De Broglie sugeriu que as propriedades das partículas podem ser descritas por uma onda, $p = \frac{h}{\lambda}$. Schrödinger fez a seguinte generalização: qualquer sistema quântico pode ser representado por uma equação análoga à das ondas estacionárias, chamada função da onda Ψ (letra grega psi). Para uma onda estacionária (por exemplo, uma corda vibrante), cuja amplitude em qualquer ponto pode ser descrita por uma função $f(x)$, demonstra-se que:

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x). \quad (2.62)$$

Considerando-se o elétron como uma onda movendo-se em uma direção:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi. \quad (2.63)$$

Para o elétron movendo-se em três dimensões:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (2.64)$$

substituindo as diferenciais parciais por ∇ ,

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (2.65)$$

substituindo (2.64) nesta equação:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \quad (2.66a)$$

ou

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0 \quad (2.66b)$$

A energia total do sistema é $E = E_C + E_P$ e $E_C = \frac{1}{2}mv^2$, assim, $\frac{1}{2}mv^2 = E - E_p$ e $v^2 = \frac{2}{m}(E - E_p)$ e introduzindo v^2 em (2.66b):

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0. \quad (2.67)$$

Esta última expressão é a forma familiar da equação de Schrödinger.

Diversas funções de onda Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 , etc, podem ser obtidas da eq. (2.66a), cada uma chamada orbital, correspondendo às energias dos elétrons e às distribuições espaciais em torno do núcleo. Para o hidrogênio, o seu elétron ocupará o nível energético mais baixo, E_1 , e a função de onda Ψ_1 descreve o correspondente orbital. Orbital atômico é a região do espaço ou volume onde há a máxima probabilidade de encontrar um elétron (s, p, d e f). Para os outros átomos, existe uma série de soluções aceitáveis da eq. (2.66a) e cada orbital pode ser descrito por um conjunto de números quânticos.

As equações matemáticas de Schrödinger forneceram uma descrição satisfatória da estrutura atômica em termos de energia, não contrariando o princípio da incerteza e aceitando as características ondulatórias dos elétrons. Devia ser abandonado então o conceito do elétron percorrendo órbita definida na qual se conhece velocidade e posição, o mesmo devia ser substituído pela seguinte generalização: qualquer sistema quântico pode ser representado por uma equação análoga às equações de onda.

O modelo atual do átomo consiste na solução da equação de Schrödinger a qual fornece os quatro números quânticos característicos para cada elétron os quais especificam completamente o orbital (a função de onda). Resumindo, um elétron em um átomo fica descrito completamente uma vez que tenham sido especificados os quatro números quânticos e levando-se em conta restrições tais como o princípio de exclusão de Pauli que será estudado a seguir.

2.6.6 A estrutura atômica do modelo atual

Na figura 2.27 é mostrada um gráfico da distribuição eletrônica segundo o modelo de Bohr (a) e o modelo do átomo sugerido pela mecânica quântica (b).

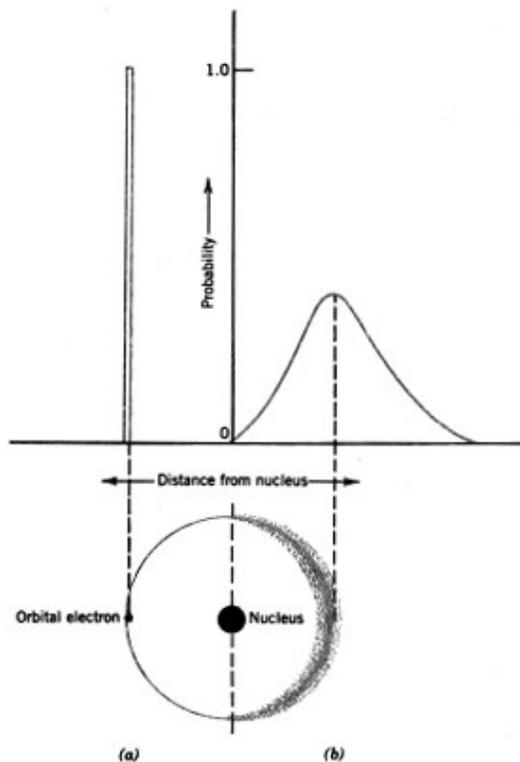


Figura 2.27 - Distribuição eletrônica segundo o modelo de Bohr (a) e o modelo do átomo da mecânica quântica (b).

Bohr, em sua teoria, precisou postular a existência dos números quânticos. Já na mecânica quântica, as soluções da equação de Schrödinger resultam em funções de quatro números quânticos:

- número quântico principal n : representa os níveis de energia principais do elétron e pode ser imaginado em termos de camadas no espaço nas quais é grande a probabilidade de encontrar um elétron com um valor particular de n . Os valores de n são inteiros positivos (1, 2, 3, ...) sendo que $n = 1$ indica a camada mais próxima do núcleo. Quanto maior for o valor de n , mais distante do núcleo se situa a camada e, por conseguinte, maior é o valor do número quântico principal do elétron e mais longe do núcleo se encontra o elétron (em média no tempo). O número máximo de elétrons por nível de energia n é igual a $2n^2$. Para átomos monoelétrônicos, indica sua energia por meio da equação:

$$E = -\frac{me^4Z^2}{8\epsilon_0^2n^2h^2}, \quad (2.68)$$

onde, m e e são a massa e a carga do elétron e Z é o número de prótons do núcleo do átomo.

- número quântico momento angular orbital, azimutal ou secundário l : define o momento angular do elétron. Este número quântico especifica os subníveis de energia dentro dos níveis principais de energia e também a subcamada na qual é elevada a probabilidade de encontrar o elétron, se esse nível de energia estiver ocupado. O número quântico secundário está relacionado com a forma do orbital (s, p, d, f). Se o elétron tem momento angular (mvr), terá energia cinética de movimento angular, $E_{\text{Cmov. angular}} = \frac{1}{2}mv^2r$, a qual está limitada pela energia total

do eletro. Portanto, a teoria restringe os valores de l de acordo com n . Os valores permitidos de l são números inteiros de 0 a $n-1$. O número máximo de elétrons por subnível é mostrado na tabela 2.3.

| Valor de l | Subcamada | Número máximo de elétrons |
|--------------|-----------|---------------------------|
| 0 | s | 2 |
| 1 | p | 6 |
| 2 | d | 10 |
| 3 | f | 14 |

Tabela 2.3 - Relação l , subcamada e máximo de elétrons por subcamada.

- número quântico orbital magnético m_l : fornece informações sobre a orientação de um orbital no espaço. Um elétron com momento angular pode ser comparado a uma corrente elétrica circulando por uma espira de cobre. Conseqüentemente, observa-se um campo magnético devido a esta corrente e, como este magnetismo tem sua origem no momento angular l , os valores permitidos de m_l dependem de l . O termo magnético é relativo ao fato de que os orbitais de uma dada subcamada possuem diferentes energias quantizadas na presença de um campo magnético. O número de diferentes orientações possíveis de um orbital depende do valor de l de cada orbital. Número quântico orbital magnético pode assumir valores inteiros no intervalo de $-l$ a $+l$. Para $l = 0$ há um só valor possível de m_l , que é zero. Quando $l = 1$, há três valores permitidos de m_l , -1 , 0 e $+1$. Em geral, há $2l + 1$ valores permitidos de m_l . Em termos da notação s, p, d e f dos orbitais, há, no máximo, um orbital s, três orbitais p, cinco orbitais d e sete orbitais f para cada subnível de energia s, p, d e f.
- número quântico magnético de spin do elétron m_s : o elétron por si só possui um momento angular intrínseco já que uma partícula carregada em rotação comporta-se como um pequeno ímã. Este número quântico especifica dois possíveis sentidos de rotação do elétron em torno de um eixo próprio, podendo assim apresentar dois valores: $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Note que dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital, mas se isso acontecer, os seus spins têm que ser opostos.

| Número quântico | Nome | Valores |
|-----------------|------------|---------------------------------|
| n | principal | 1, 2, 3, ... |
| l | secundário | 0, 1, 2, 3, ... (n-1) |
| m_l | magnético | $l, \dots, 0, \dots, -l$ |
| m_s | spin | $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ |

Tabela 2.4 - Números quânticos: intervalos de valores possíveis.

A descoberta do spin dos elétrons foi realizada em 1921 pelos físicos alemães Stern & Walter Gerlach. Eles observaram que quando um feixe de átomos neutros de prata (obtidos pela vaporização do metal) passava entre ímãs o feixe se separava em dois, isso significava que metades dos átomos de prata atuavam como ímãs que se orientavam em uma direção e a outra metade em direção oposta, como

mostrado na montagem da fig. 2.28. Dois elétrons no mesmo nível de energia apresentam spins opostos e não se atraem como os ímãs comuns porque a repulsão eletrostática (das cargas iguais) é maior do que a atração magnética. Dito par eletrônico não é magnético porque o magnetismo de um spin se cancela com o magnetismo do outro. No caso da prata o único elétron 5s não tem companheiro, assim seu spin não é cancelado, desta forma a prata é paramagnética.

2.6.7 Os níveis eletrônicos de energia

A mecânica quântica descreve e deduz um conjunto de níveis de energias eletrônicas quantizadas, discretas e específicas que um elétron em um átomo pode possuir. Imaginemos uma escada: a energia potencial de um objeto num de seus degraus depende da altura em relação ao solo do degrau onde ele se encontra (ver fig. 2.28). O objeto só pode assumir os níveis de energia potencial relativos aos degraus, não havendo níveis intermediários disponíveis. Além disso, quanto mais afastado do chão, maior é a energia potencial associada ao degrau. Os níveis de energia funcionam semelhantemente para os elétrons com a diferença de que é a energia total do elétron que é quantizada ($E_k + E_p$) e não apenas sua energia potencial.

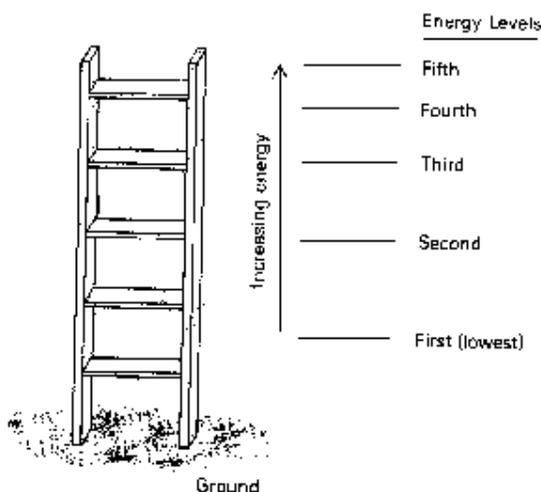


Figura 2.28 - Analogia aos níveis eletrônicos de energia.

Um diagrama completo de níveis de energia é mostrado na fig. 2.29, para o átomo de sódio usando o modelo da mecânica ondulatória. Pode-se observar que:

- o menor número quântico é aquele ocupando o mais baixo nível de energia, por exemplo, a energia do estado $1s < 2s < 3s$;
- dentro de cada camada, a energia do nível de uma subcamada aumenta com o valor de l , por exemplo, a energia do estado $3d > 3p > 3s$;
- há uma superposição de níveis de energia particularmente para os estados d e f , por exemplo, a energia do estado $3d > 4s$.

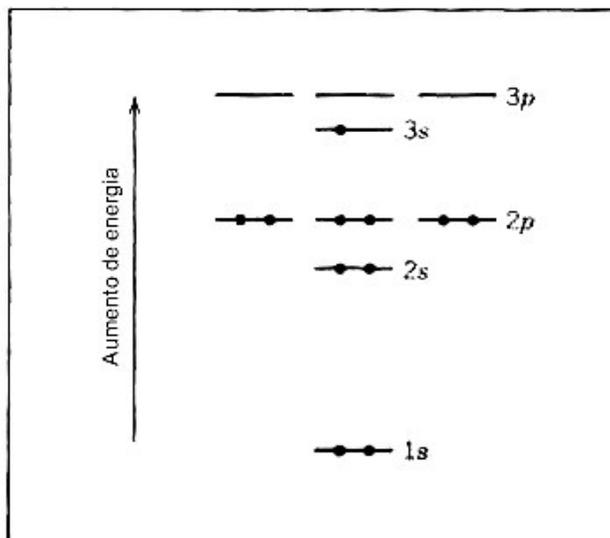


Figura 2.329 - Representação esquemática dos níveis de energia ocupados para um átomo de sódio.

2.6.8 Configuração eletrônica

A configuração eletrônica ou estrutura de um átomo é a representação da maneira como os estados são ocupados. Na notação convencional $1s^2$ representa a configuração eletrônica do He. O número 1 representa a camada eletrônica, s a subcamada e 2 o número de elétrons.

Para entender melhor como se procede a configuração eletrônica, alguns conceitos precisam ser bem compreendidos:

- orbitais: correspondem aos estados individuais (níveis de energia) que podem ser ocupados por um elétron em um átomo, que correspondem a regiões do espaço com maior probabilidade de se encontrar um elétron. Cada orbital do átomo pode abrigar até dois elétrons que são então ditos emparelhados e que, obrigatoriamente, possuem spins contrários;
- spin eletrônico (número quântico m_s): é uma propriedade dos elétrons (do inglês: girar, rodar). Um elétron pode girar em uma de duas direções possíveis, que são contrárias entre si, devido ao seu momento magnético (uma partícula carregada em movimento comporta-se como um pequeno ímã). Quando dois elétrons estão emparelhados no mesmo orbital, seus spins estão em direções opostas (antiparalelos) para que haja uma compensação das forças magnéticas. Quando há apenas um elétron num orbital, diz-se que ele está desemparelhado;
- subcamadas (número quântico l): são os conjuntos nos quais os orbitais em um átomo são agrupados, designados por s, p d e f que possuem 1, 3, 5 e 7 orbitais, respectivamente. Se cada orbital pode conter até dois elétrons, os valores máximos de elétrons por subcamada são 2, 6, 10 e 14;
- camadas (número quântico n): são os agrupamentos de subcamadas, correspondendo assim a conjuntos de níveis de energia. Os elétrons de uma mesma camada estão a uma mesma distância média do núcleo atômico. A identificação de cada camada pode ser feita por valores inteiros positivos, 1, 2, 3, 4, ..., correspondentes ao número quântico principal n , onde $n = 1$ é a camada mais próxima do núcleo. Também se utilizam letras (K, L, M, N, ...): K para $n = 1$, L para $n = 2$, e assim por diante;

- estado fundamental: um átomo encontra-se em seu estado fundamental quando está estável, no estado de menor energia possível e portanto, não se encontra na forma de íon. Seu número de elétrons é igual ao número de prótons (Z), ou seja, não recebeu (ânion) nem cedeu (cátion) elétrons;
- elétrons de valência: são os elétrons no nível de energia mais externo. O número de elétrons de valência de um átomo determina sua reatividade e assim, sendo responsável pelas ligações químicas e as propriedades físicas e químicas dos sólidos;
- camada de valência: camada que contém o(s) elétron(s) de valência, sendo esta a camada mais externa do átomo.

| n | l | Orbital | m_l | m_s | Número de Combinações |
|-----|-----|---------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0 | 1s | 0 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 2 |
| 2 | 0 | 2s | 0 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 2 |
| 2 | 1 | 2p | +1, 0, -1 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 6 |
| 3 | 0 | 3s | 0 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 2 |
| 3 | 1 | 3p | +1, 0, -1 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 6 |
| 3 | 2 | 3d | +2, +1, 0, -1, -2 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 10 |
| 4 | 0 | 4s | 0 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 2 |
| 4 | 1 | 4p | +1, 0, -1 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 6 |
| 4 | 2 | 4d | +2, +1, 0, -1, -2 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 10 |
| 4 | 3 | 4f | +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 | $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ | 14 |

Figura 2.30 - Números quânticos e orbitais.

A configuração eletrônica da maioria dos elementos pode ser escrita usando as três regras seguintes:

- o procedimento de Aufbau (do alemão: construção): indica a seqüência de ocupação dos níveis de energia, assim na estrutura do átomo, os elétrons são colocados primeiro nos orbitais atômicos de menor energia, obedecendo a ordem dos diagramas das fig. 2.31 e 2.32;

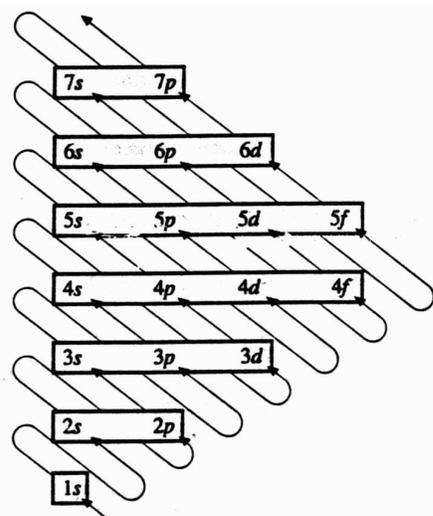


Figura 2.31 - Diagrama de Linus Pauling (a seta indica o aumento da energia).



Figura 2.32 - Diagrama de Aufbau.

- o princípio de exclusão de Pauli: no máximo dois elétrons podem ocupar o mesmo nível de energia (orbital) e eles devem ter spins opostos. O princípio da exclusão é consequência da função de onda de dois elétrons idênticos ser anti-

simétrica na permuta dos dois elétrons e de uma função de onda anti-simétrica (de dois elétrons, que tenham os mesmos números quânticos) ser nula se as coordenadas espaciais dos elétrons também forem as mesmas.

- a regra de Hund: quando elétrons ocupam orbitais de igual energia, cada elétron individualmente deve ocupar um orbital até e eles devem conter spins paralelos, os próximos elétrons são adicionados em cada orbital com seu spin oposto, em resumo, numa mesma subcamada elétrons tendem a permanecer o mais desemparelhados possíveis, ou seja, em orbitais separados (e com spins paralelos).

2.7 Referências bibliográficas do capítulo

- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.
- GARRITZ RUIZ, A.; CHAMIZO GUERRERO, J. A. **Química**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- HIGGINS, R. A. **Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia**. São Paulo: DIFEL, 1982.
- LEE, J. D. **Química inorgânica**: um novo texto conciso. 3. ed. São Paulo: E. Blucher, 1980.
- MAHAN, B. H. **Química**: um curso universitário. São Paulo: E. Blucher, 1995.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. V. 1.
- SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Química**: principios y aplicaciones. México: McGraw-Hill, 1990.
- SCHABERLE, F. A.; SILVA, N. C. da. **Introdução à física da radioterapia**. Disponível na internet. <http://fsc.ufsc.br/~canzian/intrort/radiacao.html>. 26 fev. 2003.
- SMITH, W. F. **Princípio de ciência e engenharia de materiais**. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.
- SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W.; YOUNG, H. D. **Física 4**: ondas eletromagnéticas, óptica, física atômica. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.
- TIPLER, P. A. **Física para cientistas e engenheiros 4**: ótica e física moderna. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995.