

## Capítulo 5

# A interação de luz e matéria

5.1 Linhas espectrais

5.2 Fótons

5.3 O modelo do átomo de Bohr

5.4 Mecânica Quântica e a Dualidade Partícula-onda

# REVISÃO/INTRODUÇÃO

## Luz: Dualidade partícula-onda

- Revelada em trabalhos pioneiros de Planck, Einstein...
- Padrão de interferência no experimento de dupla fenda  
→ natureza ondulatória → propagação no espaço;
- Efeitos fotoelétrico e Compton → propriedades de partícula → interação com a matéria.
- Função de Planck explica espectro contínuo de radiação, mas ...
  - *Quais são os processos físicos que levam à formação de linhas escuras de absorção? ou ...*
  - *..as linhas brilhantes de emissão produzidas por um gás difuso em laboratório?*

## 5.3 Modelo do átomo de Bohr

Johann Balmer (1825-1898) descobriu como reproduzir o comprimento de onda de linhas visíveis do hidrogênio, hoje conhecidas como **linhas de Balmer**:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde  $n = 3, 4, 5, \dots$

$R_H = 1,09677583 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$   
cte. de Rydberg descoberta experimentalmente.

O comprimento de onda de 14 linhas do hidrogênio (**espectro visível**) era precisamente determinado, se:

$n = 3$ :  $\lambda = 6563 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  linha  $H\alpha$  (vermelha)

$n = 4$ :  $\lambda = 4861 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  linha  $H\beta$  (turquesa)

$n = 5$ :  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  linha  $H\gamma$  (azul)

$n = 6$ :  $\lambda = 4102 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  linha  $H\delta$  (violeta)

## 5.3 Modelo do átomo de Bohr (cont.)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- Balmer notou que o valor  $\frac{1}{4} = \frac{1}{2^2}$  poderia ser substituído na formula para escreve-la de forma genérica:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{onde } n=3,4,5\dots \text{ e } m < n$$

$R_H = 1,09677583 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

### Os comprimentos de onda do Hidrogênio:

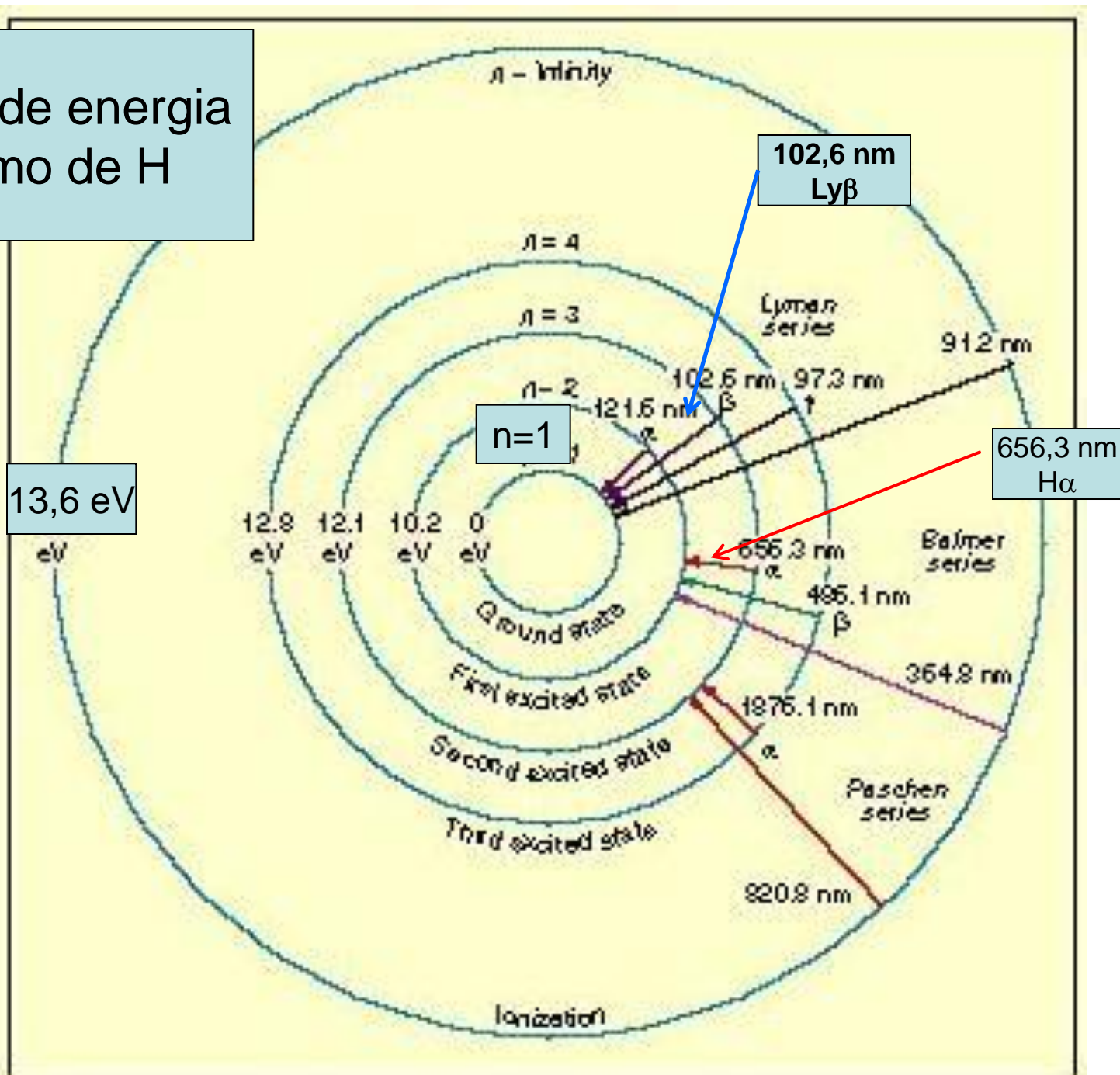
Diferentes linhas espectrais, em função dos diferentes níveis a partir do qual se dá a transição:

$m = 1$ : série de **Lyman**:  $\text{Ly}\alpha$ ,  $\text{Ly}\beta$ ,  $\text{Ly}\gamma$  (linhas do UV);

$m = 2$ : série de **Balmer**:  $\text{H}\alpha$ ,  $\text{H}\beta$ , ... (espectro visível);

$m = 3$ : série de **Paschen**:  $\text{P}\alpha$ ,  $\text{P}\beta$ , ... (infravermelho).

# Níveis de energia do átomo de H



- Regras empíricas careciam de explicação física a produção das linhas espectrais, e... **estrutura atômica**  
→ modelo “planetário”

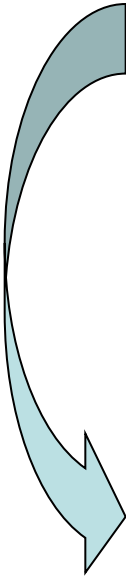
- Modelo de átomo elaborado para resolver o problema do modelo de **Rutherford**.

elétron em órbita circular **perde energia**

Movimento orbital de elétron ao redor do núcleo → Eq. Maxwell → carga elétrica acelerada emite radiação.

- Modelo de Átomo de Bohr: elaborado para resolver o problema do modelo de Rutherford.

 elétron em órbita circular **perde energia**

 Propõe que somente certas órbitas discretas sejam permitidas e que, em tais órbitas, o elétron não emite radiação.



Niels Bohr  
(1885 – 1962)

**Órbitas definidas** por valores discretos do **momento angular**:  
$$m v r = \frac{n h}{2 \pi}, \quad n = 1, 2, \dots, \text{etc.}$$

onde **m** é a massa do elétron; **r** o raio do movimento circular com velocidade **v**, em torno do núcleo.

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar = 1,054571596 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Para **avaliar o movimento do sistema elétron-próton**, utilizamos a lei de Coulomb  $\rightarrow$  atração elétrica entre duas cargas  $q_1$  e  $q_2$  separadas por uma distância  $r$ :

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

onde  $\epsilon_0 = 8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  (permissividade elétrica)

Considere o elétron e o próton, de massas  $m_e$  e  $m_p$ , e cargas  $e^-$  e  $e^+$ , girando em torno de um centro de massa comum. A massa reduzida será:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{(m_e)(1836.15266 m_e)}{m_e + 1836.15266 m_e}$$

e a massa total  $M = m_e + m_p = m_e + 1836,15266 m_e = 1,0005446 m_p$   
como  $M \approx m_p \rightarrow \mu \approx m_e$

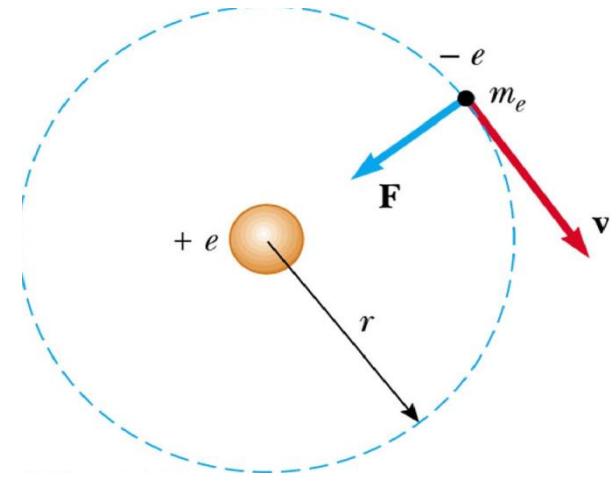


Da segunda lei de Newton,  $\vec{F} = \mu \vec{a}$

a aceleração centrípeta:  $\vec{a} = \frac{v^2}{r} \hat{r}$

implica em:

$$\frac{1}{4\pi \epsilon_o} \frac{q_1 q_2}{r^2} \hat{r} = -\mu \frac{v^2}{r} \hat{r} \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{4\pi \epsilon_o} \frac{e^2}{r^2} \hat{r} = -\mu \frac{v^2}{r} \hat{r}$$



Que pode ser expressa como energia cinética:

$$K = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{8\pi \epsilon_o} \frac{e^2}{r}$$

e a energia potencial será a integral de  $F_C$ :

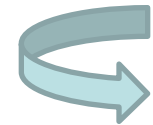
$$U = -\frac{1}{4\pi \epsilon_o} \frac{e^2}{r} = -2K$$

A energia total do átomo será:  $E = K + U = K - 2K = -K = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

↪ p.123

Lembrando a quantização do momento angular proposta por Bohr:

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


$$v = \frac{n\hbar}{\mu r}$$

A expressão da energia cinética pode ser reescrita:

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu \frac{(n\hbar)^2}{\mu^2 r^2}$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} n^2 = a_0 n^2$$

onde  $a_0 = 5,291772083 \times 10^{-11} \text{ m}$  é conhecido como raio de Bohr

ou seja, serão possíveis **apenas algumas órbitas**  
(em função de  $n^2$ )

$$E = K + U = K - 2K = -K = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \leftarrow \quad r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} n^2$$

- A **energia total de um elétron na órbita n** será dada pela combinação da energia cinética com a energia potencial:

$$E_n = \frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

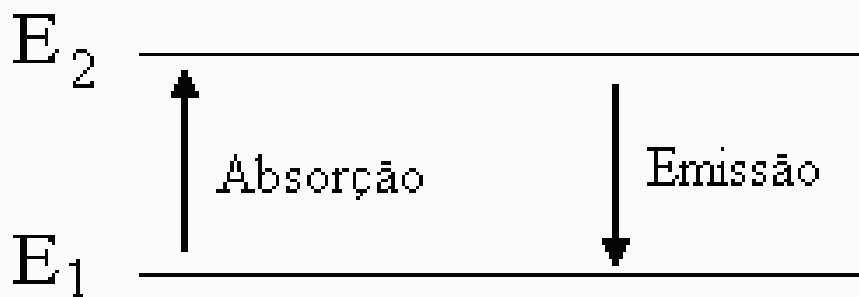
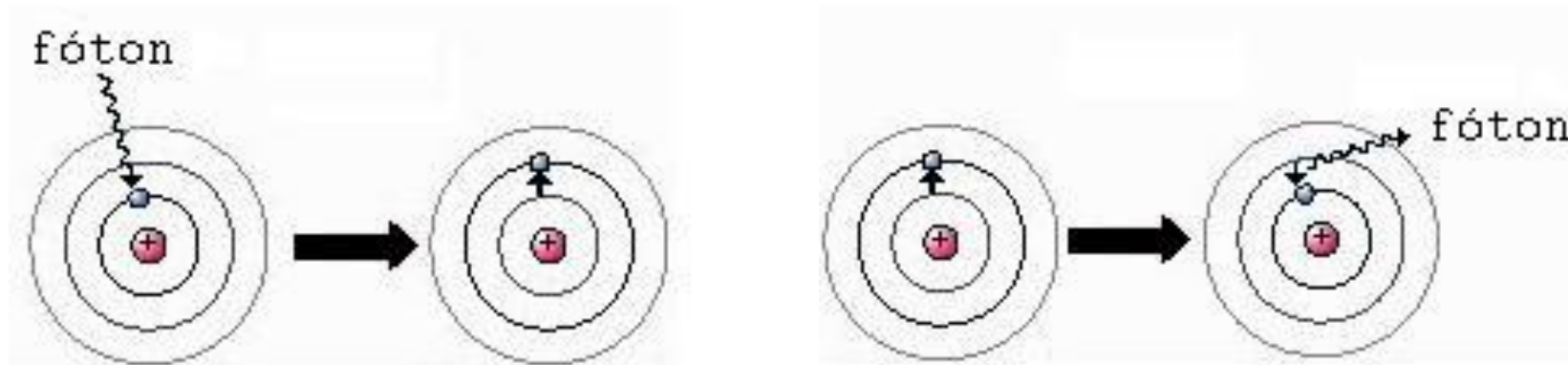
- O sistema é considerado ligado enquanto a energia do nível for  $E_n < 0$ .
- À medida que  $n \rightarrow \infty$ ,  $E \rightarrow 0$

Quando  $E > 0$ , o elétron **não fica ligado** ao núcleo.

 estado ionizado

Nas órbitas permitidas o elétron não emite radiação.

**Linhas espectrais** aparecem sempre que ocorre **mudança na quantidade de energia** contida em um determinado átomo.



A diferença de energia entre os níveis 1 e 2 é dada por  $\Delta E = E_2 - E_1$ , e a frequência da radiação é dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \left( -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_o^2 \hbar^2} \frac{1}{n_2^2} \right) - \left( -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_o^2 \hbar^2} \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \left( -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_o^2 \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2} \right) \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{c}{\lambda} = \frac{1}{h} \left( -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_o^2 \hbar^2} \right) \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Cálculo da diferença de energia entre sub-níveis atômicos  $\rightarrow R_H$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_o^2 \hbar^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_o^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Comparando com a expressão obtida por Balmer, para as linhas de H, temos a constante de Rydberg para o hidrogênio:

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_o^2 h^3 c} = 10967758,3 \text{ m}^{-1}$$

## Exemplo: Cálculo do comprimento de onda da linha H $\alpha$

Qual é o  $\lambda$  do **fóton emitido** quando um elétron do átomo de H de Bohr passa por uma transição da órbita  $n=3$  para  $n=2$ ?

$$\Delta E = E_3 - E_2: \quad \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = -13,6 \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right) \text{eV}$$

Levando a  $\lambda = 656,469$  nm no vácuo, que é 0,03% discrepante do valor medido no ar:  $\lambda = 656,281$  nm.

Usando o índice de refração  $n_{ar} = \frac{c}{v_{ar}} = 1,000297$

$$\frac{\lambda_{ar}}{\lambda_{vácuo}} = \frac{v_{ar}}{c} = \frac{1}{n_{ar}} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{ar} = \frac{\lambda_{vácuo}}{n_{ar}} = \frac{656,469}{1,000297} = 656,275 \text{ nm}$$

O processo inverso também pode ocorrer. Se um fóton tem energia equivalente a uma transição entre níveis orbitais, ele pode ser **absorvido** pelo átomo.

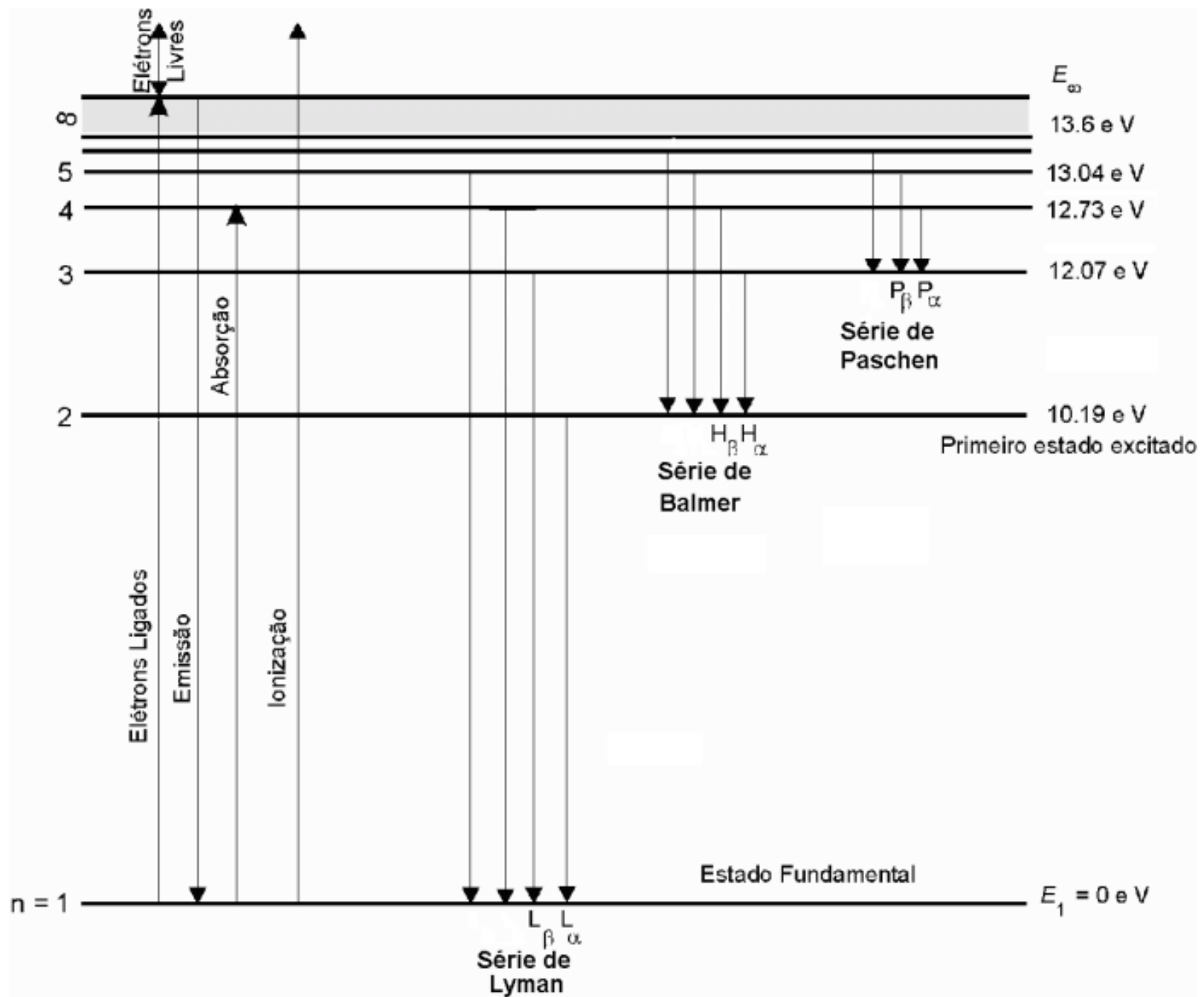
Após a revolução quântica, as leis de Kirchhoff foram melhor explicadas:

1ª. Um gás denso (ou um sólido) a alta temperatura produz um espectro contínuo, descrito por  $B_\lambda(T)$  com  $\lambda_{\text{máx}}$  definido pelo deslocamento de Wien;

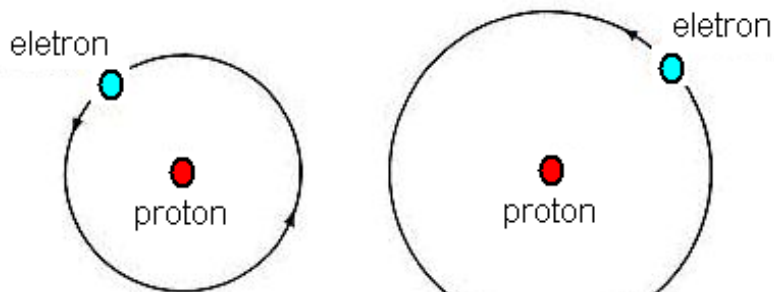
2ª. Um gás quente e difuso produz **linhas brilhantes de emissão**, quando um elétron decai de um nível de energia mais alto para um mais baixo, emitindo um fóton de energia  $\Delta E$  ;

3ª. Um gás frio em frente a uma fonte de espectro contínuo produz **linhas escuras de absorção** quando um elétron sobe para um nível de energia mais alto, após absorver um fóton com energia  $\Delta E$ .



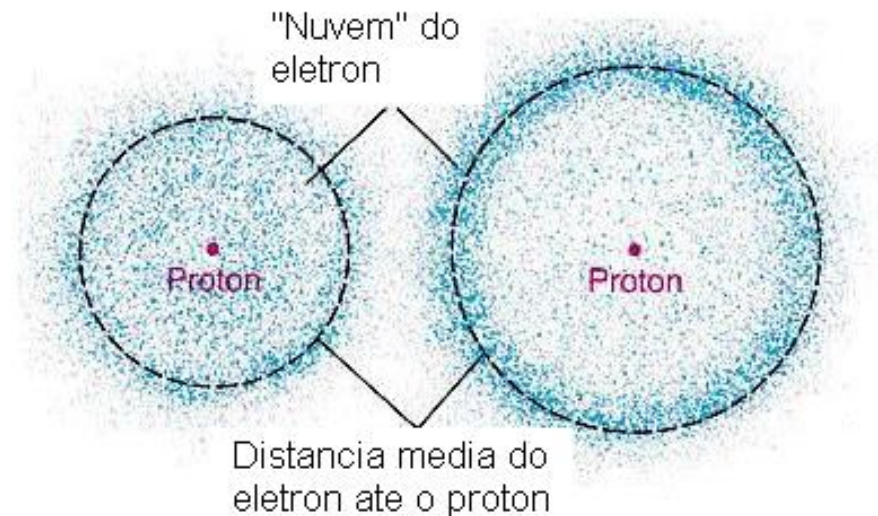
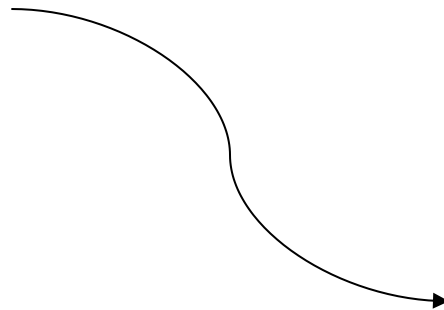


# A visão moderna do átomo de hidrogênio



(a) estado fundamental

(b) estado excitado



(a) estado fundamental

(b) estado excitado

## 5.4 Mecânica Quântica e a dualidade partícula-onda

Frequência e comprimento de onda de **de Broglie**: aplicação da dualidade partícula-onda na natureza.

Fótons carregam energia e momento:

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

Toda a matéria exibe propriedades de **onda** em sua *propagação* e manifesta sua natureza de **partícula** em suas *interações*.

**Exemplo:** uma pessoa de 70 kg correndo a 3 m/s tem  $\lambda = 3,16 \times 10^{-36} \text{ m}$ , que é desprezível nas escalas atômicas e do dia-a-dia  $\rightarrow$  não sofre difração.



Louis de Broglie  
(1892 – 1987)

A onda (de amplitude  $\Psi$ ) não fornece informação sobre a posição de determinado elétron ou fóton, mas sim a “probabilidade”  $|\Psi|^2$  de encontrar o elétron ou o fóton naquela posição.

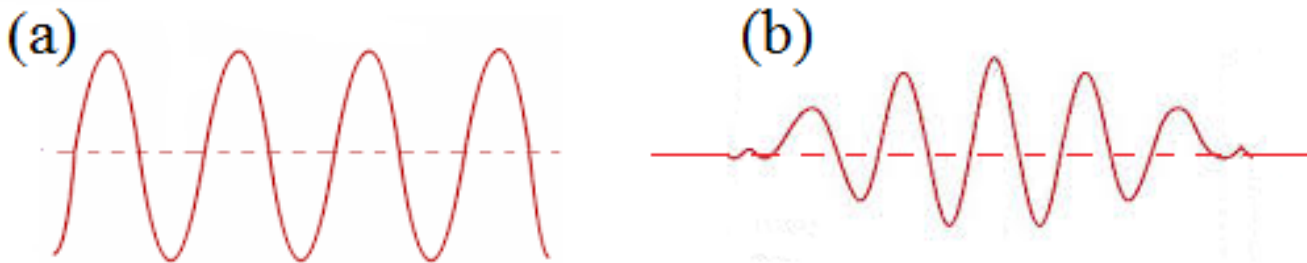
**Por exemplo:** no experimento de dupla fenda, fótons ou elétrons nunca são encontrados nas posições em que as ondas das fendas 1 e 2 têm interferência destrutiva:  $|\Psi_1 + \Psi_2|^2 = 0$



## Princípio de Incerteza de Heisenberg

O **momento**  $p=h/\lambda$  da partícula, representada pela onda  $\Psi$  na Figura (a), **é exatamente conhecido**. Porém, no intervalo  $\Delta x = \pm\infty$  há um grande número de picos igualmente altos, **a localização da partícula é incerta**.

A Fig. (b) mostra a combinação de várias ondas  $\Psi$ , resultando em zero exceto para um certo  $\Delta x$ , que é a **incerteza na posição** da partícula.



A incerteza no momento  $\Delta p$  é inversamente proporcional a  $\Delta x$ , impedindo que ambos sejam bem definidos simultaneamente.

Heisenberg demonstrou:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Princípio de Incerteza  
de Heisenberg

que pode ser aproximado por:  $\Delta x \Delta p \approx \hbar$

sendo similar à incerteza na medida da energia e o intervalo de tempo:  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$

*O conceito do princípio de incerteza será utilizado no Cap. 9 para definir a largura das linhas espectrais.*

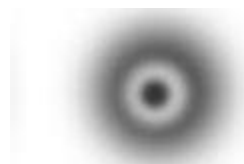
# Equação de Schrödinger e o átomo da Mecânica Quântica

Para descrever os orbitais do elétron, Schrödinger propôs dois números quânticos a mais:  $l$  e  $m_l$ , que descrevem o momento angular do átomo:

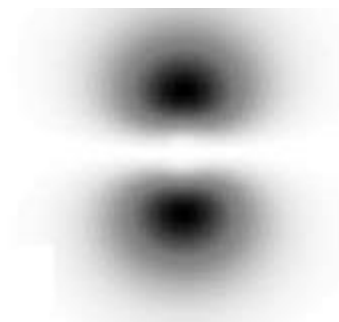
$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

onde  $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$  e  $n$  é o principal número quântico que determina a energia.

**Por exemplo:** ( $n = 2, l = 1$ )  
corresponde ao orbital 2p



2s  
 $n=2, l=0$   
 $m_l=0$

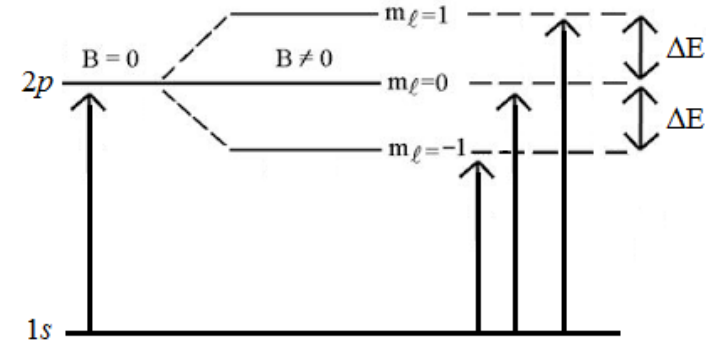


2p  
 $n=2, l=1, m_l=0$



Erwin Schrödinger  
(1877–1961)

Diferentes orbitais, denominados pelos diferentes valores de  $l$  e  $m_l$  são chamados **degenerados** se eles têm o mesmo valor do número quântico principal  $n \rightarrow$  mesma energia;



Transições de elétrons para um dos orbitais degenerados correspondem à uma mesma linha espectral  $\rightarrow$  mesma variação de energia  $\Delta E$ ;

Mas são sensíveis a diferenças espaciais no meio ambiente, como a presença de **campo magnético** ( $B$ )  $\rightarrow$  orbitais degenerados com pequenas diferenças em  $\Delta E \rightarrow$  divisão das linhas espectrais  $\rightarrow$  **Efeito Zeeman**, assumindo 3 possíveis valores de frequência:

$$\nu = \nu_o \quad \text{e} \quad \nu_o \pm \frac{e B}{4 \pi \mu}$$

onde  $\nu_o$  é a frequência na ausência de  $B$  e  $\mu$  é a massa reduzida



**Exemplo:** Campo magnético das **nuvens interestelares**  
muito fraco  $B \approx 2 \times 10^{-10} \text{ T}^*$ .

Radiotelescópios permitem medir a variação na polarização por meio das componentes Zeeman das linhas de absorção produzidas pelas nuvens de hidrogênio.

Essas linhas apresentam-se “unidas” (*blended*).

A variação na frequência é: 
$$\Delta \nu = \frac{eB}{4\pi m_e} = 2,8 \text{ Hz}$$

e a variação total (de um lado até o outro da linha com *blend*) é  
 $2 \times \Delta \nu = 5,6 \text{ Hz}$

Note que para a linha do hidrogênio medida em rádio  $\lambda=21\text{cm}$  e  
 $\nu=1,4 \times 10^9 \text{ Hz}$

(\*) relação entre Tesla e Gauss:  $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$

# O Spin e o Princípio de Exclusão de Pauli

Efeito Zeeman anômalo causa diferentes espaçamentos na divisão das linhas → devido ao **spin do elétron**, cujo momento angular é:

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

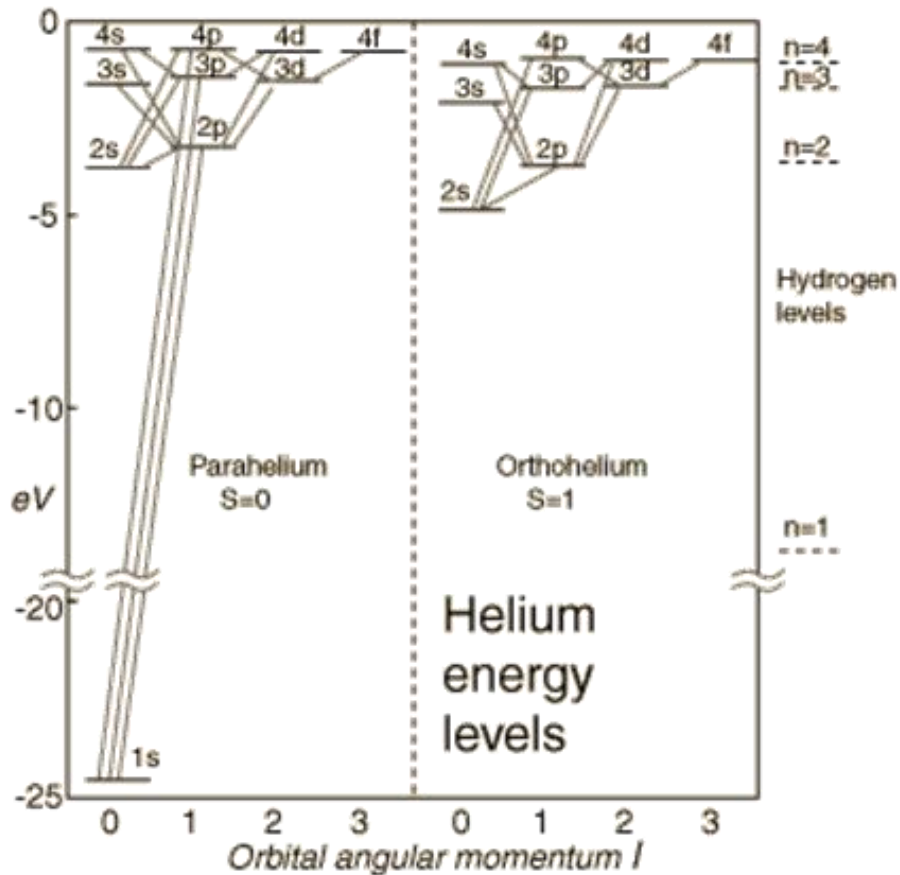
A componente z é  $S_z = m_s \hbar$   
e os únicos valores possíveis do 4º número quântico são  $m_s = \pm 1/2$

**Princípio de exclusão** → *dois elétrons não ocupam um mesmo estado quântico* (não compartilham um mesmo conjunto de números quânticos).



Wolfgang Pauli  
(1900–1958)

# Os espectros complexos dos átomos



Níveis eletrônicos do átomo de He.

<http://slideplayer.com/slide/5879841/>

O estado detalhado de cada elétron é descrito por todos os números quânticos:  
 $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , e  $m_s$

Sómente são **permitidas** as transições que seguem algumas regras, como  $\Delta l = \pm 1$ .

Transições fora dessas regras são chamadas **proibidas**, que podem ocorrer numa escala de tempo muito maior, em ambientes astrofísicos de muito baixa densidade.

# BIBLIOGRAFIA

- Carrel & Ostlie (2007, Cap. 5)
- Karttunen et al. (1997, Cap. 5)