

## QUÍMICA QUÂNTICA. PARTE I: O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Eduardo Motta Alves Peixoto

*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cxa. Postal 20.780**São Paulo, SP - Brasil*

(Recebido em 7/8/77)

*Foi no horror dessa noite tão funérea  
Que eu descobri, maior talvez que Vinci  
Com a força visualística do lince,  
A falta de unidade na matéria!*

*"As Cismas do Destino"*

*Augusto dos Anjos (1884-1914)*

## 1. INTRODUÇÃO

Até o ano de 1925 já se conhecia uma série de fatos experimentais que vieram contribuir fortemente para o desenvolvimento das teorias modernas da Estrutura da matéria.

Este problema é para nós talvez tão velho quanto a estória da humanidade e por conseguinte é lógico que filósofos, químicos, físicos e matemáticos, entre outros, tenham contribuído para a evolução do conhecimento científico que culminou com as idéias atuais sobre a estrutura da matéria. Por esta razão, seria possível chegarmos as teorias atuais começando a nossa estória com os filósofos ou com a própria evolução dos químicos ou então da física. No entanto, sem a presunção de ser completo, e sim didático, iniciaremos as nossas discussões pelas teorias da luz.

O estudo da natureza da luz começou provavelmente nos fins do século XVII com a famosa controversia entre Isaac Newton na Inglaterra, e Huyghens da Holanda. Newton acreditava que as propriedades da luz poderiam ser explicadas se ela fosse constituída de corpúsculos. No entanto, Huyghens achava que a luz era um movimento ondulatório do éter, um meio imaterial que enchia todo o universo. Assim, para Newton a luz tinha propriedade de partículas enquanto que para Huyghens ela tinha propriedades de ondas. No século seguinte, os astrônomos Roemer e Bradley mostraram que qualquer que fosse a natureza da luz, ela viaja no espaço vazio com uma velocidade finita e de alguns milhares de quilômetros por segundo. No entanto, o efeito de interferência (construtiva ou destrutiva) de dois feixes de luz, ofereceu uma evidência conclusiva de que a luz tinha caráter de onda. Foi assim que mais tarde, entre 1800 e 1807 Thomaz Young, um doutor em Medicina e professor de física, e que havia interpretado os hieroglíficos da Pedra da Roseta, demonstrou experimentalmente que Huyghens, e não Newton estava correto. Em 1808 Malus de Paris descobriu o efeito de polarização da luz que serviu para demonstrar que estas ondas eram distúrbios perpendiculares à direção do movimento do feixe de luz.

Em 1864, Maxwell desenvolveu uma teoria Eletromagnética para a luz, que foi confirmada experimentalmente por Hertz em 1887. Segundo a teoria de Maxwell, a luz seria composta por ondas eletromagnéticas, isto é, ondas elétricas associadas à ondas magnéticas. A existência de ondas (como as ondas sonoras, as ondas do mar, etc.) pressupunham a existência de um meio no qual

elas se propagariam. Assim sendo, na época era aceita a idéia da existência de um meio imaterial chamado Eter, no qual a luz se propagava. No entanto, em 1887 Michelson e Morley realizaram uma série de experiências que demonstraram a não existência do Eter.

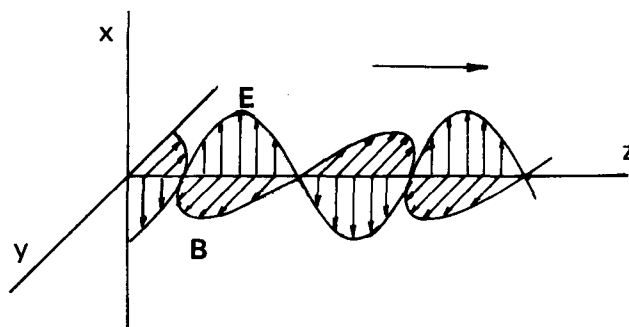


Fig. 1 - Onda de luz plana-polarizada deslocando-se na direção z. Os vetores E e B correspondem aos campos elétrico e magnético, respectivamente. Estes vetores estão indicados em vários pontos ao longo do eixo z.

Ao mesmo tempo que as teorias da luz evoluíam, elas eram utilizadas para interpretar vários fenômenos que vinham sendo estudados. Entre estes, estava o estudo das radiações emitidas através de um orifício feito na parede de um forno a alta temperatura (conhecido como Corpo negro). Sabia-se que estas emissões eram compostas por radiações (principalmente, infravermelho, radiações no visível, e ultravioleta) mas não havia nenhuma teoria capaz de explicar a distribuição da intensidade de radiação com o seu comprimento de onda (vide Fig. 2).

## 2. A QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA

Em 1901, Planck<sup>1</sup> analisando os dados experimentais obtidos para um corpo negro<sup>2</sup>, por Lummer e Pringsheim, concluiu que seria possível interpretar a forma da curva observada experimentalmente (intensidade da luz emitida pelo corpo negro em função da frequência da radiação), se ele assumisse que a energia da radiação eletromagnética emitida, fosse quantizada em unidades de  $h\nu$ , onde  $h$  seria uma constante (hoje em dia conhecida como constante de Planck), e  $\nu$  a frequência da radiação observada. Isto é, Planck demonstrou que a energia da luz emitida por

unidade de volume, por um corpo negro,  $\mu(\nu)d\nu$ , era dada por

$$\mu(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{E/kT} - 1} \quad (1)$$

$$k = 1,380 \times 10^{-16} \text{ ergs/K}$$

onde  $E = h\nu$ . Nesta equação,  $k$  é a constante de Boltzman e  $c \cong 3 \times 10^{10}$  cm/seg é a velocidade da luz no vácuo.

Na época, Planck determinou o valor de  $h$  que melhor reproduzia os dados experimentais e achou  $h = 6,55 \times 10^{-27}$  erg-seg (o valor aceito atualmente é de  $6,625 \times 10^{-27}$  erg-seg, mostrando que o erro cometido por Planck na determinação experimental do  $h$  foi de 2%).

Estas quantidades discretas de energia, foram chamadas de quanta de energia, sendo que um quantum de luz de frequência  $\nu$  equivale a  $h\nu$ .

A quantização da energia da radiação eletromagnética viria então caracterizar o comportamento descontínuo do mundo atômico. Segundo Planck, o material constituinte da superfície emissora do "Corpo Negro" era como que composto de pequenos osciladores que, ao oscilarem, emitiam radiações eletromagnéticas, cuja energia  $E_n$  era dada por  $E_n = nh\nu$ , sendo  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  e  $\nu$  seria a frequência associada a uma dada oscilação, isto é

$$E_n = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Estes pequenos pacotes de luz foram mais tarde chamados de fótons. A quantização da energia teve pouca utilidade até que Albert Einstein<sup>3</sup> utilizou este conceito para explicar a natureza do Efeito Fotoelétrico; este efeito havia sido observado pela primeira vez por Lenard e que para muitos, pouco importância tinha, especialmente devido às condições experimentais precárias na qual foi observado.

### 3. O EFEITO FOTOELÉTRICO

O que é o efeito fotoelétrico? Durante o século XIX, uma série de experiências demonstraram que quando uma luz de frequência apropriada incide sobre a superfície, de um metal, ela consegue arrancar elétrons do metal: a este fenômeno dá-se o nome de efeito fotoelétrico, e aos elétrons produzidos desta forma dá-se o nome de fotoelétrons. Normalmente é necessário utilizar luz ultravioleta, para que os elétrons sejam ejetados do metal. Os metais alcalinos produzem elétrons com mais facilidade e por esta razão quando são utilizados, o efeito pode ser observado até mesmo com luz na região do espectro próximo ao visível. A Fig. 3 ilustra o tipo de arranjo experimental necessário para se demonstrar o efeito fotoelétrico. Ele consiste basicamente de um tubo de vidro no interior do qual se faz vácuo. Este tubo possui dois eletrodos (polo positivo e polo negativo), entre os quais aplica-se uma diferença de potencial. Ao eletrodo positivo (ânodo) prende-se um pedaço de metal desejado. Quando a superfície deste metal é irradiada com luz ela emite elétrons. Alguns destes elétrons têm energia suficiente para chegar ao cátodo, apesar da polaridade deste ser negativa. Assim, ao irradiarmos o cátodo

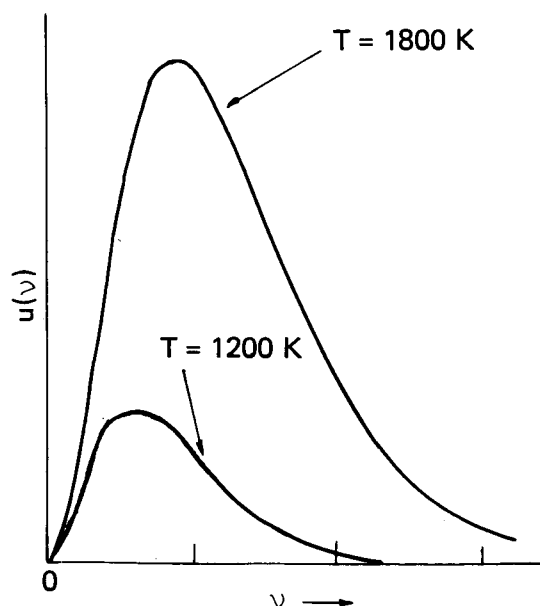


Fig. 2 — Distribuição espectral de um corpo negro. Note que o máximo da curva desloca-se para uma frequência maior à medida que a temperatura aumenta.

observaremos a passagem de uma dada corrente através do amperímetro. A medida que o potencial de retardamento  $V$  é aumentado, observa-se uma corrente cada vez menor (o que quer dizer que cada vez menos elétrons atingem o cátodo), até um certo valor de  $V$  acima do qual não há mais passagem de corrente.

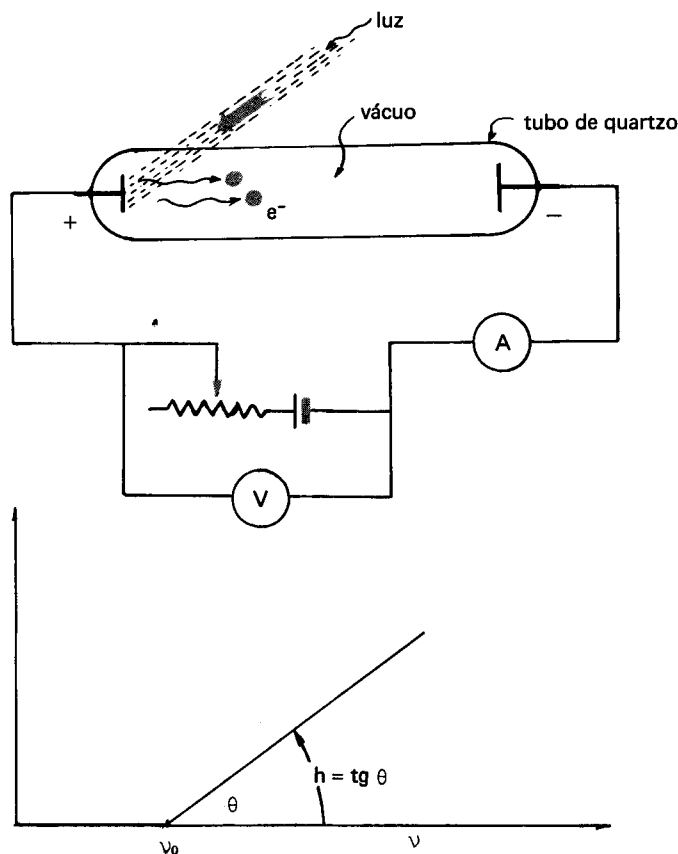


Fig. 3 — Arranjo experimental simplificado para a observação do efeito fotoelétrico. No gráfico mostramos como varia a energia cinética  $E_c$  dos fotoelétrons, com a frequência da luz.

Qual seria uma explicação para o efeito fotoelétrico? Obviamente a luz possui energia, e esta energia pode ser transmitida a um corpo qualquer, o que podemos perceber facilmente tomando um banho de sol. Afinal de contas, do mesmo jeito que nós absorvemos a luz do sol, acumulamos a sua energia aumentando a temperatura do nosso corpo e depois transpiramos, nada mais natural do que supormos que um metal também possa acumular a energia da luz que nele incide. A energia assim acumulada pode ir aumentando a energia cinética dos elétrons do metal até chegar a um ponto no qual alguns elétrons têm energia suficiente para escapar da superfície metálica. No entanto, estudando cuidadosamente o efeito fotoelétrico, nós verificamos que esta explicação não se adapta às características do fenômeno observado. Por exemplo: a energia dos fotoelétrons não depende da intensidade da luz. No entanto, se uma dada luz consegue retirar elétrons de um metal, então, se aumentarmos a intensidade da luz aumentaremos o número de elétrons ejetados, mas a energia média dos fotoelétrons é sempre a mesma. Além desta propriedade, o efeito fotoelétrico apresenta uma outra característica importantíssima, isto é: o elétron é ejetado no mesmo instante em que a luz atinge a superfície metálica, não parecendo existir um intervalo de tempo entre a chegada da luz e a saída do elétron do metal.

Estas observações não estão de acordo com a teoria eletromagnética da luz (das radiações); por exemplo, segundo esta teoria, que descreve a luz como ondas eletromagnéticas, o metal deveria levar algum tempo sendo irradiado, até acumular energia suficiente para que os elétrons pudessem ser ejetados da superfície metálica.

Além do mais, observa-se que a energia dos fotoelétrons depende da frequência  $\nu$  (ou do comprimento  $\lambda$ ) da luz empregada. Existe um certo valor crítico de frequência  $\nu_0$  abaixo do qual não há emissão de elétrons. O valor de  $\nu_0$  varia com o metal, e é uma característica da substância. Acima deste valor de  $\nu_0$ , observa-se a emissão de elétrons e a energia dos elétrons ejetados aumenta de 0 até um certo valor que cresce linearmente com a frequência da luz. No gráfico da Fig. 3 nós mostramos como varia a energia dos fotoelétrons com a frequência da luz incidente.

Em 1905, Einstein<sup>2</sup>, estudando o efeito fotoelétrico, utilizou as idéias de Planck para demonstrar que os fotoelétrons eram ejetados com uma energia cinética,  $E_c$ , dada por

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (3)$$

onde  $\nu$  é a frequência da luz incidente e  $E_0$  é a energia de ligação (energia mínima necessária para arrancar um elétron) do elétron a ser ejetado, ou "função de trabalho".  $E_c$  é simplesmente a energia cinética do elétron ejetado e é igual a energia da radiação incidente menos a energia necessária para arrancar um elétron. Além do mais, Einstein, baseado na sua Teoria da Relatividade, sugeriu que a energia cinética do foton sendo definida como  $E = mc^2$ , então, poderíamos usar a equação (2), para obtermos

$$E = h\nu = mc^2 = pc \quad (4)$$

onde  $p$  é o momento do foton de massa  $m$ . Utilizando

(4), obtemos a equação

$$pc = h\nu$$

$$\therefore p = \frac{h\nu}{c}$$

Porém, como o comprimento de onda da luz é  $\lambda = c/\nu$ , então

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (5)$$

Com esta equação, Einstein introduziu o conceito dualístico da luz, isto é, a luz que, experimentalmente possui um comprimento de onda  $\lambda = c/\nu$  comporta-se como uma partícula que tem um momento  $p = h/\lambda$ . Assim sendo, Einstein e Planck vieram conciliar, de certa forma, as teorias de Newton e Maxwell, para a luz.

Era 1911, e até então, a humanidade nunca esteve tão próxima de ver florescer as primeiras teorias atômicas que tanto impacto viriam causar na humanidade. É curioso notar que nesta época o interesse do químico confundia-se com o do físico: ambos estavam interessados na natureza do átomo, pequenas unidades da matéria. Enquanto alguns pesquisadores interessavam-se pelo fenômeno da desintegração espontânea de alguns átomos (radioatividade) outros procuravam uma explicação para a origem das radiações emitidas por um gás quando excitado por uma descarga elétrica, ou pelo fenômeno de absorção de luz pelas substâncias, isto é, pelos espectros de emissão ou de absorção de luz pelos corpos.

#### 4. O NÚCLEO E O ÁTOMO

Ao redor de 1911 já se sabia que os átomos eram eletricamente neutros e que possuíam elétrons. Porém, como o elétron parecia ter uma massa muito pequena comparada com a do átomo, nada talvez mais natural do que o surgimento do modelo do átomo de Thomson<sup>4</sup>, em 1904: para Thomson, os átomos seriam pequenos corpos esféricos e pesados, cuja massa estaria distribuída em toda a sua extensão e teria carga elétrica positiva; no interior desta massa positivada estariam os elétrons negativos. Este modelo qualitativo prevaleceu por algum tempo, ou pelo menos até o advento do modelo do átomo criado por Rutherford<sup>5</sup> em 1911. Rutherford, assim como outros pesquisadores, estavam preocupados em explicar os resultados de experiências de espalhamento de partículas  $\alpha$  (núcleos de He, isto é,  $\text{He}^{++}$ , que na época eram conhecidos como raios  $\alpha$ ) pela matéria. As partículas  $\alpha$  produzidas na desintegração de Radio eram utilizadas para bombardear finas folhas de metais como Au, Pb, Pt, Ag, Al e Sn. Ao colidirem com a folha (com os átomos...) de metal as partículas  $\alpha$  espalhavam-se em todas as direções. Feito isto, media-se a intensidade das partículas  $\alpha$  espalhadas, em função do ângulo de espalhamento  $\theta$ . Desta forma, obtinha-se uma distribuição em função do ângulo para o espalhamento de partículas  $\alpha$  por metais. Para explicar estas experiências Rutherford idealizou um novo modelo para os átomos. Segundo a sua teoria, os átomos seriam constituídos por um núcleo carregado positivamente e cercado por um sistema de elétrons, mantidos juntos pelas forças atrativas entre os elétrons e o

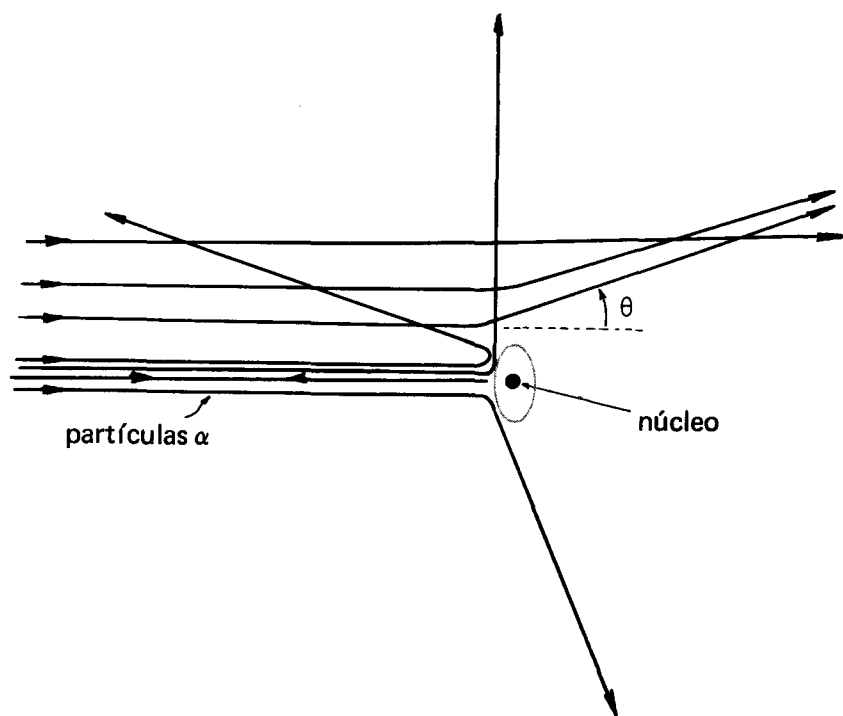


Fig. 4 – Espalhamento de partículas  $\alpha$  por um átomo. Para explicar o espalhamento a grandes ângulos Rutherford sugeriu que praticamente toda a massa do átomo estaria concentrada num núcleo de carga positiva e com dimensões bem menores do que as do átomo.

núcleo. O total das cargas negativas dos elétrons seria igual à carga positiva do núcleo. Além disto Rutherford assumiu que quase toda a massa do átomo estaria no núcleo e que este tinha um diâmetro muito inferior ao do átomo.

Os modelos de Thomson e de Rutherford diferiam basicamente num ponto: o raio da esfera positiva. Segundo Thomson, este raio seria o raio do átomo; no modelo de Rutherford, praticamente toda a massa do átomo estaria localizada num núcleo no centro do átomo; este núcleo teria um diâmetro muitíssimo menor do que o diâmetro do átomo; desta forma Rutherford passou a posteridade como sendo o descobridor do núcleo. No entanto, apesar de Rutherford ter criado um modelo qualitativo, ele tornou-se bastante útil como etapa lógica na evolução dos modelos atômicos. Com este modelo, completava-se o cenário necessário para o início de um espetáculo sem precedentes na história da humanidade.

Rutherford, em Manchester na Inglaterra, dirigia um grupo de pesquisas interessado na aplicação de radioisótopos para produção de raios gama e beta e para este problema ele orientou a atenção de dois novos pesquisadores que vieram para o seu grupo: Moseley, de Oxford, um aluno do seu amigo Townsed, e Niels Bohr, vindo da Dinamarca. Moseley, que havia chegado em 1910, mostrou-se um experimentalista tão hábil a ponto de tornar-se uma figura legendária; por outro lado Bohr, que chegou em 1912, foi trazido para o laboratório como sendo um jovem físico teórico de idéias revolucionárias. Para Bohr foi dado o problema de encontrar uma explicação matemática para a diminuição de velocidade das partículas beta e alfa ao colidirem com os elétrons da nuvem eletrônica do átomo de Rutherford. O problema de Moseley era examinar as relações entre os raios gama e beta observados na desintegração radioativa.

Em 1913 Bohr e Moseley saíram de Cambridge. Moseley foi para Oxford e Bohr voltou para Copenhague. Thomson estava em Cambridge e segundo Rutherford, Bohr saiu de lá porque Thomson não concordava com a idéia de um átomo com carga no centro.

No entanto, parece que a opinião de Bohr sobre Thomson era que o grande homem “havia feito muitos cálculos errados”.

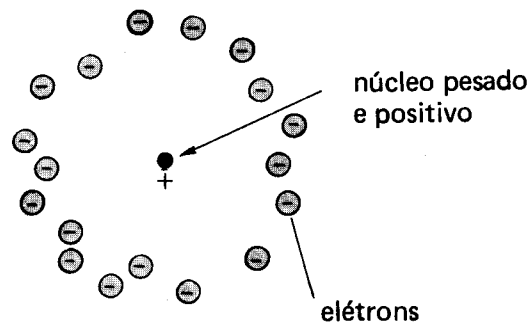
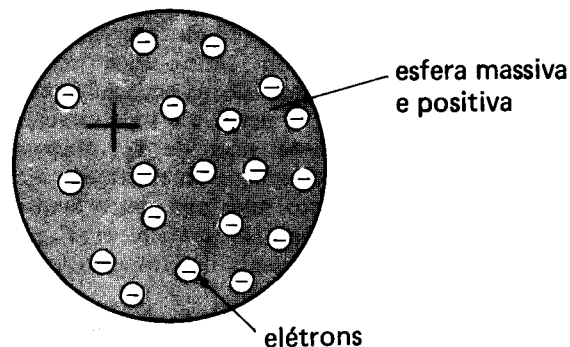


Fig. 5 – Para Thomson, o átomo era uma esfera pesada e de carga positiva, no interior da qual estavam os elétrons negativos. Para Rutherford, o átomo era esférico e constituído por um núcleo positivo, responsável por quase toda a massa do átomo; este núcleo deveria ser muito pequeno quando comparado com o próprio átomo. Ao redor do núcleo estariam os elétrons.

Moseley iniciou estudos sobre a propriedade que os elementos têm de emitir raios-X ao serem bombardeados com elétrons. Moseley descobriu que estes raios-X são característicos dos elementos que os emite e com isto fez uma série de descobertas fundamentais: entre elas, ele foi capaz de mostrar que existia no átomo uma quantidade fundamental que crescia em intervalos regulares, de um elemento para o outro. Esta quantidade só poderia ser a carga positiva no núcleo. Com isto ele mostrou que a classificação periódica dos elementos feita por Mendeleev, por ordem de massas, estava errada e deveria ser feita de acordo com o número atômico (carga do núcleo). Com isto, Moseley previu a existência de vários elementos que só vieram ser descobertos mais tarde. Entre eles estava o elemento de número atômico 72 que foi isolado do Zircônio e identificado pelo método dos raios-X por Custer e Hevesy em 1922, em Copenhague. A este elemento deu-se o nome de Háfnio em homenagem à cidade de Julius Thomsen que havia efetivamente coordenado a evidência química com sua tabela periódica de 1895. Moseley morreu tragicamente na batalha de Dardanelos, em agosto de 1915.

## 5. O MODELO DE BOHR<sup>6</sup>

Bohr havia voltado para a Dinamarca trazendo consigo o problema da estabilidade da nuvem eletrônica do átomo de Rutherford.

É interessante notar que enquanto no modelo de Thomson o átomo tinha um diâmetro, este mesmo diâmetro não aparecia no modelo de Rutherford no qual só apareciam a carga e a massa dos elétrons e o núcleo positivo. Porém, o diâmetro do átomo não podia ser determinado simplesmente com o auxílio destas quantidades e das leis físicas clássicas. Por outro lado, quando se discutia a teoria da radiação da energia ou o efeito fotoelétrico, qualquer que fosse a conclusão, uma coisa era óbvia: as leis da eletrodinâmica clássica não eram adequadas para explicar o comportamento de sistemas pequenos como os átomos. Qualquer que fosse a alteração nas leis de movimento dos elétrons, parecia ser necessário introduzir nas leis em questão, uma quantidade estranha à eletrodinâmica clássica, isto é, a constante de Planck, ou como às vezes é chamada, um quantum de ação elementar. Foi pensando assim que Bohr<sup>6</sup> propôs em 1913, o primeiro modelo de grande sucesso para o átomo de hidrogênio. Bohr sugeriu que no átomo de hidrogênio, o elétron estaria orbitando em torno do próton e que o momento orbital angular do elétron era quantizado em unidades de  $\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$ ). Tomando o próton como ponto de referência, o momento orbital angular  $L$  do elétron com velocidade  $v$ , e à distância  $r$  do núcleo, é  $L = mvr$ , onde  $m$  é a massa do elétron. Ora, como o elétron está girando em torno do núcleo, ele sofre uma força centrípeta  $F_c$ , que é igual à força de atração eletrostática  $F_A$  entre o elétron e o núcleo do átomo de hidrogênio, ou seja,

$$F_c = F_A \quad (6)$$

Mas, como  $F_c = mv^2/r$  e  $F_A = Ze^2/r^2$  então,

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (7)$$

onde  $Z$  é a carga nuclear ( $Z=1$  para o hidrogênio). Assim, utilizando (7) podemos calcular a distância  $r$  entre o elétron e o próton no átomo de hidrogênio, da seguinte forma:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{p^2}{mr} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (8)$$

$$r = \frac{Zme^2}{p^2} \quad (9)$$

onde  $p = mv$ , é o momento do elétron. Mas, como  $rp = n\hbar$ , então (9) pode ser reescrita como

$$p^2 = \frac{n^2\hbar^2}{r^2} \quad (10)$$

e então

$$r = \frac{Zme^2}{p^2} = Zme^2 \left( \frac{r^2}{n^2\hbar^2} \right)$$

logo, temos que

$$r = \frac{n^2}{Z} \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (11)$$

Na época, Bohr definiu o valor de  $r$  para  $n=1$  e  $Z=1$  como  $r = \hbar^2/me^2$ ; no entanto, pouco mais tarde, em vista de resultados experimentais mais sofisticados, notou-se que seria necessário substituir a massa do elétron pela sua massa reduzida  $\mu$ , definida como

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (12)$$

onde  $m_e$  e  $m_p$  são, respectivamente, as massas do elétron e do próton (vide Fig. 6). Logo, substituindo  $m$  por  $\mu$  na Eq. (11), teremos

$$r = \frac{n^2}{Z^2} \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (13)$$

que pode ser reescrita como

$$r = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (14)$$

onde temos que

$$a_0 = \hbar^2/\mu e^2 \approx 0,529 \text{ \AA} \quad (15)$$

$a_0$  é conhecido como "primeiro raio de Bohr". Segundo a teoria de Bohr, no estado fundamental do átomo de hidrogênio, o elétron estaria a 0,529 Å do próton e ambos girando em torno do centro de massa do sistema que neste caso quase coincide com o centro do próton.

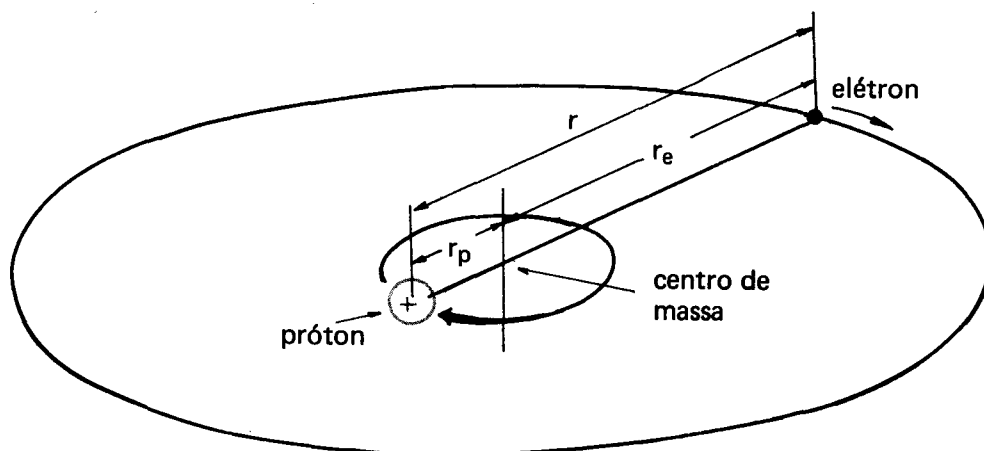


Fig. 6 – Modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. Tanto o elétron como o próton giram em torno do centro de massa do sistema. Neste caso, é importante usarmos a massa reduzida do elétron, ao invés de  $m_e$ :

como  $m_e r_e = m_p r_p$

$$r_e = \frac{m_p r_p}{m_e + m_p}$$

então

$$r_p = \frac{m_e r_e}{m_e + m_p}$$

O momento orbital angular total  $L_T$  é definido como:

$$L_T = m_e v r_e + m_p v r_p = n \hbar$$

Usando os valores de  $r_e$  e  $r_p$  nesta equação, teremos

## 6. APLICAÇÕES E FALHAS DO MODELO DE BOHR

Segundo Bohr, a energia total do elétron no átomo de hidrogênio seria dada pela soma das energias cinética (T) e

potencial (V) do mesmo, ou seja

$$E = T + V \quad (16)$$

Fazendo uso de (10) e (14) é possível definirmos T e V como

$$T = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad (17)$$

$$V = -\frac{Ze^2}{r} = -\frac{Z^2 e^2}{n^2 a_0} \quad (18)$$

Desta forma, com as energias T e V dadas por (17) e (18), podemos definir a energia do elétron, como

$$E = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} - \frac{Z^2 e^2}{n^2 a_0} \\ = \frac{Z^2}{n^2} \left( \frac{1}{2} - 1 \right) e^2 / a_0$$

ou

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{a_0} : n = 1, 2, 3 \dots \quad (19)$$

$$\frac{m_e m_p}{m_e + m_p} v r_e + \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} v r_p = n \hbar$$

ou

$$\frac{m_e m_p}{m_e + m_p} (r_e + r_p) v = n \hbar$$

como  $r_e + r_p = r$ , então

$$\frac{m_e m_p}{m_e + m_p} v r = n \hbar$$

ou

$$\mu v r = n \hbar$$

onde  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  é conhecida como massa reduzida do elétron, uma vez que  $\mu < m_e$ .

Uma vez que  $n = 1, 2, 3, \dots$  etc., vemos então que o menor valor possível para a energia será para  $n = 1$ , ou seja, no estado fundamental do hidrogênio, e será dada por

$$E = -\frac{1}{2} Z^2 \frac{e^2}{a_0} \quad (20)$$

Para o átomo de hidrogênio, isto é, quando  $Z = 1$ , teremos que

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} = -13,605 \text{ eV} \quad (21)$$

O potencial de ionização do átomo de hidrogênio é dado pelo negativo da energia eletrônica, ou seja, 13,605 eV. Este valor concorda com os dados experimentais.

Neste modelo de Bohr, os valores de  $n = 2, 3, \dots$ , correspondem aos estados excitados do átomo de hidrogênio. Pela eq. 14 nós vemos que a distância entre o elétron e o núcleo é diretamente proporcional a  $n^2$ ; isto nos diz, por exemplo, que para  $n = 2$ , teremos  $r = 4a_0$ , o que pode ser visto na Fig. 7. Isto quer dizer que no nível de energia correspondente a  $n = 2$ , o elétron estará quatro vezes mais afastado do núcleo do que o elétron do hidrogênio no estado fundamental ( $n = 1$ ). Bohr assumiu que a absorção ou emissão de radiação só poderia ocorrer quando o elétron passasse de uma órbita a outra. Assim, somente certos valores de energia poderiam ser absorvidos ou emitidos pelo átomo.

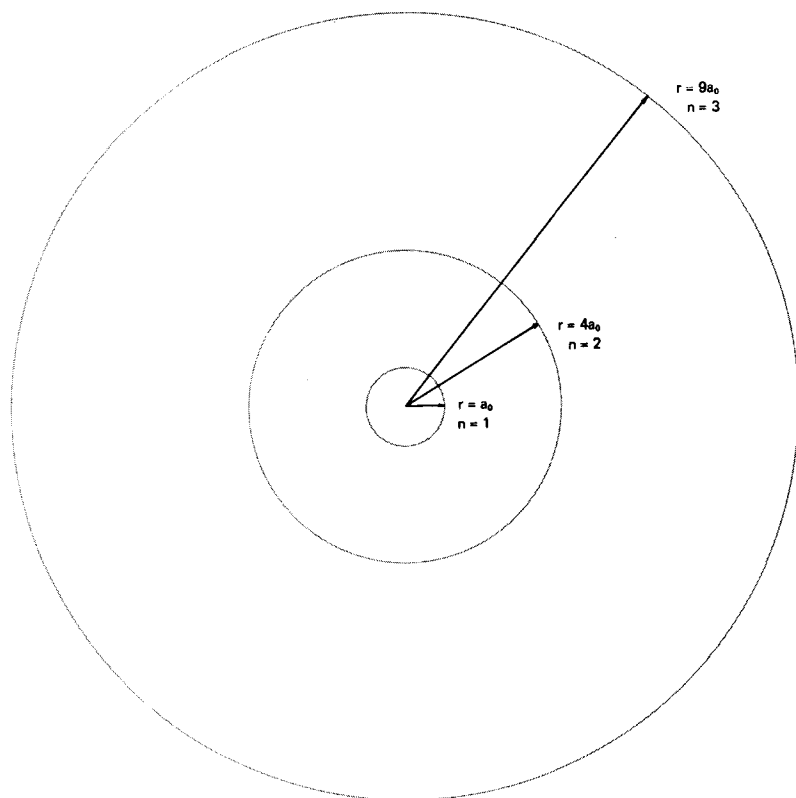


Fig. 7 — Órbitas estacionárias do elétron no átomo de hidrogênio, segundo o modelo de Bohr. Neste caso o raio da órbita é dado por  $r = n^2 a_0$ , sendo  $n = 1, 2, 3$ , etc.

Por exemplo, para transferir o elétron do nível  $n = 1$  ao nível  $n = 2$  de energia, seria necessário fornecer 10,20 eV, o que pode ser calculado facilmente, pois

$$\begin{aligned} \Delta E = E_2 - E_1 &= \left(-\frac{1}{8} + \frac{1}{2}\right) e^2/a_0 & (22) \\ &= \frac{3}{8} \frac{e^2}{a_0} = \frac{3}{4} \times 13,605 \text{ eV} \\ &= 10,20 \text{ eV} \end{aligned}$$

A transferência do elétron de um nível mais baixo para um de energia mais alto, dar-se-ia às custas de absorção de energia, e o inverso dar-se-ia com emissão de energia.

Utilizando a fórmula de Planck, podemos mostrar que de uma maneira geral

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (23)$$

onde a quantidade  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  é conhecida como número de onda. Usando (19) para valores de  $n = n_1$  e  $n = n_2$  nós podemos usar (23) para mostrar que

$$\bar{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{Z^2 e^2}{2a_0 hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (24)$$

que é a fórmula de Balmer-Rydberg e Ritz. Nela definimos uma constante que é conhecida como constante de Rydberg ( $R_Y$ )

$$R_Y = \frac{e^2}{2a_0 hc} = 110,500 \text{ cm}^{-1} \quad (25)$$

Este valor difere  $\sim 1\%$  do valor experimental ( $R_Y = 109.677,8 \text{ cm}^{-1}$ ) que na época já era conhecido.

É por uma razão muito simples que a Eq. (24) é conhecida como fórmula de Balmer-Rydberg e Ritz; quando Bohr sugeriu o seu modelo do átomo, já se conhecia uma série de resultados experimentais de descargas elétricas em tubos contendo gases à baixa pressão (tubos de Plücker). Submetidos a descargas elétricas estes gases emitiam luz (como uma lâmpada fluorescente). Porém, observou-se que ao ser analisada por um prisma, a luz emitida desdobrava-se em componentes visíveis e bem espaçados uns dos outros como linhas discretas e bem definidas; este conjunto de linhas forma o espectro de emissão do hidrogênio.

Em 1885, o matemático suíço Balmer sugeriu uma fórmula empírica com a qual era possível calcular os comprimentos de ondas de algumas linhas do espectro de hidrogênio, ou seja

$$\lambda = \frac{m^2 K}{m^2 - 2^2} \quad \text{para} \quad \begin{cases} K = 3645,6 \times 10^{-7} \text{ mm} \\ m = 3, 4, 5 \text{ ou } 6 \end{cases} \quad (26)$$

Esta série de linhas ficou conhecida como “série de Balmer”.

Anos mais tarde, em 1896, esta fórmula foi generalizada por Rydberg e Ritz (1908) para incluir novas linhas observadas no espectro. Note que  $R_Y = 4/K$ .

Na Tabela 1 e na Fig. 8, nós resumimos as séries espectrais do átomo de hidrogênio, e os nomes que, historicamente foram ligados a elas.

A explicação das séries espectrais do átomo de hidrogênio, Fig. 7, juntamente com o cálculo da energia de ionização do mesmo, foram dois grandes sucessos da teoria de Bohr. As teorias clássicas, isto é, as teorias até então existentes nem eram capazes de explicar o espectro atômico do hidrogênio, nem tampouco de prever quantitativamente as energias das transições eletrônicas de um nível a outro de energia.

Porém, com o uso de espectroscópios mais sofisticados e com melhor poder de resolução, notou-se que certas linhas espectrais até então observadas como sendo simples, consistiam na realidade, de duas ou mais linhas bastante próximas entre si. Observadas com aparelhos de baixa resolução, elas pareciam ser uma única linha. A estes detalhes dos espectros damos o nome de Estrutura Fina.

Porém, aconteceu que a teoria de Bohr, que tanto sucesso teve ao explicar, além de outros fenômenos, a fórmula de Balmer-Rydberg e Ritz, não continha nenhuma informação relacionada com a estrutura fina do espectro do hidrogênio, que aliás a fórmula empírica de Balmer-Rydberg e Ritz também não explicava. Além do mais, apesar da teoria de Bohr ter sido utilizada para explicar com ótima precisão fatos experimentais para o H e para os íons de  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  (série isoeletrônica do hidrogênio), a mesma já não dava resultados corretos para átomos ou íons com mais de dois elétrons. Apesar de suas limitações, a teoria de Bohr mostrou-se de grande utilidade; assim, ela contribuiu, por exemplo, para por certa ordem na classificação das "confusas" linhas espectrais até então observadas.

Na construção do modelo do átomo de hidrogênio, Bohr utilizou basicamente as leis do movimento de Newton e a lei de Coulomb das forças elétricas, ambas fundamentais nas explicações dos fenômenos naturais. Porém, se considerarmos a teoria eletromagnética, somos forçados a concluir que, como tal, o modelo de Bohr deveria conduzir a um átomo instável. Isto porque, segundo a teoria eletromagnética, toda carga elétrica em movimento acelerado irradia energia em forma de ondas eletromagnéticas. Conseqüentemente, ao percorrer a sua órbita, o elétron do átomo de hidrogênio irradiaria energia continuamente, terminando por colidir com o núcleo, "destruindo a si próprio". Bohr contornava este problema dizendo que o elétron permanecia em cada uma das órbitas estacionárias sem perder energia.

Em 1923, Bohr, propôs o princípio da Correspondência, segundo o qual, qualquer teoria quântica que realmente nos levasse a resultados corretos, deveria, nos limites clássicos (isto é, para fenômenos regidos pela mecânica clássica), gradualmente confundir-se com os resultados previstos pelas teorias clássicas da mecânica e da eletricidade. Mais a frente, veremos que o Princípio da Correspondência enunciado por Bohr, veio não somente facilitar enormemente a formação de uma teoria quântica como também extender as suas aplicações.

TABELA 1

| Séries Espectrais | $n_1$ | $n_2$    | Região do Espectro      |
|-------------------|-------|----------|-------------------------|
| Lyman             | 1     | $\geq 2$ | Ultra-violeta (U.V.)    |
| Balmer            | 2     | $\geq 3$ | U.V. próximo ou visível |
| Ritz-Paschen      | 3     | $\geq 4$ | Infra-vermelho (I.V.)   |
| Brackett          | 4     | $\geq 5$ | I.V.                    |
| Pfund             | 5     | $\geq 6$ | I.V.                    |

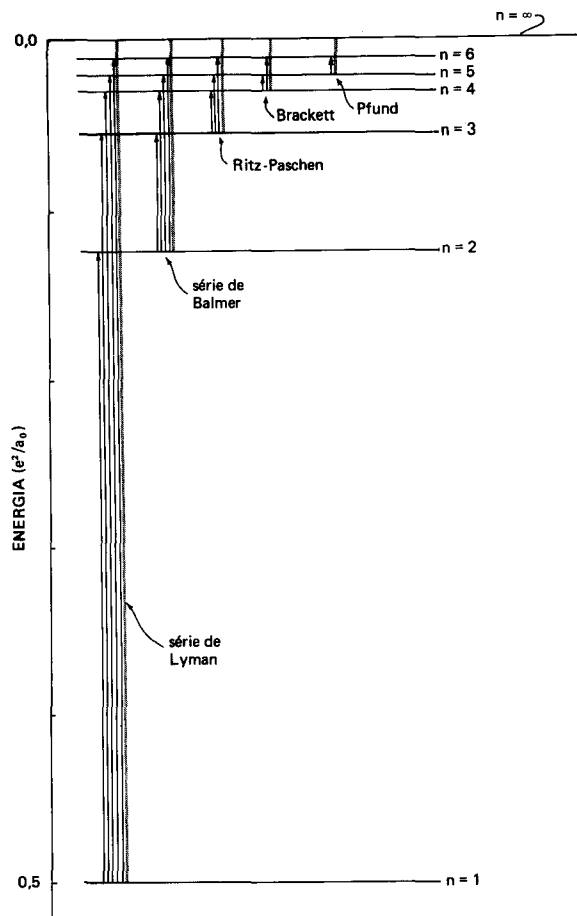


Fig. 8 — Espectro de energia do átomo de Hidrogênio, segundo o modelo de Bohr. As linhas mais fortes indicam o limite de uma dada série. Cada limite equivale a uma ionização.

## 7. A ONDA E O ÁTOMO: A DUALIDADE

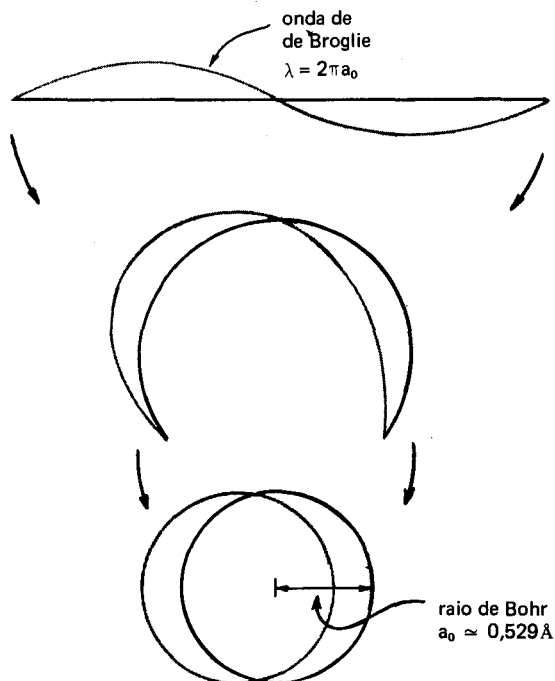
Em 1924, Louis de Broglie, lembrando-se da natureza dualística dos fótons (sugerida por Einstein ao estudar o efeito fotoelétrico), e considerando que todos os fenômenos naturais envolviam certa forma de matéria e de radiação (ondas eletromagnéticas), sugeriu que assim como "as ondas de luz" tinham propriedades de partículas o inverso também deveria ser válido, isto é: "A toda partícula de momento  $p$  estaria associada uma onda de comprimento  $\lambda$  isto é,

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (27)$$

Sendo válida, esta relação implicaria que os corpos ou partículas que conhecemos (ex. uma bola de bilhar, cadeira, elétrons, etc.) teriam também propriedades de ondas, cujas características seriam regidas pela mesma teoria eletromagnética das radiações. Note que para certos corpos não é fácil medir  $\lambda$ , pois somente para pequenas partículas como elétrons, prótons, átomos, etc., de pequena massa e à baixa velocidade é que seria fácil medir o comprimento de onda associada a eles.

Para Bohr, o elétron do hidrogênio só poderia existir em certas órbitas que confeririam estabilidade ao átomo e que seriam caracterizadas por um certo número quântico. Para de Broglie, as órbitas estáveis do átomo de Bohr, corresponderiam à ondas estacionárias (Fig. 9), o que implicaria que o perímetro de uma dada órbita circular





**Fig. 9** – Onda estacionária segundo de Broglie. No estado fundamental do H o seu elétron seria representado por uma onda estacionária. O comprimento de onda  $\lambda$  desta onda equivaleria ao perímetro da órbita, isto é,  $2\pi a_0 = \lambda$ .

seria equivalente a um múltiplo inteiro do comprimento de onda do elétron, isto é, se  $r$  fosse o raio da órbita, então

$$2\pi r = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

A idéia de onda estacionária correspondendo ao perímetro da órbita era necessária, pois do contrário, as ondas se destruiriam por simples interferência (Fig. 10). Assim, o elétron poderia circular indefinidamente sem irradiar energia, desde que a órbita do elétron contivesse um número inteiro de ondas de Broglie. Bohr havia postulado que o momento orbital angular do elétron era quantizado em múltiplos de  $\hbar$  isto é  $rp = n\hbar$ . Esta condição pode ser obtida facilmente utilizando a relação de Broglie ( $\lambda = h/p$ ), substituindo-a na equação (28); assim, teremos que

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

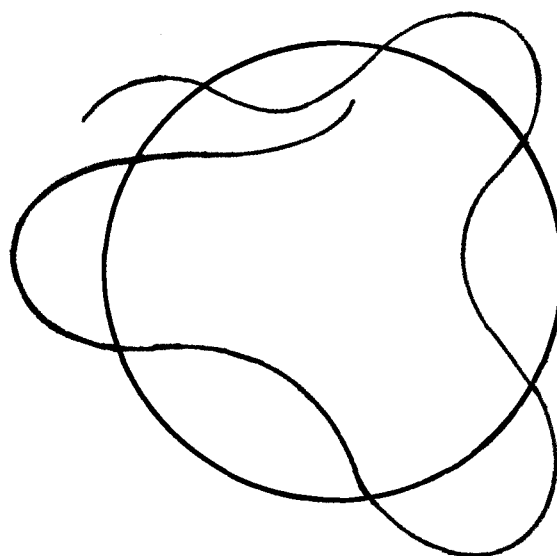
$$\therefore rp = n \frac{h}{2\pi}$$

ou

$$rp = n\hbar \quad (29)$$

o que corresponde à hipótese de Bohr, que o momento angular do elétron era quantizado em múltiplos de  $\hbar$ .

Com de Broglie e Einstein, introduziu-se assim o



**Fig. 10** – Um número fracionário de ondas leva à interferência, dando origem a um sistema instável.

caráter dualístico da natureza. Partículas com propriedades de ondas e ondas com propriedades de partículas. Na natureza os fenômenos se manifestam ora com propriedades de ondas, ora com propriedades características de partículas (mas, nunca com ambas as características ao mesmo tempo).

Mais tarde, em 1927, Davisson e Germer, trabalhando nos laboratórios da Bell Co. comprovaram a teoria de de Broglie demonstrando que o elétron comporta-se como onda. Estes pesquisadores, bombardearam com elétrons a superfície de um cristal de níquel utilizando um feixe de elétrons de baixa energia. Estudando a secção diferencial de choque, ou seja, a intensidade dos elétrons espalhados em função do ângulo de espalhamento, eles notaram a semelhança do comportamento dos elétrons com o dos raios-X, observando figuras de difração semelhantes às dos raios-X. Utilizando a equação de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ) eles calcularam para o elétron um comprimento de onda de acordo com os cálculos previstos por de Broglie.

A natureza dualística da matéria era sugestiva. A existência de ondas materiais sugeria a possibilidade de se construir uma equação de onda que explicasse naturalmente o comportamento dos elétrons, átomos e moléculas.

Em 1925, W. Heisenberg desenvolveu uma nova teoria quântica baseada no Princípio de Correspondência sugerido por Bohr. Heisenberg formulou sua teoria utilizando-se do cálculo matricial. Ironicamente, esta teoria escapou à atenção de muitos, devido à sua formulação matemática. Em 1926, quase ao mesmo tempo, Schrödinger, publicou também uma nova teoria quântica. Formuladas de forma diferente, estas duas teorias são no entanto idênticas quanto aos seus resultados. Hoje, quase meio século depois, estas teorias ainda constituem o estio dos conceitos modernos da estrutura da matéria.

## QUESTÕES

- O que é o efeito fotoelétrico? Você é capaz de dar uma explicação para ele? De que forma você poderia utilizar este efeito para medir a constante de Planck?
- Para derivar o modelo do átomo de hidrogênio, Bohr formulou duas hipóteses: uma relativa à Força Centrípeta e outra relativa ao momento angular do elétron. Pergunta-se: que hipóteses foram estas?
- Você é capaz de utilizar a resposta de (2) para deduzir uma fórmula para o raio do átomo do hidrogênio (no nível mais baixo de energia) segundo o modelo de Bohr? Em outras palavras: deduza uma expressão para  $a_0$ , o raio de Bohr.
- Qual a forma das órbitas descritas pelo elétron do átomo de hidrogênio segundo o modelo de Bohr? A simetria das órbitas era a mesma para todos os níveis de energia ou a simetria diferia de nível para nível?
- Você seria capaz de explicar com poucas palavras a origem do conceito dualístico (corpúsculo-onda) da matéria? Cite e descreva uma experiência que comprovou o caráter de onda dos elétrons.
- Qual o significado da constante de Rydberg?
- A teoria de Bohr teve um grande impacto na ciência porque foi a primeira teoria que explicou uma série de fenômenos relacionados com o átomo de hidrogênio: cite dois sucessos desta teoria. Cite algumas falhas.
- O que você entende por Estrutura Fina do espectro do átomo de hidrogênio?
- A mecânica quântica moderna surgiu com as idéias de W. Heisenberg (1925) e E. Schrödinger (1926): qual a diferença de formulação que existe entre ambas?

## EXERCÍCIOS

- Derive uma fórmula que relacione o comprimento de onda  $\lambda$  de uma radiação eletromagnética com a sua energia em eV.  
Resp.:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\therefore \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6,625 \times 10^{-27} \text{ erg-seg}) (3 \times 10^{10} \text{ cm/seg})}{E \text{ (eV)} (1,60 \times 10^{-12} \text{ erg/eV})}$$

então,

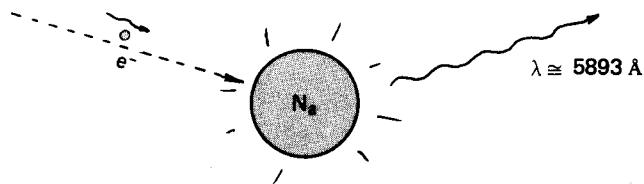
$$\lambda \approx \frac{12.422}{E} \text{ \AA}$$

sendo que a energia E, é dada em eletronsvolts (eV).

- Ao colidir com um átomo de sódio, o elétron transfere energia para o átomo. O átomo assim excitado decai para o estado fundamental e emite uma radiação. Calcule a energia (em eV) que um elétron precisa transferir para o átomo e excitar a emissão das linhas D do sódio ( $\lambda_{\text{médio}} = 5893 \text{ \AA}$ ).  
Resp.:  
Usando a fórmula derivada no exercício anterior, teremos que

$$E = \frac{12.422}{\lambda (\text{\AA})} \text{ eV}$$

$$= \frac{12.422}{5893} \text{ eV} \approx 2,11 \text{ eV}$$



- Um ion  $\text{Na}^+$  captura um elétron com energia de 2 eV: neste processo há neutralização do ion e emissão de luz. Considerando que o potencial de ionização do sódio é 5,14 eV, calcule o comprimento de onda da radiação emitida.  
Resp.:

$$\lambda \approx 1740 \text{ \AA}$$

<sup>1</sup>M. Planck, Ann. Physik, 4, 553 (1901).

<sup>2</sup>O. Lummer, E. Pringsheim, Verhandl. der Deutsch. Physikal. Gesellsch., 2, 163 (1900).

<sup>3</sup>A. Einstein, Ann. Physik, 17, 891 (1905); 18, 639 (1905); 17, 132 (1905).

<sup>4</sup>J. J. Thomson, Phil. Mag., 7, 237 (1904).

<sup>5</sup>E. Rutherford, Phil. Mag., 21, 669 (1911).

<sup>6</sup>N. Bohr, Phil. Mag., 26, 1 (1913); 26, 476 (1913).