

# Modelos atômicos

Vitor Oguri

# Átomo de Thomson (1897)

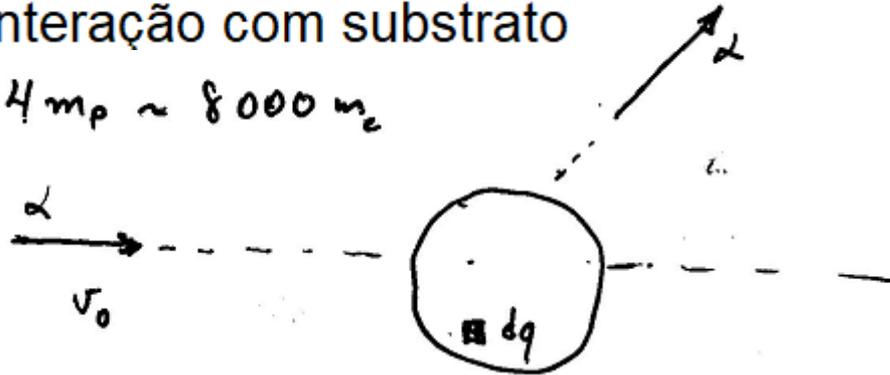
- A razão  $e/m$  apresentava sempre o mesmo valor, independente da substância;
- Os raios catódicos eram constituídos de cargas elétricas negativas transportadas por partículas de matéria, denominando-as “elétrons”;
- Os elétrons eram partes dos átomos;
- O átomo é um fluido carregado positivamente na qual estariam incrustados os elétrons, em uma distribuição uniforme de cargas .

# Espalhamento de partículas $\alpha$

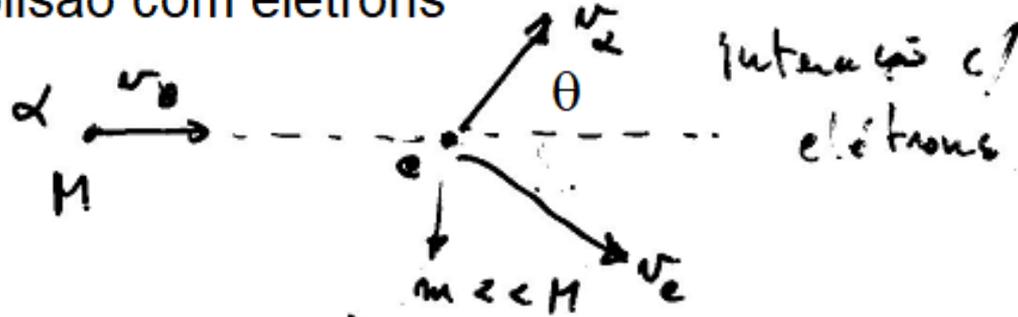
Interação com substrato

$$M \sim 4m_p \sim 8000 m_e$$

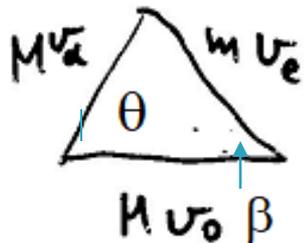
$$q_\alpha = 2e$$



colisão com elétrons



(momentum)



$$v_\alpha^2 = v_0^2 + \left(\frac{m}{M}\right)^2 v_e^2 - 2\left(\frac{m}{M}\right) v_0 v_e \cos\beta$$

$$v_\alpha^2 \approx v_0^2 - \frac{2m}{M} v_0 v_e \cos\beta$$

# Espalhamento de partículas $\alpha$

(momentum)  $v_d^2 = v_0^2 - \frac{2m v_0 v_e \cos \beta}{M}$

(energy)  $v_0^2 = v_d^2 + \left(\frac{m}{M}\right) v_e^2$

$\Rightarrow v_e = 2v_0 \cos \beta \Rightarrow v_e \leq 2v_0$

$$\Delta P_d^{\max} = P_e^{\max} = 2m v_0$$



$$P_0 = M v_0$$

$$\theta_{\max} = \frac{\Delta P_d^{\max}}{P_0} = \frac{2m}{M} \sim 10^{-4} \text{ rad}$$

# Espalhamento de partículas $\alpha$

Interação com substrato

$$F = \int \frac{Ze}{r^2} dq \Rightarrow F_{\text{máx}} \sim \frac{2Ze^2}{a^2}$$

$$\Delta p_{\alpha}^{\text{máx}} \sim F_{\text{máx}} \cdot T \quad T = a/v_{\alpha}$$

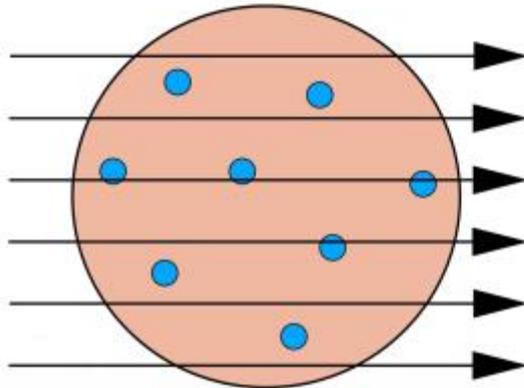
$$\sim \frac{2Ze^2}{av_{\alpha}} \Rightarrow \theta_{\text{máx}} = \frac{\Delta p_{\alpha}^{\text{máx}}}{p_{\alpha}} = \frac{2Ze^2}{Mav_{\alpha}^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{\alpha} \sim 2 \times 10^9 \text{ cm/s} \\ Z \sim 200 \text{ (átomos pesados)} \\ M \sim 8 \times 10^{-24} \text{ g} \\ a \sim 10^{-8} \text{ cm} \\ e \sim 5 \times 10^{-10} \text{ u.e.s} \end{array} \right.$$

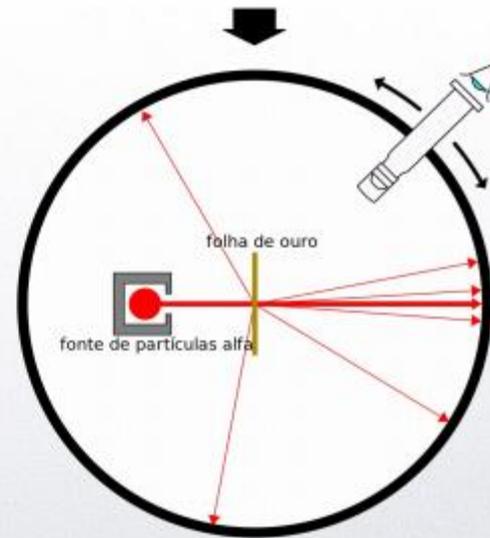
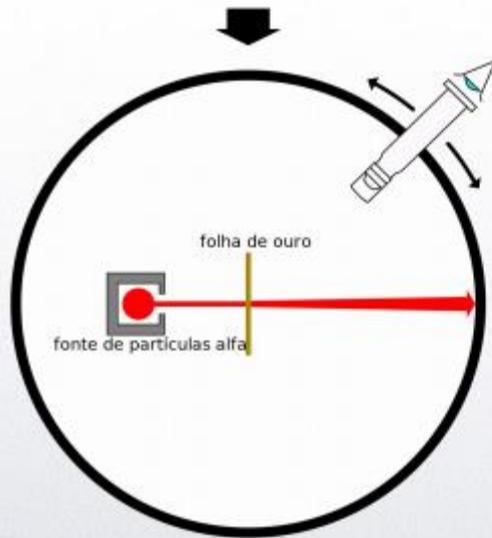
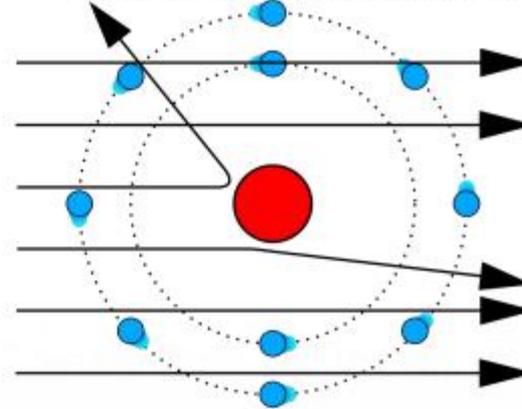
$$\theta_{\text{máx}} \sim 10^{-4} \text{ rad.}$$

# Experimento de Rutherford

MODELO THOMSON



MODELO RUTHERFORD



RESULTADO OBSERVADO

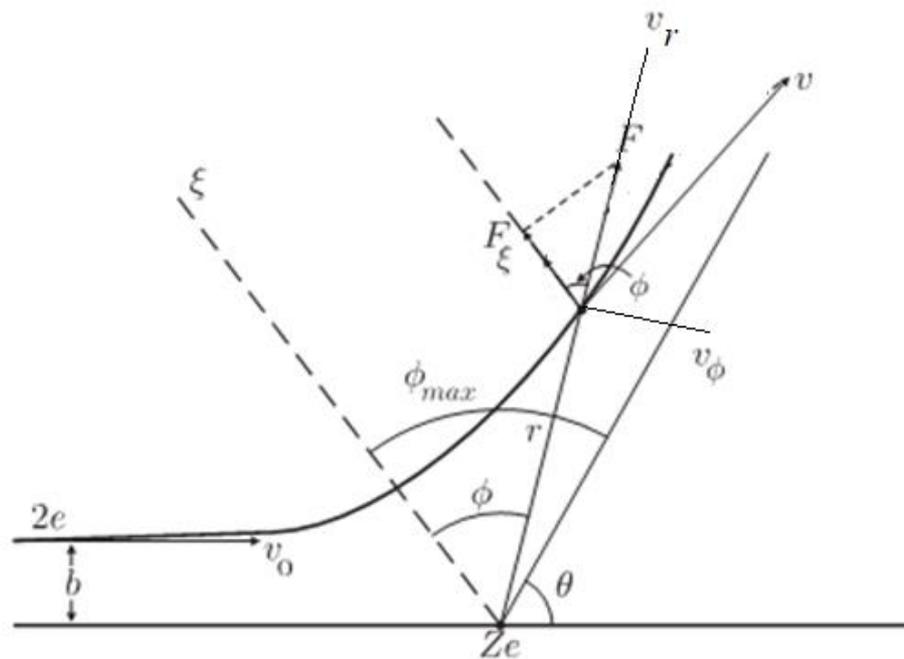
# Átomo de Rutherford (1911)

Rutherford, ao contrário de Nagaoka, estava preocupado em explicar os resultados de Geiger e Marsden, propondo, para isso, um modelo para o átomo que consistia em um núcleo central com carga  $\pm Ze$ , envolto por uma distribuição uniforme de carga  $\mp Ze$ , em uma esfera de raio  $a$ . O *núcleo* atômico introduzido nesse modelo teria um raio da ordem de  $10^4$  vezes menor que o raio atômico, conforme será visto a seguir, e seria o responsável pelos espalhamentos a grandes ângulos, desde que a partícula incidente passasse perto o suficiente dele para experimentar uma força apreciável.

A escolha do sinal positivo ou negativo para a carga nuclear em nada influencia o resultado obtido por Rutherford, que, por convenção, escolheu a carga  $+Ze$ . Entretanto, pode-se achar um argumento a favor dessa escolha, que aparece implícito no seu trabalho. O argumento é que partículas carregadas positivamente, emitidas por um núcleo pesado, adquirem grandes velocidades, o que é mais facilmente compreendido a partir da premissa de que essas partículas faziam parte do núcleo e puderam adquirir grande velocidade por causa da repulsão do campo elétrico do núcleo, em vez de se supor que ela já se movimentava rapidamente no átomo.

Com esse modelo, Rutherford conseguiu explicar o espalhamento a grandes ângulos de partículas  $\alpha$

# Espalhamento de partículas $\alpha$



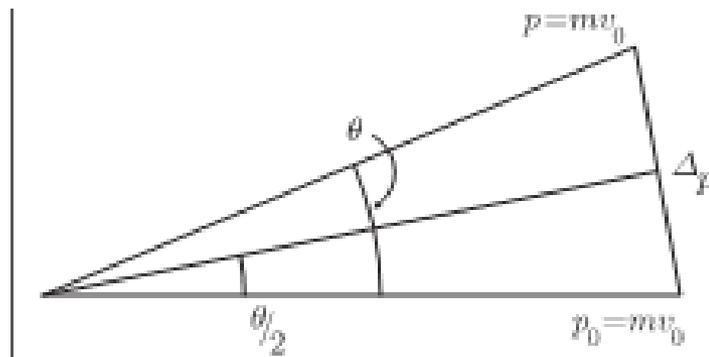
$$(F = 2Ze^2/r^2)$$

$$L = mv_0 b = m v_\phi r = m \dot{\phi} r^2$$

$$\begin{aligned} \Delta p &= \int F \cos \phi \, dt = \frac{2Ze^2}{v_0 b} \int \cos \phi \, \dot{\phi} \, dt \\ &= \frac{2Ze^2}{v_0 b} \int_{-\phi_{\max}}^{\phi_{\max}} \cos \phi \, d\phi = \frac{2Ze^2}{v_0 b} 2 \operatorname{sen} \phi_{\max} \end{aligned}$$

$$2\phi_{\max} + \theta = \pi \quad \longrightarrow \quad \Delta p = \frac{2Ze^2}{v_0 b} 2 \cos \frac{\theta}{2}$$

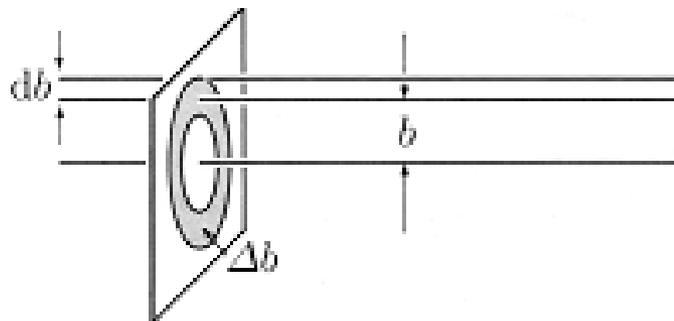
# Espalhamento de partículas $\alpha$



$$\Delta p = \frac{2Ze^2}{v_0 b} 2 \cos \frac{\theta}{2}$$

$$\Delta p = 2mv_0 \sin \frac{\theta}{2}$$

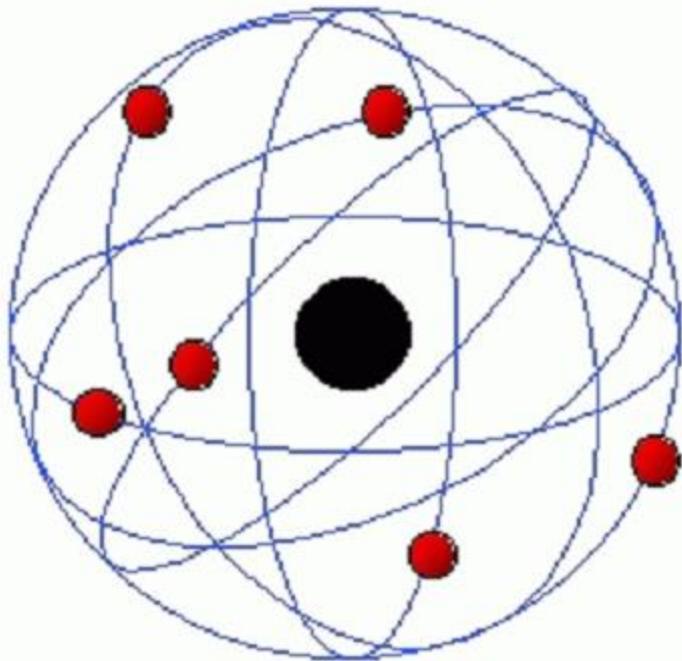
$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{Ze^2}{(mv_0^2/2)b} \implies b = \left( \frac{Ze^2}{mv_0^2/2} \right) \operatorname{cotg} \frac{\theta}{2}$$



$$d\sigma = 2\pi b db$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Ze^2}{mv_0^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2}$$

# Átomo de Rutherford (1911)



## Conclusões chaves:

- O átomo apresenta mais espaço vazio do que preenchido;
- A maior parte da massa do átomo concentra-se em uma região minúscula dotada de carga positiva no centro do átomo;
- Modelo chamado “planetário”.

# Átomo de Bohr

- (i) estados estacionários (órbitas elípticas) com energias definidas (discretas)

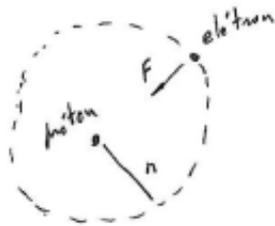
$$\{\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots\}$$

- (ii) emissão (absorção) da radiação só ocorre durante transições entre estados, tais que

$$\nu = \frac{|\epsilon_f - \epsilon_i|}{h} \quad \Longrightarrow \quad \epsilon = h\nu$$

# Átomo de Bohr

Modelo de Bohr (simplificado) - 1913



$$F = \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \implies r = \frac{m^2 v^2 r^3}{m e^2} = \frac{L^2}{m e^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L_n = n \hbar \text{ (quantização do momento angular) } (n=1, 2, \dots) \\ \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} \end{array} \right. \implies r_n = n^2 \left( \frac{\hbar^2}{m e^2} \right)$$

$$r_n = n^2 a_B$$

$$(a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2} \approx 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}) - \text{raio de Bohr}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \\ p^2 = \frac{m e^2}{r} \end{array} \right. \implies E = \frac{-e^2}{2r} \implies E_n = - \left( \frac{e^2}{2a_B} \right) \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, \dots)$$

13,6 eV

$E_1 = -13,6 \text{ eV}$  (energia do estado fundamental) - estado de mais baixa energia (menor valor)

$E_2 = -3,4 \text{ eV}$  (1º estado excitado)

$E_3 = -1,5 \text{ eV}$  (2º estado excitado)

# Fórmula de Balmer

- força entre núcleo (próton) e elétron  $F = -\frac{Ze^2}{r^2}$

- relações clássicas  
(movimento elíptico)

$$\left\{ \begin{array}{l} f = \frac{1}{\pi Ze^2} \sqrt{\frac{2|\epsilon|^3}{m}} \\ 2a = \frac{Ze^2}{|\epsilon|} \end{array} \right.$$

semi-eixo maior

átomo de hidrogênio (Z=1)

# Fórmula de Balmer

- hipótese (adicional) de Bohr

$$|\epsilon_n| = hf_n g(n) \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} |\epsilon_n| = \frac{\pi^2 m Z^2 e^4}{2h^2} \frac{1}{g^2(n)} \\ f_n = \frac{\pi^2 m Z^2 e^4}{2h^3} \frac{1}{g^3(n)} \end{cases}$$

$$(ii) \quad \Longrightarrow \quad \nu = \nu_{ln} = \frac{|\epsilon_l - \epsilon_n|}{h} = \frac{\pi^2 m Z^2 e^4}{2h^3} \left| \frac{1}{g^2(l)} - \frac{1}{g^2(n)} \right|$$

$$\text{fórmula de Balmer:} \quad \nu = cR_H \left( \frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Longrightarrow g(n) = bn$$

# Fórmula de Balmer

- princípio da correspondência:  $\lim_{n \rightarrow \infty} \nu_{ln} = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \nu_{ln} = \frac{\pi^2 m e^4}{2h^3} \frac{1}{b^2 n^2} \left| \left( \frac{n}{l} \right)^2 - 1 \right| \quad n = l + 1$$

$$\left( \frac{n}{l} \right)^2 - 1 = \frac{2}{l} \quad \Longrightarrow \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \nu_{ln} = \frac{\pi^2 m e^4}{2h^3} \frac{2}{b^2 n^3}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \nu_{ln} = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n \quad \Longrightarrow \quad b = 1/2$$

# Fórmula de Balmer

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{h^2}{4\pi^2me^2}$$

$$\epsilon_n = - \left( \frac{e^2}{2a_B} \right) \frac{1}{n^2} = \left( \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$(ii) \quad \Longrightarrow \quad \nu_{ln} = cR_\infty \left| \frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2} \right|$$

$$R_\infty = \frac{2\pi^2me^4}{ch^3} \simeq 1,097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \simeq R_H$$

# Fórmula de Balmer

Fixando-se  $l = 2$  e variando  $n$ , obtém-se a série de Balmer. Para  $l = 3$ , obtém-se a série de Paschen e, assim, todas as séries experimentalmente observadas. Desse modo, segundo o modelo de Bohr, a diferença entre os termos espectrais de Ritz (Seção 7.2.1) corresponde a transições do elétron entre os diversos níveis de energia do átomo,

$$\nu_{ln} = \nu_{lk} - \nu_{kn} = \frac{\epsilon_l - \epsilon_k}{h} - \frac{\epsilon_k - \epsilon_n}{h} = \frac{\epsilon_l - \epsilon_n}{h}$$

A frequência de radiação emitida na transição entre a  $n$ -ésima órbita e a seguinte é igual à frequência de revolução do elétron na  $n$ -ésima órbita, apenas para valores grandes de  $n$ . Ao contrário de Bohr, seus predecessores, como Lorentz, Zeeman, Larmor e Thomson, em todos os cálculos clássicos da frequência de radiação a partir do movimento dos constituintes dos átomos, admitiam, equivocadamente, que esta era igual à frequência de revolução do elétron.

Bohr mostrou que, para o estado fundamental e para os estados atômicos excitados de níveis mais baixos, essa hipótese *não* é válida. O que existe é um limite assintótico do resultado quântico, para grandes valores de  $n$ , que coincide com o clássico.

# Origem da quantização do momentum angular

- Haas:  $|\epsilon_p| = \frac{e^2}{a} = h\nu$

$$m \frac{v^2}{a} = m\omega^2 a = (2\pi f)^2 ma = \frac{e^2}{a^2} \quad \Rightarrow \quad f = \frac{e}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{ma}}$$

$$f = \nu \quad \Rightarrow \quad \frac{e^2}{ha} = \frac{e}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{ma}} \quad \Rightarrow \quad h = 2\pi e \sqrt{ma} \quad \Rightarrow \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

- Nicholson: momentum angular discreto

- Bjerrum:  $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}I(2\pi\nu)^2 = nh\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

- Ehrenfest:  $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}I(2\pi\nu)^2 = \frac{1}{2}nh\nu \quad \Rightarrow \quad I\omega = n \frac{h}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad L = n\hbar$

$$\hbar = h/2\pi \simeq 1,054 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

# Quantização de Bohr

Após mostrar como a fórmula de Balmer poderia ser deduzida, a partir de um postulado quântico e do Princípio de Correspondência, Bohr alternativamente supõe, como Haas, que um elétron de carga  $-e$  e massa  $m$  descreva uma trajetória circular de raio  $r$  sob ação de uma força de atração coulombiana, exercida por um núcleo de carga positiva  $Ze$ , tal que

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Longrightarrow \quad mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \quad \Longrightarrow \quad (mvr)^2 = mZe^2r \quad (12.13)$$

onde  $v$  é a velocidade do elétron.

Uma vez que o momento angular ( $L$ ) orbital do elétron em relação ao núcleo é dado por

$$L = mvr = m\omega r^2$$

pode-se escrever o raio da órbita e a energia como função do momento angular em relação ao núcleo como (Tabela 11.5)

$$\begin{cases} r = \frac{L^2}{mZe^2} \\ \epsilon = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{mZ^2e^4}{2L^2} \end{cases}$$

# Quantização de Bohr

Do ponto de vista clássico, uma vez que o momento angular pode assumir qualquer valor, qualquer órbita centrada no núcleo corresponde a um possível estado do átomo e, aparentemente, não há nenhum motivo pelo qual o átomo, em seu estado fundamental, deva ter algum raio particular. Entretanto, assumindo um novo postulado, o da quantização do momento angular,

$$L = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

obtem-se para o raio

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{mZe^2}$$

Note que as possíveis trajetórias dos elétrons possuem raios que variam com o quadrado do número quântico  $n$ . Ao se calcular o raio do estado fundamental, ou seja, o menor raio  $a$ , correspondendo a  $n = 1$ , chamado raio de Bohr, obtém-se, para  $Z = 1$ ,

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

cuja ordem de grandeza corresponde à prevista pela Teoria Cinética dos Gases.

# Quantização de Wilson–Sommerfeld

*Se uma das coordenadas ( $q$ ) que descrevem um sistema é periódica e dependente do tempo, a integral do momentum ( $p_q$ ), conjugado a essa coordenada, sobre o período, é um múltiplo da constante de Planck.*

$$\oint p_q dq = n_q h$$

$$(n_q = 1, 2, \dots)$$

# Quantização de Wilson–Sommerfeld

## átomo de Bohr

O *momentum* associado à coordenada polar  $\theta$  é o momento angular

$$L = mr^2\dot{\theta} = mr^2\omega = \text{constante}$$

e o *momentum* associado à coordenada radial é nulo, pois

$$r = \text{constante} \quad \Longrightarrow \quad dr/dt = 0$$

Aplicando-se a regra de Wilson-Sommerfeld para a coordenada  $\theta$ , obtém-se

$$\oint L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = n_\theta h \quad (n_\theta = 1, 2, \dots)$$

donde

$$2\pi L = n_\theta h \quad \Longrightarrow \quad L = n_\theta \hbar \quad (n_\theta = 1, 2, \dots)$$

que é a regra de quantização do momento angular de Bohr.

# Quantização de Wilson–Sommerfeld

## oscilador de Planck

Considerando-se uma partícula de massa  $m$  que executa um movimento harmônico simples com frequência  $\nu$ , tal que sua posição ( $x$ ) varia com o tempo segundo a expressão

$$x = A \operatorname{sen} 2\pi\nu t \quad \Longrightarrow \quad \dot{x} = 2\pi\nu A \cos 2\pi\nu t \quad \Rightarrow \quad p = m\dot{x} = m(2\pi\nu)A \cos 2\pi\nu t$$

Aplicando-se a regra de quantização de Wilson-Sommerfeld,

$$\oint p \, dx = m(2\pi\nu)A \oint \cos 2\pi\nu t \, dx = n_x h \quad (n_x = 1, 2, \dots)$$

Expressando-se  $\cos \omega t$  em função de  $x$  e integrando-se, obtém-se

$$\oint p \, dx = m(2\pi^2\nu)A^2 = n_x h \quad (n_x = 1, 2, \dots)$$

Uma vez que a energia ( $\epsilon$ ) total do oscilador harmônico é dada por

$$\epsilon = \frac{1}{2} m(2\pi\nu)^2 A^2$$

obtém-se a regra de quantização de Planck,

$$\frac{\epsilon}{\nu} = nh \quad \Longleftrightarrow \quad \epsilon = nh\nu \quad (n = 1, 2, \dots)$$

# Quantização de Wilson–Sommerfeld

## poço infinito

O movimento de uma partícula sob a ação de um campo de forças singular tal que a energia potencial ( $\epsilon_p$ ) seja do tipo

$$\epsilon_p(x) = \begin{cases} \infty & x < 0, x > a \\ 0 & 0 < x < a \end{cases}$$

é unidimensional e, enquanto a partícula se move dentro do “poço de potencial” ( $\epsilon_p = 0$ ), no sentido  $+x$ , seu *momentum* linear  $p$  permanece constante e passa a  $-p$  após a partícula ser refletida na parede ( $\epsilon_p = \infty$ ), quando se move então no sentido  $-x$ .

Aplicando-se a regra de quantização de Wilson-Sommerfeld,

$$\oint p dx = 2p \int_0^a dx = nh \quad (n = 1, 2, \dots)$$

resulta que os níveis de energia associados ao movimento da partícula são dados por

$$p_n = \frac{nh}{2a} \quad \Longrightarrow \quad \epsilon_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

Esses são os valores de energia possíveis para uma partícula em um poço de potencial