

Armazenamento de Hidrogênio em Estruturas Planares Puras e Dopadas – Piic/Ufes

Edital:	Edital Piic 2024/2025
Área do Conhecimento (CNPq):	Ciências Exatas e da Terra
Subárea do Conhecimento (CNPq):	Física Atômica e Molecular/Teoria
Título do Projeto:	Estudo da estrutura eletrônica de moléculas e clusters
Título do Subprojeto:	Armazenamento de Hidrogênio em Estruturas Planares Puras e Dopadas
Professor Orientador:	Fernando Néspoli Nassar Pansini
Estudante:	Daniel Moulin de Almeida

1 Modelo de Thomson

Thomson percebe que os raios catódicos sofrem deflexão ao serem expostos a um campo magnético. Com isso, foi possível afirmar que esses raios tinham carga. Além disso, sabendo-se o sinal do campo foi possível afirmar que essa carga era negativa. Por último, aplicando-se também um campo elétrico, perpendicular ao magnético, conhecendo-se e ajustando os valores dos dois campos de modo a anular a deflexão dos raios catódicos, foi possível conhecer suas razões carga massa.

Era notável o grande valor dessa grandeza (carga massa) quando comparado ao da carga massa de qualquer outro íon conhecido. Era de se supor que esses raios tinham uma massa muito pequena em relação ao átomo de hidrogênio, uma vez que evidências indiretas indicavam que suas cargas não poderiam ser tão altas.

Sendo assim, resumidamente, sobre os raios catódicos, fora possível estabelecer:

- Que possuem carga elétrica, com valor negativo
- O valor da razão carga massa
- Que possuem massa muito pequena

Thomson descobre, assim, os elétrons em 1897 e, em 1904, Thomson propõe seu modelo atômico, incluindo os elétrons e algumas de suas implicações físicas.

Era evidente, naquela época, a natureza neutra dos átomos não ionizados. Dessa forma, era necessária uma carga positiva na constituição da matéria. Sendo assim, na ausência de experimentos comprovando a existência de uma partícula específica, positiva (posteriormente, o próton), juntamente com o fato da massa do elétron representar uma pequena fração da massa total, Thomson supôs a existência de um átomo esférico, preenchido com carga positiva, constante e distribuída continuamente por todo o volume do átomo, com os elétrons uniformemente distribuídos (em razão de suas repulsões elétricas mútuas) em seu interior.

No estado de menor energia, os elétrons se encontrariam fixos em suas posições de equilíbrio, enquanto que, ao serem excitados, oscilariam em torno das mesmas e, por isso, emitiriam radiação eletromagnética.

Dado o modelo e os conhecimentos físicos já estabelecidos sobre o eletromagnetismo e o movimento, poderíamos, naturalmente, investigar com maior profundidade o fenômeno.

Suponhamos um átomo de Thomson, neutro, de hidrogênio, com seu elétron deslocado do centro do átomo por um valor x , no eixo x e avaliemos, por meio da lei de Coulomb, a força elétrica sobre o elétron de modo a conseguirmos, por meio das leis de Newton, descrever o movimento dessa partícula.

Antes, porém, por questão de organização, definiremos explicitamente algumas das principais constantes e variáveis que serão utilizadas:

E = Campo eletrostático provocado pela parte positiva do átomo
 dA_x = Área infinitesimal da esfera de raio x
 q_{in} = Carga positiva interna à casca esférica de raio x
 ε_0 = Constante de permissividade elétrica no vácuo [1]
 ρ = Densidade volumétrica de carga eletrostática da parte positiva do átomo
 F_c = Força coulombiana exercida no elétron
 $-e$ = Carga do elétron [2]
 θ = Deslocamento angular final
 θ_0 = Deslocamento angular inicial
 ω = Velocidade angular
 m = Massa do elétron [3]
 ν = Frequência da onda eletromagnética gerada pelo elétron
 λ = Comprimento de onda da onda eletromagnética gerada pelo elétron
 c = Velocidade da luz no vácuo [2]

Pela lei de Gauss,

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{A}_x = \frac{q_{in}}{\varepsilon_0}$$

de modo que, neste caso,

$$\boxed{\vec{E} = E \cdot \hat{x}}, \quad \boxed{d\vec{A}_x = dA_x \cdot \hat{x}}, \quad \boxed{q_{in} = \int \rho \cdot dV_x = \rho \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot x^3}.$$

Além disso, sabemos que E é constante, por simetria, na superfície da esfera de raio x . Logo,

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{A}_x = \oint E \cdot dA_x = E \cdot \oint dA_x = E \cdot 4\pi x^2$$

$$E \cdot 4\pi x^2 = \frac{\rho \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot x^3}{\varepsilon_0}$$

$$E = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \cdot x$$

Como

$$\boxed{F_c = E \cdot q},$$

e, nesse caso,

$$q = -e,$$

$$F_c = -\frac{\rho \cdot e}{\varepsilon_0} \cdot x$$

Sabemos ainda que $\frac{\rho \cdot e}{\varepsilon_0}$ é positivo e constante. Assim, definindo $k = \frac{\rho \cdot e}{\varepsilon_0}$, temos que:

$$F_c = -k \cdot x$$

Ora, esta é precisamente a equação da força de um Movimento Harmônico simples. Podemos, portanto, utilizar as equações que descrevem esse movimento, tal como utilizar as relações que o mesmo tem com um dos eixos do Movimento Circular Uniforme. Dessa maneira, sabendo que $\theta = \int \omega \cdot dt = \omega t + \theta_0$, sabemos que

$$x = r \cdot \cos(\omega t + \theta_0)$$

e

$$a = \frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 \cdot r \cdot \cos(\omega t + \theta_0) = -\omega^2 \cdot x$$

Assumindo não haver nenhuma outra força atuando no elétron além da força coulombiana, e que o elétron tenha uma massa desprezível em relação ao resto do átomo, de modo que o movimento do resto do átomo, provocado pela 3ª lei de Newton, seja também desprezível,

$$F_{res} = F_c$$

$$ma = -k \cdot x$$

$$m(-\omega^2 \cdot x) = -k \cdot x$$

Logo, assumindo $\omega > 0$, obtemos

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

E como pela equação $\theta = \omega t + \theta_0$ podemos dizer que $2\pi = \omega T$, sendo T definido como o tempo necessário para se completar uma volta no MCU, e sabendo que $\nu = \frac{1}{T}$,

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{4\pi^2 \cdot m}}$$

e

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = c \cdot \sqrt{\frac{4\pi^2 \cdot m}{k}}.$$

Como $k = \frac{\rho \cdot e}{\varepsilon_0}$,

$$\boxed{\lambda = c \cdot \sqrt{\frac{4\pi^2 \cdot m \cdot \varepsilon_0}{\rho \cdot e}}}$$

O valor de λ , de acordo com os valores modernos para cada uma dessas constantes utilizadas, vai ser pouco menor que 1200\AA .

O mais interessante, porém, é o fato de que esse valor independe de r e, portanto, a equação não permite nenhum outro comprimento de onda possível para a emissão de radiação eletromagnética pelo elétron ligado ao átomo de hidrogênio, o que contradizia os experimentos que analisavam, por meio da difração da luz, o espectro emitido pelo átomo de hidrogênio.

2 Modelo de Rutherford

Em 1909, Ernest Marsden e Hans Geiger, discípulos de Rutherford, que por sua vez fora aluno de Thomson, realizaram um experimento onde se investigava o espalhamento de partículas α na interação com o átomo, e os resultados obtidos invalidavam a natureza das interações prevista pelo modelo de Thomson.

Esse experimento consistia em feixes de partículas α emitidos pelo decaimento de polônio. Esses feixes eram posteriormente colimados e atingiam uma folha de ouro de espessura próxima a $4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ [1]. Eram feitas medições de modo a se encontrar um padrão de espalhamento dessas partículas α em função da região de Θ a $d\Theta$, sendo Θ o ângulo formado entre o eixo caso o feixe seguisse em linha reta e o eixo de medição. Com isso, a maior parte das partículas sofria uma deflexão muito baixa, com uma média de $2 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$. Por se tratar de uma folha com cerca de 10^4 átomos de espessura, de acordo com cálculos estatísticos, isso equivaleria a uma média de $2 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ por átomo interagido, o que ainda era compatível com o modelo. Contudo, o mesmo previa probabilidades extremamente pequenas quando Θ se tornava muito grande, quando comparado às do experimento. Para ângulos maiores que 90° , as medidas indicavam uma fração de 10^{-4} do total das partículas emitidas. Esse número, de acordo com o modelo, era de apenas 10^{-3500} , o que indicava uma séria contradição[2]. Experiências com folhas mais espessas mostravam uma proporcionalidade direta entre a espessura e a quantidade de partículas com alta deflexão, o que era perfeitamente condizente não com várias pequenas possíveis interações individuais, todas defletindo convenientemente para a mesma direção, mas sim com uma única interação considerável realizada, que tinha sua probabilidade de ocorrência aumentada diretamente com a quantidade de tentativas, que se dava justamente pela espessura.

Diante da grande quantidade de partículas α defletidas em ângulos obtusos, que eram ainda proporcionais a espessura, Ernest Rutherford propõe um novo modelo no qual os elétrons orbitariam o que fora chamado “núcleo”, onde estaria concentrada toda a carga positiva do átomo.

Para atender aos experimentos, o núcleo teria raio de aproximadamente 10^{-14} m . Ou seja, dez mil vezes menor que o raio da órbita do elétron. Sendo assim, de maneira qualitativa, em quase todas as interações o núcleo estaria longe o suficiente para não causar grandes deflexões no movimento da partícula mas, caso a partícula, por uma pequena probabilidade, se deslocasse próxima a um desses núcleos, essa única interação poderia modificar completamente sua trajetória.

Para definir o tamanho do núcleo em seu modelo, Rutherford se baseou em sua análise do experimento de Marsden e Geiger, que consistia em aplicações sofisticadas de teoria estatística aplicada a trajetórias regidas pelas diversas interações de forças coulombianas entre

a partícula α e os átomos presentes na folha de ouro, do experimento. Sendo assim, não convém descrever aqui esses cálculos de maneira quantitativa.

3 Modelo de Bohr

O modelo de Rutherford explicava de maneira satisfatória os resultados de espalhamento de partículas α em folhas constituídas de metal pesado. Ela, porém, criava 2 novos problemas. Se o modelo fosse condizente,

- O átomo não seria estável e decairia em uma fração de segundo.
- O espectro eletromagnético de emissão seria contínuo

O primeiro item se dá pois o elétron tem carga e está continuamente sofrendo aceleração, durante seu movimento. De acordo com a teoria eletromagnética clássica, esse elétron deveria emitir radiação eletromagnética. Ou seja, esse elétron perderia energia, percorrendo uma trajetória espiral em direção ao núcleo, e isso ocorreria em cerca de apenas 10^{-12} s.

O segundo item se dá basicamente porque no modelo de Rutherford não existe nenhuma restrição de energia para o elétron. Na prática, essa liberdade permite uma emissão de radiação sem restrições de frequências. A radiação emitida pelos átomos de hidrogênio se dava em comprimentos de ondas discretos e específicos, sendo constantes, de modo que foram propostas funções matemáticas de séries, puramente experimentais, como as de Lyman, Balmer e Paschen, em busca de modelar esse comportamento até então estranho do átomo.

Nesse contexto, Niels Bohr propõe um novo modelo em 1913 baseado em 4 postulados:

1. *Um elétron em um átomo se move em uma órbita circular em torno do núcleo sob influência da atração coulombiana entre o elétron e o núcleo, obedecendo às leis da mecânica clássica.*
2. *Em vez da infinidade de órbitas que seriam possíveis segundo a mecânica clássica, um elétron só pode se mover em uma órbita na qual seu momento angular orbital L é um múltiplo inteiro de \hbar (a constante de Planck dividida por 2π).*
3. *Apesar de estar constantemente acelerado, um elétron que se move em uma dessas órbitas possíveis não emite radiação eletromagnética. Portanto sua energia total E permanece constante.*
4. *É emitida radiação eletromagnética se um elétron, que se move inicialmente sobre uma órbita de energia total E_i , muda seu movimento descontinuamente de forma a se mover em uma órbita de energia total E_f . A frequência de radiação emitida ν é igual à quantidade $E_i - E_f$ dividida pela constante de Planck h .^[4]*

Esses postulados foram, na verdade, bem estranhos na época, em especial os 3 últimos.

O segundo postulado impõe uma limitação quântica ao sistema o que, em si, não era tão contraintuitivo dado que já eram conhecidos alguns fenômenos que se comportavam de maneira quantizada.

O terceiro não era apenas contraintuitivo por envolver fenômenos que ocorriam somente em situações específicas mas também parecia desprezar as leis do eletromagnetismo.

O quarto postulado parecia condizente com os trabalhos de Planck, Einstein e a equação $E = h\nu$ mas presumia movimentos descontínuos.

Apesar de pouco ortodoxos qualitativamente, é necessária uma análise quantitativa das grandezas físicas envolvidas na natureza do átomo segundo o modelo de Bohr, que se baseia nesses postulados.

Sendo assim, definimos abaixo as variáveis que serão utilizadas e que ainda não foram definidas na seção 1:

F_{cent} = Força centrípeta atuando no elétron
 Z = Número atômico (quantidade de prótons no núcleo)
 r = Distância do elétron ao centro do núcleo
 a_{cent} = Aceleração centrípeta atuando no elétron
 v = Módulo da velocidade do elétron
 L = Momento angular do elétron
 \hbar = Número de Planck dividido por 2π [2]

Inicialmente, pelo postulado 1, podemos facilmente dizer que

$$F_c = -F_{cent}$$

(o sinal negativo é devido a uma análise vetorial)

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze(-e)}{r^2} = -m a_{cent} = -m \frac{v^2}{r}$$

$$\boxed{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} = m v^2} \quad (3.1)$$

Com a equação (3.1) temos uma relação de r e v , com todos os outros termos constantes, em um determinado sistema. Sabemos que o momento angular, nesse cenário onde v e r são sempre perpendiculares entre si, pode ser representado por mvr . Sendo assim, igualando com o exigido no postulado 2, temos que

$$\boxed{L = mvr = n\hbar} \quad (3.2)$$

sendo n um número inteiro, positivo e diferente de 0. O que nos leva a

$$\boxed{v = \frac{n\hbar}{mr}} \quad (3.3)$$

Substituindo (3.3) em (3.1),

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} = m \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2$$

Multiplicando os dois lados da igualdade por r e cancelando, do lado direito, um m de cima com um m de baixo,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot Ze^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr}$$

Reorganizando a equação, temos que

$$r = \left(\frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \right) n^2 \quad (3.4)$$

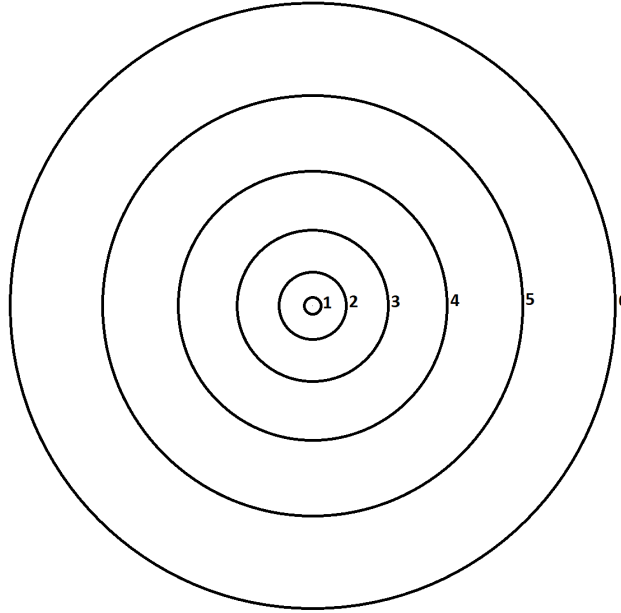


Figura 1: Algumas das possíveis órbitas do elétron, em proporções reais, de acordo com o valor de n (autoria própria)

Substituindo as incógnitas da equação (3.4) por valores modernos, com Z e n iguais a 1, encontramos um raio de $5.29 \cdot 10^{-11}$ metros, equivalente a 0.529 \AA , o que, em ordem de grandeza, é um valor muito próximo a 1 \AA , que era a estimativa experimental dada para o raio do átomo. Logo, os postulados 1 e 2, os quais foram utilizados como base matemática para essa conclusão, até o momento parecem plausíveis.

Nota-se pela figura 1 e por (3.4) que o raio das possíveis órbitas do elétron aumenta de maneira quadrática com n .

Podemos ainda encontrar a relação de v e n substituindo (3.4) em (3.3):

$$v = \frac{n\hbar}{m} \cdot \left(\frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{n^2}$$

Cancelando os termos excedentes,

$$v = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right) \frac{1}{n} \quad (3.5)$$

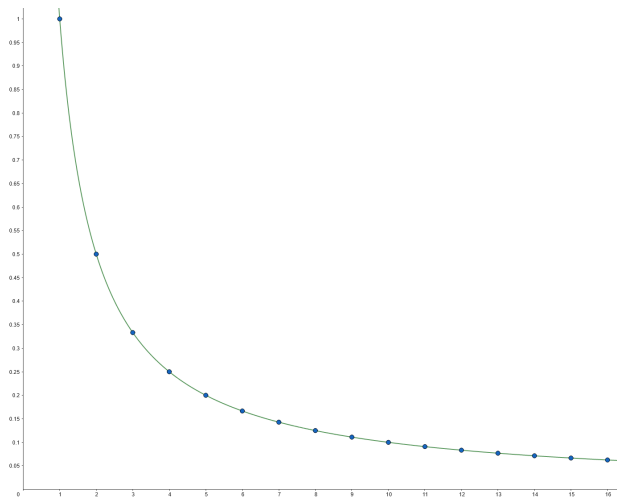


Figura 2: O eixo x representa os valores de n . O eixo y representa as velocidades do elétron, em unidade arbitrária, apenas para fins didáticos de comparação entre si. Devido à quantização proposta por Bohr, apenas os pontos em azul representam valores possíveis para as velocidades do elétron (gráfico produzido por meio do GeoGebra - <https://www.geogebra.org/graphing>).

Ou seja, em um determinado átomo de número atômico Z a velocidade dos elétrons diminui à medida que o valor de n aumenta e, conseqüentemente, a medida que o raio de órbita cresce, de modo que as equações (3.2) do momento angular permaneçam válidas.

Semelhantemente ao raio, podemos substituir os valores das incógnitas. Analisando (3.5), é evidente que com $n = 1$ obtemos a maior velocidade possível para o elétron, e obteremos como resultado um valor aproximado de $2.19 \cdot 10^6$ m/s para a velocidade do elétron, em um átomo de hidrogênio ($Z = 1$). Esse valor representa apenas 0.73% da velocidade da luz, o que nos permite desprezar efeitos relativísticos, simplificando os cálculos e mantendo uma precisão adequada.

Podemos também calcular a energia total do elétron. Considerando 0 como o valor da energia potencial do elétron quando a distância do mesmo ao núcleo tende ao infinito, podemos definir o valor da energia potencial como a integral da força coulombiana atuando sobre o elétron entre r e ∞ . Ou seja,

$$V = \int_r^\infty F_c \cdot dx = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \int_r^\infty \frac{1}{x^2} \cdot dx$$

O que nos leva a

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (3.6)$$

A energia cinética pode ser representada como

$$K = \frac{m v^2}{2}$$

Sendo assim, aplicando (3.1) na equação acima, concluímos facilmente que

$$K = \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \quad (3.7)$$

A energia total pode ser obtida pela soma da energia potencial e a energia cinética, e permanece constante em um meio sem perdas. Considerando este o cenário, como

$$E = K + V$$

Se aplicarmos (3.6) e (3.7) acima, teremos que

$$E = -\frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \quad (3.8)$$

Que também sempre resultará em $-K$, ou $\frac{V}{2}$

Agora, se aplicarmos (3.4) em (3.8) e realizarmos as devidas simplificações algébricas, teremos que

$$E = -\frac{m}{8} \cdot \left(\frac{Z e^2}{n h \epsilon_0} \right)^2 \quad (3.9)$$

Considerando um átomo de hidrogênio, com $Z = 1$, e substituindo os valores, concluiremos que o valor estimado para a energia do elétron em função de n , supondo $V_\infty = 0$, é aproximadamente

$$E = -2.179872 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1}{n^2} \text{ J} \quad (3.10)$$

De fato, por (3.10) nota-se que os postulados 1 e 2 por si só, em conjunto com o que já era sabido sobre as leis fundamentais da física, implicam na quantização da energia do elétron quando o mesmo se encontra em um sistema ligado. Com essa conclusão, fundamentalmente desde (3.4), a descontinuidade no movimento do elétron, prevista no postulado 4, se torna menos estranha e, como descrito, parece condizente com os trabalhos de Planck e Einstein. Além disso, o postulado 3 também torna-se mais plausível pois de fato o elétron não seria capaz de emitir continuamente radiação eletromagnética e apenas poderia, em um cenário limite, ser possível uma emissão espontânea em momentos arbitrários, sem uma aparente razão física mensurável.

Como demonstrado por Planck e Einstein, $E = h \nu$ e, como sabemos, $\lambda \nu = c$. Sendo assim, arbitrando valores para n de 1 a 7, por exemplo, e analisando a diferença de energia que ocorre para cada um desses valores, encontramos possíveis valores relacionados a essa perda de energia do elétron, que se manifesta como radiação eletromagnética.

Como já mencionado, apesar do postulado 3 parecer contrariar o que já se sabia sobre o eletromagnetismo, o comprimento de onda das ondas eletromagnéticas da emissão do elétron, quando excitado, era discretizado. Essa emissão, reconhecidas por linhas, muitas em luz visível, provocadas pela difração dos raios em um prisma, eram compatíveis com os valores teóricos das possíveis ondas provenientes da diferença de energia entre o que se chamaria "níveis de energia" do elétron em um sistema ligado que, por sua vez, era consequência direta dos postulados 1 e 2. Diante de todas essas evidências, o modelo de Bohr foi o mais aceito na academia durante alguns anos.

As ondas de de Broglie e as órbitas de Bohr

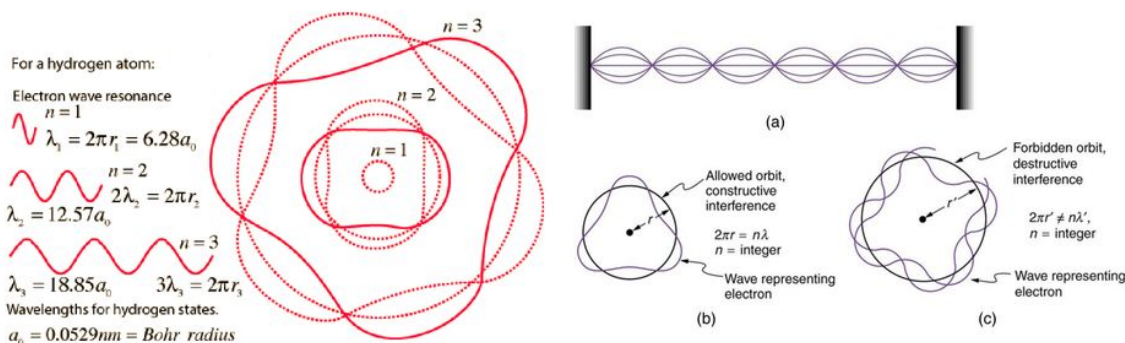


Figura 3: Disponível em <https://slideplayer.com.br/slide/16475541/>

4 Modelo de Sommerfeld

Ao se analisar as linhas de emissão com cautela, porém, percebeu-se que existiam linhas extremamente próximas entre si o que, sem um equipamento próprio, tornam essas distâncias imperceptíveis (essa distância é cerca de 10^{-4} vezes menor que a distância das linhas provocadas pelos níveis de energia de Bohr)

Ao analisar cuidadosamente as linhas de emissão, observou-se a presença de outras linhas extremamente próximas entre si. Essas separações são tão pequenas que, sem o uso de equi-

pamentos de alta precisão, tornam-se indistinguíveis. Para efeito de comparação, a distância entre essas linhas é aproximadamente 10^{-4} vezes menor do que aquela correspondente às das transições de energia previstas pelo modelo de Bohr.

5 A teoria de Schrödinger para a natureza do átomo

Referências

- [1] CODATA, “Permissividade elétrica do vácuo (ε_0).” <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?ep0>, 2018. Acessado em: 19 de fevereiro de 2025.
- [2] Bureau International des Poids et Mesures, “Resolução 1 da 26^a cgpm (2018): Sobre a revisão do sistema internacional de unidades (si),” *Proceedings of the 26th CGPM (2018)*, p. 564, 2019. Acesso em: [data de acesso].
- [3] CODATA, “Massa do elétron (m_e).” <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me>, 2018. Acessado em: 19 de fevereiro de 2025.
- [4] R. Eisberg and R. Resnick, *Física Quântica*. Editora Campus, 1 ed., 1979. Tradução da edição original em inglês.