

EE300 - CAPÍTULO 6

*TEORIA ATÔMICA*

Romis Attux, Cristiano C. Cruz, Diogo C. Soriano

FEEC/UNICAMP, segundo semestre de 2012

## Capítulo 6 – Teoria Atômica

### 6.1 – Átomos

O pensamento grego, tão diverso em si mesmo, tem sido uma das mais ricas fontes de inspiração para a humanidade, inclusive no campo da ciência. Dentre os filósofos denominados “Pré-Socráticos”, dois têm seus nomes associados à gênese da *teoria atômica*: Leucipo de Mileto (cerca de 500 a.C. – 430 a.C.) e Demócrito de Abdera (cerca de 460 a.C. – 370 a.C.).

A teoria atômica primordial afirmava que existia um *vazio* no qual se moviam *átomos*, ou seja, *partículas indivisíveis* dotadas de algumas características. A combinação dessas partículas, em termos muito simples, era a fonte da diversidade verificada por nossos sentidos.

A idéia de átomo seria retomada posteriormente no contexto do estudo da química, em trabalhos de pesquisadores como John Dalton. O “elo químico” é importante para que se entenda como a noção ganha força e desemboca nas concepções que estudaremos neste capítulo. Nas próximas seções, analisaremos desenvolvimentos fundados em resultados empíricos muito importantes, que, por sua vez, culminam na proposta de Bohr para o modelo do átomo de hidrogênio, uma combinação de elementos da Física Clássica e da então emergente Física Quântica. Veremos também que, apesar de importantíssimo, o modelo foi conceitualmente suplantado pelo enfoque quântico moderno, baseado na mecânica ondulatória, cujas bases expusemos nos capítulos 4 e 5.

### 6.2 – O Modelo de Thomson

Conforme vimos no capítulo 3, uma placa metálica pode ejetar elétrons quando fazemos incidir luz sobre ela. Isso pode ser encarado como uma prova de que os próprios átomos que compõem o metal devem conter partículas carregadas. Nesse contexto, entende-se a ionização de um átomo como a retirada de elétrons deste, o que é comprovado pela constatação experimental de que a mais simples ionização do átomo faz com que ele adquira uma carga positiva justamente igual à carga de um elétron.

Tendo em vista que os átomos são eletricamente neutros, é necessário que eles contenham uma quantidade de carga positiva suficiente para “contrabalançar” a carga negativa dos elétrons<sup>1</sup>. Como a massa de um elétron é muito menor que a de um átomo, é razoável assumir que a massa atômica está concentrada justamente nesse aglomerado de carga positiva. Com base em tais considerações, chegamos ao modelo proposto por Joseph John Thomson.

No modelo de Thomson, os elétrons do átomo estão espalhados uniformemente sobre uma distribuição esférica de carga positiva<sup>2</sup>. A Fig. 6.1 traz um esquema:

---

<sup>1</sup> Doravante assumiremos que um átomo neutro tem uma carga total positiva e negativa de magnitude  $Z.e$ , sendo  $Z$  o número de elétrons presentes no átomo e  $e$  a carga eletrônica.

<sup>2</sup> A uniformidade da distribuição é devida à repulsão mútua dos elétrons [Eisberg, 1961].



**Figura 6.1:** Modelo de Thomson

A partir da Fig. 6.1, percebemos por que o modelo de Thomson veio a ser conhecido por alguns como “pudim de ameixas”: a esfera positiva faz o papel de “massa do pudim”, enquanto as ameixas são os elétrons incrustados nesta massa<sup>3</sup>.

No estado de menor energia, os elétrons estariam fixos em suas posições. Quando o átomo era excitado, atingia-se um estado de maior energia, no qual os elétrons passavam a apresentar um movimento vibratório em torno de suas posições de repouso [Krane, 1983]. Uma vez que o eletromagnetismo prevê que uma carga acelerada deveria emitir radiação, estaria “explicada” a emissão verificada na prática em tais estados<sup>4</sup>.

Tal modelo era simples e dotado de uma certa elegância. No entanto, em 1911, mostrou-se inadequado ante os resultados obtidos por Ernest Rutherford, que buscou entender a estrutura do átomo a partir de experiências de espalhamento de partículas alfa em alvos metálicos.

### 6.2.1 – Partículas Alfa

Partículas alfa são átomos de hélio duplamente ionizados (com dois elétrons a menos, ou seja, sem elétrons e com carga  $+2e$ ). Essas partículas são emitidas espontaneamente por vários elementos, como urânio e rádio. Vejamos um pouco de sua história como narrada em [Eisberg, 1961].

No final do século XIX, Henri Becquerel e Marie Curie descobriram que muitos elementos pesados espontaneamente emitiam radiação capaz de escurecer uma película fotográfica, o que deu origem ao estudo da *radioatividade*. Através de um aparato dotado de um campo magnético, mostrou-se que a radiação emitida era composta por três componentes, duas defletidas em direções opostas pelo campo, e uma que não era perturbada por ele.

As duas componentes defletidas deveriam ser formadas por partículas carregadas de maneira oposta, enquanto a terceira era neutra. A componente com carga positiva correspondia às *partículas alfa*, a negativa às *partículas beta*, e a neutra à *radiação gama* (que, por ser composta de ondas/fótons, não era defletida).

Rutherford foi quem mostrou que as partículas alfa eram átomos de Hélio duplamente ionizados, o que fez através de um experimento engenhoso que não descreveremos aqui. O fato é que ele era um dos pesquisadores mais familiarizados com essas partículas, razão pela qual se dispôs a usá-las como “sondas” capazes de revelar a estrutura da matéria.

---

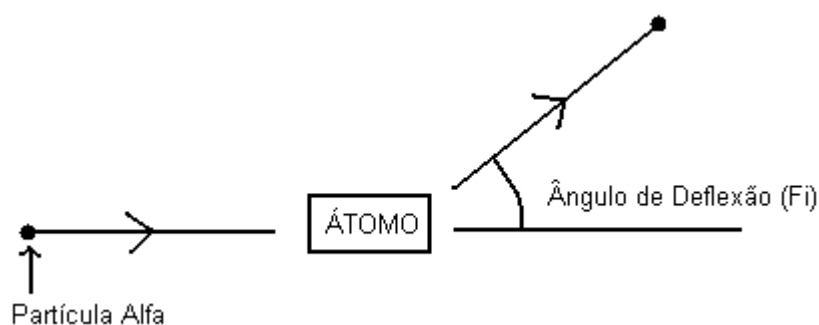
<sup>3</sup> O raio da esfera positiva era suposto da ordem de 0.1 nm, que se sabia ser aproximadamente o valor do raio do átomo.

<sup>4</sup> Na realidade, havia algumas propriedades dos processos de emissão que não eram explicadas por esse modelo, mas isso não deve nos ocupar neste momento.

### 6.2.2 – Espalhamento de Partículas Alfa e o Modelo de Thomson

Tentemos agora entender o célebre experimento de Rutherford, realizado em conjunto com seus alunos, Hans Geiger (que depois foi um dos descobridores do famoso contador Geiger) e Ernest Marsden. Basicamente, o que se fazia era bombardear uma película metálica delgada (de ouro) com um feixe de partículas alfa e registrar, através de um filme à base de zinco e enxofre, a passagem dos corpúsculos defletidos. A deflexão era causada pela força de Coulomb decorrente da interação entre a partícula alfa e as cargas do átomo.

Se supusermos que a partícula alfa seja defletida pelos átomos do metal segundo o esquema a seguir



**Figura 6.2:** Deflexão de uma Partícula Alfa

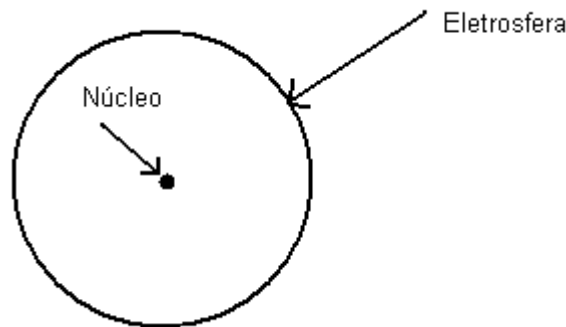
torna-se possível obter na prática uma estimativa da percentagem de partículas defletidas em função do ângulo  $\phi$  de deflexão.

De maneira resumida, podemos dizer que as previsões relativas a essa distribuição produzidas pelo modelo de Thomson apresentavam boa concordância experimental para pequenos valores de  $\phi$ . No entanto, foi observado um número pequeno, mas significativo, de deflexões com grandes ângulos  $\phi$ , o que não era, de forma alguma, esperado à luz desse modelo [Krane, 1983]. De fato, a presença de uma grande esfera com distribuição uniforme de carga não permitia que uma partícula alfa se aproximasse do átomo de uma maneira que ocasionasse um substancial desvio. Isto fazia com que surgisse uma discrepância enorme (muito grande mesmo) entre as previsões de Thomson e a experimentação para grandes valores de  $\phi$ . Era hora de uma mudança substancial.

### 6.3 – O Modelo de Rutherford

Para contornar essas dificuldades, Rutherford propôs um modelo no qual a carga positiva do átomo se concentra em uma pequena região do espaço, o núcleo<sup>5</sup> [Born, 1986]. Essa região, dotada de carga  $+Ze$ , contém quase toda a massa do átomo, e, além disso, é cercada por um conjunto de elétrons. A Fig. 6.3 ilustra esse “modelo planetário”.

<sup>5</sup> Essa idéia faz de Rutherford o pai da Física Nuclear.



**Figura 6.3:** Esboço do Modelo de Rutherford

As previsões do modelo de Rutherford tiveram uma concordância muito boa com os resultados obtidos a partir do experimento de espalhamento, o que serviu de suporte ao novo modelo. No entanto, havia um problema muito sério no que se refere à estabilidade de átomos concebidos segundo os moldes expostos. Se assumirmos que os elétrons não se movem em relação ao núcleo, então nada impede que a atração mútua entre as partes faça com que a eletrosfera colapse e a dimensão do átomo se torne a dimensão do núcleo [Krane, 1983]. Porém, sabe-se que um átomo é aproximadamente quatro ordens de grandeza maior que seu próprio núcleo, o que torna tal cenário um contra-senso.

Podemos então pensar que o elétron gira em torno do núcleo, como na analogia planetária que adotamos há pouco. Entretanto, segundo o eletromagnetismo, uma carga acelerada deve emitir radiação, o que levaria a uma perda gradual de energia do elétron até o ponto em que houvesse um colapso semelhante ao que há pouco descrevemos.

Torna-se, portanto, patente que a Física Clássica não é capaz de explicar uma das mais básicas propriedades do átomo: a sua estabilidade. De fato, foi Bohr quem deu o primeiro passo rumo à elucidação desse enigma. Antes, porém, de conhecermos a proposta de Bohr, convém que discutamos um pouco os processos de emissão e absorção de energia.

#### **6.4 – Emissão e Absorção: Linhas Espectrais**

É hora de voltarmos nossa atenção para outra propriedade fundamental dos átomos, a saber, que eles emitem e absorvem energia. As idéias de absorção e emissão já fizeram parte de nossa discussão quando lidamos com a problemática do corpo negro (vide o capítulo 2), mas agora encararemos o assunto de uma forma distinta.

No capítulo 2, vimos um espectro de emissão contínuo, ou seja, em todas as frequências. Essa continuidade, como vimos, é consequência de múltiplos espalhamentos sofridos pela radiação até atingir a superfície do corpo e ser emitido. No entanto, para que avaliemos a *radiação emitida pelo átomo*, faz-se necessário estabelecer um processo que elimine este tipo de “mascaramento”. Para que se investigue o espectro de emissão de um átomo, pode-se fazer uso de uma grade de difração ou de um prisma, ambos capazes de separar as diferentes frequências presentes no feixe emitido. Dispositivos desse tipo são a base de um aparelho chamado *espectroscópio*, que permite um estudo detalhado do conteúdo em frequência da radiação emitida por uma substância qualquer.

Quando se analisa a luz emitida por um átomo, verifica-se que a mesma é decomposta por um espectroscópio em uma série de raias denominadas *linhas espectrais*. Cada uma dessas linhas está associada a uma certa frequência presente no

espectro de emissão, o que faz de seu conjunto uma imagem do padrão segundo o qual o átomo estudado emite energia. Esse padrão, importante notar, é discreto.

Cada átomo tem a si associado um padrão próprio de raias espectrais. De fato, essas raias são uma espécie de “impressão digital” dos elementos químicos, uma característica particular de cada um deles. O hidrogênio, por exemplo, apresenta uma linha espectral vermelha, uma verde, várias linhas violeta e muitas linhas fora do espectro visível. Para “forçar” o átomo a emitir radiação, é preciso excitá-lo, o que usualmente se faz em laboratório por dois métodos: aquecendo a substância estudada ou aplicando nela descargas elétricas<sup>6</sup>.

Além de estudar o que um elemento emite, é importante conhecer também o que ele absorve, ou seja, o seu *espectro de absorção*. Para isto, é utilizado um processo inverso. Basicamente, o que se faz é incidir luz branca (que, idealmente, contém em si todas as frequências) sobre um tubo contendo a substância estudada. A luz após a passagem pelo tubo deve ser decomposta pelo espectroscópio [Ohanian, 1995].

Sabe-se que a luz branca tem um espectro contínuo em todas as frequências. Portanto, as raias que “faltarem” após a passagem pelo tubo correspondem justamente às frequências absorvidas. As “raias faltantes” são identificadas como linhas negras no espectro da luz após o tubo<sup>7</sup>.

É possível, em muitos casos, explicitar regularidades presentes no espaçamento e na intensidade das linhas espectrais. Há um caso muito importante, no qual estas regularidades são de uma marcante elegância: o caso do espectro do hidrogênio.

#### 6.4.1 – As Séries do Espectro do Hidrogênio

A análise da regularidade do espaçamento entre as linhas espectrais do hidrogênio levou Johann Jakob Balmer a propor uma fórmula simples para os comprimentos de onda associados a um trecho do espectro. Ele mostrou que eles obedecem ao padrão [Krane, 1983]:

$$\lambda = 91.176\text{nm} \cdot \frac{4n^2}{n^2 - 4}, n = 3,4,5,\dots \quad (6.1)$$

Colocando (6.1) em termos de frequências, temos [Born, 1986]:

$$f = \frac{c}{\lambda} = cR \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3,4,5,\dots \quad (6.2)$$

sendo  $R = 1/91.176\text{nm} = 109678 \text{ cm}^{-1}$  a *constante de Rydberg*.

A fórmula de Balmer tem um caráter puramente empírico, ou seja, não fornece qualquer indício do mecanismo atômico que produz tais regularidades. No entanto, ele percebeu que esta fórmula poderia ser generalizada, sugerindo que poderia haver outras

---

<sup>6</sup> Muitas vezes ouvimos falar que astrônomos descobriram que um dado elemento está presente em tal nebulosa, ou algo assim. Isso pode ser feito, por exemplo, através da análise das frequências presentes na radiação emitida pela nebulosa, a partir da qual podem ser encontradas linhas espectrais características dos elementos conhecidos. Quando se encontra um conjunto de linhas associado a um certo elemento, tem-se um forte indício de sua presença na constituição do corpo celeste estudado.

<sup>7</sup> Há uma íntima relação entre as linhas de emissão e as de absorção. De fato, toda linha presente no espectro de absorção estará presente no de emissão. No entanto, o inverso não é verdadeiro. Falaremos mais sobre esta relação quando estudarmos o modelo de Bohr.

séries para as quais o termo  $2^2$  em (6.2) seria substituído por  $1^2, 3^2, 4^2$ , etc. De acordo com essa sugestão, deve-se reescrever (6.2) genericamente como:

$$f = \frac{c}{\lambda} = cR \cdot \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = k+1, k+2, k+3, \dots \quad \text{e} \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (6.3)$$

As séries para  $k = 1, 3, 4$  e  $5$  são denominadas, respectivamente, série de Lyman, Paschen, Brackett e Pfund, em homenagem aos cientistas que, alguns anos após o trabalho de Balmer, verificaram experimentalmente sua existência. A primeira dessas séries se localiza no ultravioleta, enquanto as demais se encontram no infravermelho. A de Balmer está no ultravioleta próximo e no visível.

Há ainda uma propriedade interessante, a saber, que a soma da frequência de duas linhas espectrais pode dar exatamente a de uma terceira. Por exemplo, façamos:

$$f_1 = cR \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (6.4)$$

ou seja, a segunda linha da série de Lyman, e:

$$f_2 = cR \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) \quad (6.5)$$

ou seja, a primeira linha da série de Paschen.

Obtenhamos agora  $f_3$  como a soma de  $f_1$  e  $f_2$ :

$$f_3 = f_1 + f_2 = cR \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) + cR \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = cR \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) \quad (6.6)$$

Percebemos que  $f_3$  é tão-somente a terceira linha da série de Lyman! Em outras palavras, combinar duas frequências do espectro nos fez obter uma terceira [Born, 1986]. Tal resultado, i.e., que a soma de duas frequências do espectro do hidrogênio pode, em alguns casos, produzir uma terceira frequência emitida pelo átomo é a base do chamado *princípio da combinação de Rydberg – Ritz*, nome dado em homenagem a Janne Rydberg e Walter Ritz.

Niels Böhr utilizou a idéia de Rutherford para propor um modelo quântico que teve grande sucesso experimental quando aplicado ao átomo de hidrogênio. De fato, ele explica todas as características discutidas nesta seção e, o que é essencial, permite que se obtenha o valor de constantes como a de Rydberg a partir de outras constantes físicas “mais fundamentais”. Passemos, sem mais demora, à discussão desse modelo.

## 6.5 – O Modelo de Bohr

Niels Henrik David Bohr é considerado um dos pais da Física Quântica. Uma forte razão para isso é o modelo por ele proposto, que pela primeira vez introduziu a noção de quantização na descrição do mundo atômico. Suas idéias tiveram significativo sucesso experimental quando aplicadas ao estudo do mais simples dos átomos, o de

hidrogênio. No entanto, revelaram-se limitadas diante do problema de explicar características fundamentais dos demais átomos. Por esse motivo, nesta seção lidaremos apenas com o caso mais simples.

Em primeiro lugar, para que fosse “salvo” o modelo de Rutherford, fazia-se necessário conceber algo que impedisse o colapso do átomo graças à contínua emissão de radiação pelo elétron em seu “passeio” ao redor núcleo. Bohr começou a resolver essa dificuldade ao postular que as órbitas e energias de um átomo de hidrogênio seriam *quantizadas*. Isso significa que nem todas órbitas e energias deveriam ser permitidas, o que nos remete à idéia pioneira de Planck sobre os osciladores do corpo negro.

Esse primeiro passo já representava uma ruptura com a Física Clássica, a qual, como mostramos anteriormente, é incapaz de explicar a estrutura do átomo. Mas Bohr foi ainda mais longe ao propor o seguinte:

*Quando o elétron está em uma das órbitas quantizadas, ele não emite radiação eletromagnética. Nesse caso, diz-se que ele se encontra em um estado estacionário. O elétron pode “saltar” de um estado estacionário para o outro, numa transição descontínua, emitindo ou absorvendo um fóton de radiação.*

Essa idéia “resolve” o problema do colapso, mas, no entanto, é completamente estranha às teorias físicas de então. Em verdade, essa lei é um postulado que afronta diretamente o eletromagnetismo sem fornecer nenhuma justificativa teórica forte. Para formalizar a coisa, Bohr postulou:

*O movimento dos elétrons obedece às leis da mecânica clássica num estado estacionário, mas não na transição entre estados.*

Novamente, há uma mescla entre elementos clássicos e quânticos (na transição), o que é marcante na formulação de Bohr. Exponhamos agora uma idéia fundamental:

*Quando um elétron salta de um estado de energia  $E_1$  para um estado de menor energia  $E_2$ , ele emite um único fóton com energia  $E_1 - E_2$ .*

Esse é um postulado que, com as devidas “inversões” vale para o processo de absorção<sup>8</sup>. É importante frisar que, segundo o modelo acima, a radiação emitida ou absorvida é formada por fótons dotados de uma energia que se relaciona às transições entre estados dos diversos átomos.

Por fim, é essencial a seguinte noção:

*As órbitas correspondentes aos estados estacionários são caracterizadas por valores quantizados do momento angular orbital. Este é sempre múltiplo de  $\hbar = h/2\pi$ .*

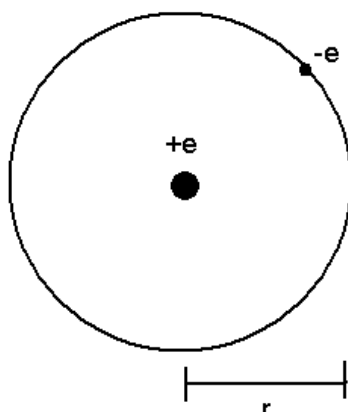
Tal postulado nos permite determinar as órbitas nas quais trafega o elétron pertencente ao átomo de hidrogênio.

Lançadas as bases conceituais, convém que passemos ao domínio da matemática. Lembremo-nos de que o átomo de hidrogênio é formado por um próton com carga +e e por um elétron com carga -e e massa  $m_e$ , como indica a Fig. 6.7.

---

<sup>8</sup> Chamamos a atenção do leitor para o fato de que o fenômeno de emissão / absorção de energia num salto entre níveis discretos é recorrente, por exemplo, na análise de semicondutores.





**Figura 6.7:** Esquema do Átomo de Hidrogênio

Em primeiro lugar, temos que o módulo da força de atração entre as cargas é dado pela lei de Coulomb [Ohanian, 1995]:

$$F_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q_1||Q_2|}{d_{1,2}^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (6.7)$$

sendo  $r$  o raio do átomo. Como o elétron, em nosso modelo, está em movimento circular uniforme ao redor do núcleo, a força de Coulomb é a força centrípeta. Assim,

$$F_{\text{ctp}} = \frac{m_e \cdot v^2}{r} = F_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (6.8)$$

De acordo com o último postulado, o momento angular deve ser múltiplo da constante de Planck “barrada”. Dessa forma, temos que o momento angular  $L$  deve valer:

$$L = m_e \cdot v \cdot r = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.9)$$

sendo  $n$  um número quântico.

Elevando ambos os membros de (6.9) ao quadrado, obtemos a relação

$$v^2 = \frac{n^2 \cdot \hbar^2}{m_e^2 r^2} \quad (6.10)$$

Substituindo (6.10) em (6.8) e manipulando um pouco as equações, chegamos ao raio da órbita:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{n^2 \hbar^2}{m_e} \quad (6.11)$$

onde o índice  $n$  vincula o raio ao número quântico definido anteriormente. O menor raio possível, obtido quando  $n = 1$ , é designado às vezes por  $a_0$ , e se chama *raio de Bohr*:

$$r_1 = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} = 0.5292 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (6.12)$$

A energia dos elétrons nessas órbitas é o resultado da soma entre energia cinética e energia potencial (associada à força de Coulomb). Para a energia cinética, usaremos a expressão clássica, não-relativística, supondo  $v \ll c$ :

$$E_c = m_e \cdot v^2 / 2 \quad (6.13)$$

A energia potencial tem a ver com a integral da força de Coulomb com respeito a  $r$ , e vale:

$$E_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.14)$$

Usando as equações (6.10), (6.11), (6.13) e (6.14), deduzimos que a energia total associada à  $n$ -ésima órbita é:

$$E_n = E_c + E_p = \frac{1}{2} m_e \left( \frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2} \right) \left( \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} \right)^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} \right) \quad (6.15)$$

Manipulando (6.15), chegamos finalmente a:

$$E_n = -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.16)$$

A energia do estado fundamental,  $n = 1$ , vale [Halliday e Resnick, 1994]:

$$E_1 = -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e}{\hbar^2} = -2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13.6 \text{ eV} \quad (6.17)$$

As energias dos demais estados são simplesmente:

$$E_n = \frac{-2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} \quad (6.18)$$

Isso conclui nosso trabalho matemático<sup>9</sup>. Conseguimos chegar à expressão da energia associada a cada um dos estados do átomo de hidrogênio, bem como ao valor do raio de cada órbita. Tentemos entender agora como esses resultados explicam as séries de linhas do espectro do hidrogênio. Um “bom sinal” é o termo  $n^2$  presente tanto em (6.18) quanto nas fórmulas de todas as séries.

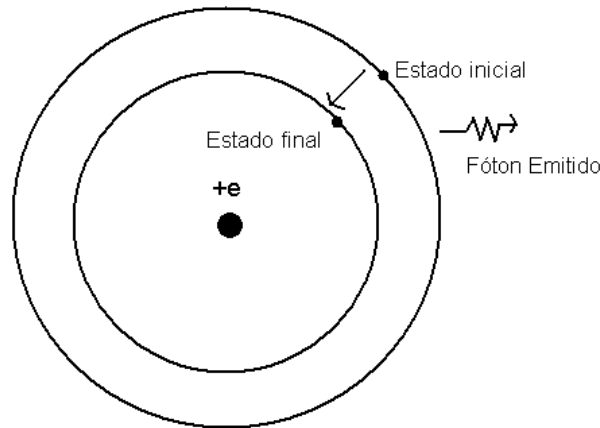
Conforme sustentam as hipóteses de Bohr, para conhecer o espectro do átomo, é preciso analisar a frequência dos fótons emitidos na transição entre estados estacionários distintos. Suponhamos que o átomo esteja em um estado inicial qualquer,

<sup>9</sup> Na realidade, nossos cálculos não são escrupulosamente precisos, pois não levamos em conta o movimento do núcleo do átomo em nossa análise [Ohanian, 1995].

com  $n = n_i$  e  $E = E_i$ . Assumamos ainda que ele transite desse estado para um estado final com menor energia ( $E_f$ ) e  $n = n_f$ . A diferença entre as energias será exatamente a energia do fóton emitido, que, por sua vez, terá uma frequência que pode ser calculada com a ajuda da seguinte fórmula:

$$E_{\text{fóton}} = hf = E_i - E_f \quad (6.19)$$

A Fig. 6.8 traz um esquema da emissão de radiação no modelo de Bohr.



**Figura 6.8:** Emissão de Radiação no Modelo de Bohr

De posse de (6.19), somos capazes de prever as frequências que podem ser emitidas pelo átomo de hidrogênio<sup>10</sup> [Krane, 1983]:

$$f = \frac{E_i - E_f}{h} = -\frac{e^4}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e}{\hbar^3} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{e^4}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e}{\hbar^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), n_f < n_i \quad (6.20)$$

Note o leitor a semelhança entre (6.20) e a expressão de Balmer, ou seja, a equação (6.3):

$$f = \frac{c}{\lambda} = cR \cdot \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = k+1, k+2, k+3, \dots \quad e \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (6.3)$$

Trata-se de uma marcante correspondência entre expressões, o que indica que o modelo de Bohr consegue fornecer uma justificativa teórica para os padrões de linhas que, naquela época, eram a melhor descrição do espectro do átomo de hidrogênio. Além disso, Bohr foi capaz de explicitar uma importantíssima relação entre a constante de Rydberg e algumas grandezas fundamentais [Halliday e Resnick, 1994]:

$$R = \frac{e^4}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e}{c\hbar^3} \quad (6.21)$$

A partir de (6.2), (6.20) e (6.21), vemos que a série de Balmer, por exemplo, é produzida por saltos que levam o elétron de estados com  $n = 3, 4, \dots$  ao estado

<sup>10</sup> Não confunda o  $f$  de frequência com o índice  $f$ , que quer dizer *final*.

correspondente a  $n = 2$ . A série de Lyman corresponde a saltos que terminam no estado com  $n = 1$ , e, através de um raciocínio análogo, podemos “gerar” as demais séries. O modelo, portanto, explica o satisfatoriamente o espectro descrito na seção 6.4. É importante destacar que o motivo da existência de raias, e não de um espectro contínuo, é exatamente o fato de a energia dos estados ser quantizada.

O princípio da combinação de Rydberg-Ritz é, de certa forma, uma consequência da simplicidade da fórmula que relaciona a energia do fóton à sua frequência. No exemplo dado (equações (6.4), (6.5) e (6.6)), isso se torna claro: a primeira frequência decorre da transição energética de  $E_3$  para  $E_1$ ; a segunda, de uma transição de  $E_4$  para  $E_3$ . Ora, a soma das “distâncias energéticas” que separam os estados inicial e final dessas transições é igual à variação ocasionada por um salto do estado com energia  $E_4$  para o estado com energia  $E_1$ . Como a energia é proporcional à frequência, tal combinação de energias se espelha em uma combinação de frequências<sup>11</sup>.

Resta ainda falar sobre o espectro de absorção. Ao contrário do espectro de emissão, ele não provém de saltos de estados com maior energia para estados com menor energia, mas sim de estados com menor energia para estados com maior energia. Isso é razoável, uma vez que a absorção corresponde justamente à “aquisição” de energia por parte do átomo, a qual leva o elétron a orbitar numa trajetória mais distante do núcleo. Portanto, quando há absorção,  $n_f > n_i$ , ou seja, o estado final é mais energético que o estado original.

Podemos então pensar: por que os espectros não são idênticos? Como vimos anteriormente, a cada raia do espectro de absorção corresponde uma raia do de emissão, mas o contrário não vale. Qual a razão?

Imaginemos que os átomos de hidrogênio, em sua grande maioria, estejam no estado fundamental  $n = 1$ . Suponha que incida sobre eles um feixe de fótons com várias frequências (nossa luz branca). Alguns átomos, por exemplo, saltarão do estado  $n = 1$  para o  $n = 2$ . No entanto após a transição, o átomo tende a voltar rapidamente para o estado estacionário. Dessa maneira, não deve “haver tempo” para que tenha lugar um salto do estado  $n = 2$  para o estado  $n = 3$ , por exemplo. Conseqüentemente, somos levados a esperar que o espectro de absorção corresponda sempre a transições iniciadas no estado  $n = 1$ , fato que restringe as raias àquelas descritas pela série de Lyman: não devemos esperar raias de outras séries no espectro de absorção. Note que essa explicação depende da suposição básica de que os átomos estejam, originalmente, no estado fundamental. Em condições extremas, como as que podem ser encontradas no interior das estrelas, é possível que haja algumas transições correspondentes a outras séries. No entanto, a regra geral continua inviolável: o espectro de emissão “contém” o de absorção.

## 6.6 – O Átomo e a Mecânica Ondulatória

O modelo de Bohr explica, com grande sucesso, algumas características do hidrogênio. No entanto, não podemos nos eximir de fazer algumas importantes ressalvas.

A primeira delas é que o modelo só apresenta bons resultados quando aplicado ao estudo de átomos com um único elétron, como o hidrogênio e versões ionizadas do

---

<sup>11</sup> Para melhor visualizar o que ocorre, desenhe um diagrama energético de estados.

hélio ou do lítio, por exemplo. Quando se lida com átomos com múltiplos elétrons, o fracasso é grande.

Outro problema é que o modelo prevê apenas a existência de linhas espectrais individuais. No entanto, uma análise fina mostra que há algumas linhas que, apesar de parecerem únicas, são, na realidade, um agrupamento muito próximo, que recebe o nome de *multiplet*. Não há nada que explique isto no modelo de Bohr.

Outro ponto relevante é que o modelo não prevê a frequência com que os saltos entre estados se realizam. Qual transição é mais frequente? Qual é a distribuição das transições? São perguntas que permanecem sem resposta...

O modelo de Bohr tem um outro defeito grave do ponto de vista quântico: ele não contém em si nada que nos remeta à idéia de incerteza, nada que traga à mente as propriedades ondulatórias estudadas nos capítulos 4 e 5. Isso é um reflexo do caráter híbrido (clássico-quântico) da proposta<sup>12</sup>.

Diante de tantas limitações, emerge uma pergunta: por que não aplicar a equação de Schrödinger ao átomo? O que teria a nos dizer sobre o assunto a Mecânica Ondulatória? Como vimos no capítulo 5, boa parte da Física envolvida na resolução da equação de Schrödinger jaz na determinação da energia potencial subjacente ao problema enfocado. Consideremos a análise de um átomo de hidrogênio. A energia potencial em função de  $r$  é dada pela equação (6.14):

$$E_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.14)$$

O fato de a energia potencial ser uma função de  $r$ , e não de  $x$ ,  $y$  e  $z$ , sugere o emprego de *coordenadas esféricas*. Nessas coordenadas, a função de onda pode ser separada de acordo com um produto de três funções de uma variável [Krane, 1983]:

$$\psi(r, \phi, \theta) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (6.22)$$

No processo de resolução, surgem três números quânticos: o primeiro,  $n$ , relaciona-se com a função  $R(r)$  e tem papel de destaque na determinação dos níveis de energia do átomo (note a semelhança com os resultados de Bohr); o segundo,  $l$ , responde pela quantização do vetor momento angular  $\mathbf{L}$ ; por fim, o terceiro,  $m_l$ , tem a ver com a quantização de uma das componentes do momento angular [Krane, 1983]. Portanto, cada estado quântico passa a ser definido por três números quânticos, e não por um só, como era o caso no modelo de Bohr. A cada estado corresponde uma função de onda  $\psi_{n, l, m_l}(r, \phi, \theta) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ , cujo módulo ao quadrado indica a probabilidade de que seja encontrado o elétron numa determinada região do espaço.

Essa “visão ondulatória” contradiz frontalmente a noção de uma órbita perfeitamente determinada, uma idéia-chave no modelo de Bohr. De fato, a posição do elétron em torno do átomo passa a ser descrita apenas pelas probabilidades derivadas da função de onda: não há mais lugar para a imagem de uma partícula clássica que trafega ao redor do núcleo como se fosse um pequeno planeta. A moderna teoria quântica nos faz pensar numa “nuvem de probabilidades”, e isso é o máximo que podemos nos aproximar da noção de órbita.

---

<sup>12</sup> Por uma questão de justiça histórica, é imperativo que o leitor tenha sempre em mente que o modelo de Bohr é anterior às propostas de Heisenberg e Schrödinger.

### **Bibliografia do Capítulo 6:**

[Bohr 1996] **N. Bohr**, *Física Atômica e Conhecimento Humano: Ensaio (1932-1957)*, Contraponto, 1996.

[Born 1986] **M. Born**, *Física Atômica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

[Eisberg 1961] **R. Eisberg**, *Fundamentals of Modern Physics*, Wiley, 1961.

[Halliday e Resnick 1994] **D. Halliday, R. Resnick**, *Fundamentos da Física*, LTC, 1994.

[Heisenberg 1995] **W. Heisenberg**, *Física e Filosofia*, Editora UnB, 1995.

[Krane, 1983] **K. Krane**, *Modern Physics*, Wiley, 1983.

[Ohanian 1995] **H. Ohanian**, *Modern Physics*, Prentice Hall, Second Edition, 1995.

[Serway 1990] **R. Serway**, *Physics for Scientists and Engineers*, Saunders College Publishing, Third Edition, 1990.