

Revisão Rápida de Processos Atômicos

Rafael Lopes de Sá

April 14, 2014

1 Efeito fotoelétrico

1.1 Resumo

O efeito fotoelétrico consiste num elétron de um metal absorvendo um fóton de forma que esse elétron se torna livre:

$$\text{elétron ligado} + \text{fóton} \rightarrow \text{elétron livre} \quad (1)$$

Se a energia do fóton absorvida pelo elétron for maior que a energia de ligação do elétron com a estrutura metálica, o elétron vai se tornar livre e pode formar uma corrente elétrica. Quase todo problema sobre efeito fotoelétrico se resolve usando conservação de energia. Conceitualmente:

$$\begin{aligned} (\text{energia do fóton}) - (\text{energia gasta para liberar o fóton da estrutura metálica}) = \\ (\text{energia cinética do elétron livre}) + (\text{energia potencial do elétron livre}) \end{aligned} \quad (2)$$

A energia gasta para liberar o fóton da estrutura metálica é algo complicado de se calcular e, em geral, representamos apenas por um símbolo ϕ e pelo nome “função trabalho”. É uma propriedade do metal e não do fóton.

A energia de um fóton é proporcional à sua frequência:

$$E_f = hf, \quad (3)$$

onde h é chamado de **constante de Planck**. A energia cinética é dada pela fórmula familiar:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2. \quad (4)$$

Já a energia potencial depende do seu sistema. Usualmente uma bateria pode ser conectada à célula fotoelétrica criando uma diferença de potencial. O elétron tem que então ir de contra (se o polo positivo da bateria estiver ligado ao catodo) ou a favor (de o polo negativo da bateria estiver ligado ao catodo) esse potencial e gastará ou, respectivamente, receberá uma energia dada por:

$$E_p = Q_e \times V, \quad (5)$$

onde Q_e é a carga do elétron e V é a diferença de potencial da bateria. Colocando todos os conceitos juntos:

$$hf - \phi = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 + Q_e V. \quad (6)$$

Algumas coisas a se lembrar:

- No efeito fotoelétrico usual, cada fóton é absorvido por um elétron. Isso quer dizer que se a energia do fóton não for pelo menos a função trabalho ϕ , não haverá corrente elétrica. No caso em que há uma bateria também, a energia do fóton tem que ser, pelo menos, a função trabalho mais a energia potencial provida pela bateria.
- Se o elétron absorver um fóton de energia maior (isto é, de maior frequência), ele sairá com maior energia. Mas **não quer dizer que mais elétrons serão emitidos**.
- Para emitir mais elétron, você precisa de mais fótons. Isso quer dizer uma luz incidente mais intensa.

1.2 Constantes e unidades

A unidade de energia no Sistema Internacional de unidades é o Joule. 1 J é uma quantidade muito grande para efeitos atômicos e subatômicos. Uma unidade conveniente é o eV. 1 eV é definido como a energia que 1 (um) elétron tem num potencial de 1 (um) Volt. Para converter para o SI, basta usar a carga do elétron:

- $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$,
- $1 \text{ J} = 1/(1.6 \times 10^{-19}) \text{ eV} = 6.24 \times 10^{18} \text{ eV}$,

pela própria definição de eV a carga elétrica fundamental é escrita como $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} = 1 \text{ eV/V}$.

Algumas constantes:

- $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}$,
- $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$.
- $hc = 1240 \text{ eV nm}$

O valor de hc é conveniente porque, muitas vezes, é dado o comprimento de onda (λ) do fóton em vez da frequência. Essas duas quantidades se relacionam por:

$$c = \lambda f, \quad (7)$$

logo, a energia de um fóton com comprimento de onda λ é dada por:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}. \quad (8)$$

Algumas vezes também é conveniente usar eV/c^2 como unidade de massa e eV/c como unidade de momento linear. Nessa unidade, a massa do elétron dada por:

$$m_e = 511 \text{ keV}/c^2. \quad (9)$$

1.3 Um exemplo típico

A figura abaixo representa o arranjo típico do efeito fotoelétrico:

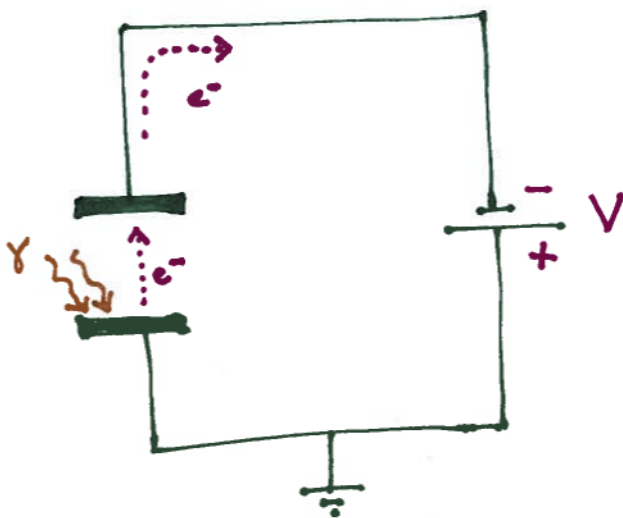


Figure 1: Arranjo típico do efeito fotoelétrico. Note que a luz incide sobre a placa inferior, chamada **ânodo**, enquanto a placa superior, chamada **cátodo**, coleta elétrons que conseguem se libertar do metal do ânodo e estão no vácuo entre as placas. Para mais detalhes veja texto.

A luz incide sobre a placa inferior. Se os fótons tiverem mais energia que a **função trabalho**, isto é, que a energia necessária para liberar os elétrons da estrutura metálica, esses elétrons vão escapar para o vácuo entre as placas, como representado pela seta pontilhada. Contudo, note que há também uma bateria no circuito. Essa bateria faz com que o fio na parte de cima esteja num potencial diferente do fio embaixo. Se assumirmos que o potencial do fio embaixo é 0, o potencial do fio de cima será negativo. Você pode dizer isso pela orientação da bateria: veja que o terminal negativo (linha curta) está ligada ao fio de cima.

Como elétrons são negativos e o potencial é negativo, os elétrons experimentam uma força contra seu movimento. Dito de outra forma, como tanta a carga do elétron quando o potencial elétrico é negativo, então a energia potencial do fio em cima:

$$E_p = Q_E \times V > 0, \quad (10)$$

é positiva. Num análogo gravitacional, é como se houvesse uma montanha que os elétrons tem que subir e eles só conseguem entrar no fio de cima se subirem essa montanha. Isto quer dizer que os elétrons tem que gastar essa energia potencial para conseguir se propagar no fio. Isso, claro, além da energia gasta para se liberar da estrutura metálica (função trabalho). Desta forma, a energia cinética do elétron é dada pela equação (6):

$$E_c = hf - \phi - Q_e \times V. \quad (11)$$

A energia cinética é um número maior ou igual a zero. Quando a energia cinética dos elétrons é zero, isso quer dizer que não há corrente elétrica (os elétrons não chegam no catodo). O potencial para o qual isso acontece é dado por:

$$0 = hf - \phi - Q_e \times V_{\max}. \quad (12)$$

Essa é uma maneira muito conveniente de se medir a função trabalho de um potencial. Dado que você sabe a frequência do fóton e o potencial da bateria em que a corrente cessa (V_{\max}), a função trabalho pode ser encontrada resolvendo a equação acima:

$$\phi = hf - Q_e \times V_{\max}. \quad (13)$$

1.4 Sobre a energia cinética dos elétrons

Para entender a energia cinética que os elétrons terão no circuito é importante primeiro entender a energia que eles tem enquanto estão num sólido. Isso pode ser visto no diagrama da figura 2. Sem a incidência de luz, os elétrons com maior energia num metal estarão na banda intermediária. Essa é a chamada banda de condução. Isso quer dizer que eles podem se propagar livremente dentro do material (por isso que metais conduzem eletricidade), mas não podem escapar do material. A energia de elétrons livre é maior que elétrons de condução e a diferença entre as duas bandas de energia é justamente a função trabalho que já definimos acima.

Note que sólidos são essencialmente diferente de átomos livres. Em átomos livres (como num gás), os elétrons só podem ter energias discretas bem definidas. Em sólidos eles podem ter **qualquer energia** em **bandas de energias**. Então podemos imaginar diversas situações distintas para como o efeito fotoelétrico ocorre no metal. Os três casos que quero discutir são representados pelas três setas escuras.

No primeiro caso (mais a esquerda), o elétron absorve um fóton que tem energia **exatamente** igual a função trabalho. Isso quer dizer que o elétron só



Figure 2: Estrutura de energia em bandas de um elétron num sólido. A figura mostra a chamada **banda de condução**, na qual os elétrons podem se propagar livremente dentro do material e a diferença de energia ϕ para que os elétrons escapem do estrutura do material e possam se propagar livremente no vácuo fora do material. A diferença de energia entre essas duas bandas de energia é chamada **função trabalho** ϕ .

vai sair do material se ele tiver a maior energia possível na banda de condução. Se a energia dele fosse um poquinho menor, ele não escaparia. E, mesmo quando escapa, ele fica livre, mas parado, pois não sobra nenhuma energia como energia cinética.

Nos dois outros casos o fóton tem mais energia que a função trabalho. Então duas coisas podem acontecer. Esse fóton pode ser absorvido por um elétron na borda da banda de condução, isto é, com a maior energia possível dentro do material. Neste caso, o elétron se libera e ainda terá uma energia cinética E_c . Mas também pode acontecer do fóton ser absorvido por um elétron com um pouco menos de energia (mais a direita na figura). Neste caso ele se liberará, mas sua energia cinética depois disso será zero.

A idéia que quero passar aqui é que a energia cinética que escrevemos na fórmula (6), não vai ser a energia cinética de **todo** elétron liberado, mas sim a maior energia possível. Alguns elétrons tinha uma energia menor dentro do material. Logo, algumas vezes você vai ver escrito:

$$E_c^{\max} = hf - \phi - E_p. \quad (14)$$

2 Bremsstrahlung

2.1 Resumo

O processo de bremsstrahlung tem os seguintes estados iniciais e finais:

$$\text{elétron livre} \rightarrow \text{elétron livre} + \text{fóton}. \quad (15)$$

A palavra bremsstrahlung vem do alemão e significa, literalmente, energia de frenamento. Isso porque o elétron é desacelerado durante o processo. Em outras palavras, o elétron livre do estado final tem uma energia cinética maior que a do elétron no estado inicial. A diferença entre as duas energias é a energia do fóton. Logo, a frequência, f , do fóton emitida é:

$$f = \frac{E_c(\text{elétron final}) - E_c(\text{elétron inicial})}{h} \quad (16)$$

Essa é uma das formas mais comuns de se produzir raio X. As máquinas de raio X em hospitais, por exemplo, usam exatamente esse método. Aqui estamos assumindo duas coisas:

1. O elétron perde toda sua energia cinética.
2. Toda a energia é transferida para apenas um fóton.

Ambas hipóteses não são necessariamente verdade. O elétron perde sua energia interagindo com algum material, vamos supor que esse material é exposto o suficiente para parar o elétron. Isto é, o caso (1) acima não nos interessa aqui. No segundo caso, o elétron pode emitir diversos fótons tal que a soma de todas as energias emitidas é igual a sua energia inicial. Nesse caso cada fóton individual terá uma frequência (e, logo, energia) menor do que aquela escrita em (16).

2.2 Em pequeno adendo sobre a fórmula para energia cinética

A fórmula da energia cinética que vimos acima:

$$E_c = \frac{1}{2}m_e v^2, \quad (17)$$

só é válida para elétrons com baixa energia. Se quisermos produzir fótons com alta energia através de bremsstrahlung, então precisamos a fórmula correta para energia cinética. Alta energia quer dizer que estamos falando de fótons com energia maior que a massa do elétron, isto é, $hf > 511 \text{ keV}$.

A fórmula exata a ser usada nesse caso é:

$$E_c = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - mc^2, \quad (18)$$

onde o primeiro termo é a energia total do elétron e o segundo termo é a chamada energia de repouso. A relação equivalente para o momento linear é:

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (19)$$

2.3 Espectro realístico de emissão de raio X

Num processo de Bremsstrahlung realístico (e, por isso, passível de ser similar aos problemas que você vai encontrar), o elétron é primeiro acelerado por um potencial elétrico. Como vimos acima, a energia potencial cedida por uma diferença de potencial $V > 0$ é $Q_e \times V$. Como a energia inicial do elétron (antes da aceleração) é zero, a final também tem que ser zero, isto é:

$$0 = E_c(\text{final}) + E_p(\text{final}) = \frac{1}{2}mv^2 + Q_e \times V. \quad (20)$$

Note que Q_e , a carga do elétron, é um número negativo, de forma que a equação faz sentido. Depois que o elétron foi acelerado por esse potencial elétrico, ele é frenado através da interação com um material. O espectro de emissão de raio X pode ser visto na figura 3.



Figure 3: Espectro de energia do fóton emitido na desaceleração de um elétron ao interagir com um material. Note como a distribuição é a combinação de dois espectros distintos: um contínuo (em roxo) e um discreto (em laranja). Veja texto para explicação dos fenômenos.

O espectro de energia dos fótons emitidos é a superposição de dois espectros distintos. Um contínuo, que corresponde à desaceleração do elétron devido à interação com o campo elétrico e outro discreto, muito mais intenso mas em energias bem definidas. O espectro contínuo é devido ao efeito de Bremsstrahlung descrito nessa seção. Veja na figura como a linha contínua tem

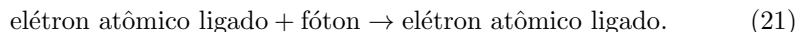
um ponto máximo, que corresponde ao caso em que o elétron é completamente parado e toda sua energia é transferida a um único fóton.

As linhas de emissão discretas correspondem a outro tipo de processo atômico, que estudaremos em seguida: emissão e absorção por átomos.

3 Absorção e emissão de fótons por átomos

Quando os átomos estão livres, como num gás, o espectro de energia dos elétrons não é contínuo, como no caso de elétrons livre, nem em bandas, como no caso de sólidos. As energias que os elétrons podem ocupar são discretas e cada nível de energia é chamado um **orbital atômico**. Calcular a energia de cada um desses orbitais é difícil, a não ser no caso do hidrogênio, o que faremos mais a frente.

Como os níveis são discretos, um elétron só vai passar de um nível para outro se absorver um fóton que tem energia dada exatamente pela diferença de energia dos dois orbitais. Esse processo chama-se absorção (ou excitação) e é esquematicamente representada por:



Por conservação de energia, a frequência de um fóton absorvido entre orbitais com energia E_1 e E_2 tem que ser:

$$hf + E_1 = E_2. \quad (22)$$

Esse processo é mostrado na figura 4. Em geral, escolhe-se a referência de energia para elétrons atômicos como a menor energia que elétrons livres podem ter. Essa referência é, como sempre arbitrária (é equivalente a dizer qual é a “altitude zero”, tanto faz, é apenas um ponto a partir do qual se mede), mas é conveniente já que, desta forma, todo elétron livre terá energia positiva e todo elétron ligado ao átomo num orbital terá energia negativa. O processo de absorção é representado pela seta marrom apontando para cima. Um elétron, num nível de energia baixo E_1 , absorve um fóton e faz uma transição para um nível mais alto E_2 . Isso só ocorre se a energia do fóton for exatamente $E_2 - E_1$.

Um elétron num nível excitado, depois de um certo tempo, voltará para o estado de menor energia, que é o único estável num átomo. Esse processo chama-se **emissão espontânea** e é esquematicamente dada pela seguinte reação:



Novamente usando conservação de energia, podemos concluir que a energia do fóton será exatamente a diferença de energia entre os orbitais:

$$E_2 = E_1 + hf. \quad (24)$$

A absorção e emissão espontânea são os processos pelos quais um átomo reage a incidência de luz. Quando um fóton incide sobre um átomo, se ele tiver a energia correta para induzir uma transição atômica, ele vai ser absorvido e, depois de



Figure 4: Níveis de energia de um elétron atômico. Os estados ligados possuem energia negativa ($E < 0$) e existem apenas em níveis de energia discretas. Os elétrons livres podem ter qualquer energia positiva $E > 0$. Existem infinitos orbitais atômicos e a diferença de energia fica cada vez menor conforme os orbitais se aproximam de zero.

um certo tempo, reemitido com a mesma frequência. Esse tempo que demora para ele ser reemitido é exatamente o que faz com que a luz, ao passar por um meio com átomos pareça mais lenta, apesar de cada fóton, individualmente, se propagar com a velocidade da luz c .

Existe um outro processo pelo qual um elétron pode ir de um nível de maior energia para um nível de menor energia, chamado de **emissão induzida**. Ele é esquematicamente dado por:

$$\text{elétron atômico ligado} + \text{fóton} \rightarrow \text{elétron atômico ligado} + 2 \text{ fótons.} \quad (25)$$

Esse processo também existe que a energia do fóton seja igual a diferença de energia dos orbitais atômicos envolvidos na transição. Além disso, os dois fótons no estado final terão a mesma frequência e mesma fase, isto é, o campo elétrico dos dois fótons oscilam exatamente da mesma forma (não necessariamente na mesma direção, mas com mesma dependência temporal).

Por fim, uma última possibilidade de interação de fótons com átomos é o processo de **ionização**. Ele é esquematicamente dado por:

$$\text{elétron atômico ligado} + \text{fóton} \rightarrow \text{elétron livre} \quad (26)$$

Como a energia de elétrons livres é contínua, esse processo não exige que a energia do fóton seja exatamente igual a energia do orbital. Nesse caso, a energia do orbital é apenas a energia mínima para que o elétron se liberte. Qualquer energia acima disso também ioniza o átomo e o excesso de energia se torna energia cinética para o elétron.

3.1 O átomo de hidrogênio

O átomo de hidrogênio é o mais simples de todos os átomos pois possui apenas 1 (um) elétron. Nesse caso, os níveis de energia podem ser calculados exatamente. Cada orbital do hidrogênio é classificado por um número natural $n \in \mathbb{N}$ e a energia desse nível é dada por:

$$E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}, \quad (27)$$

onde Ry é chamada constante de Rydberg e tem valor de $\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$. Isso quer dizer que o nível de menor energia do átomo de hidrogênio é, para $n = 1$, -13.6 eV . Daí também podemos concluir que qualquer fóton com mais de -13.6 eV é capaz de ionizar o hidrogênio. Um fóton de 13.6 eV tem um comprimento de onda de 91 nm , ou seja, hidrogênio atômico é opaco para qualquer comprimento de onda menor que esse. A constante de Rydberg pode ser relacionada com constantes fundamentais da física da seguinte forma:

$$\text{Ry} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0 h^2}, \quad (28)$$

onde m_e e e são, respectivamente, a massa e carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e h é a constante de Planck.

3.2 Átomos de muitos elétrons e degenerescência dos orbitais

3.3 O processo de LASER