

8 O Átomo de Hidrogênio

O modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, embora forneça valores corretos para as energias dos estados atômicos e do espectro da radiação emitida, não pode ser correto do ponto de vista da mecânica quântica, pois estabelece órbitas bem definidas para o elétron, que certamente violam o princípio de incerteza. A descrição correta deve ser obtida resolvendo-se a equação de Schoedinger para um elétron sob a ação do potencial coulombiano $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}$. A solução completa deve ainda incluir o “spin”, uma propriedade relativística do elétron, que classicamente é equivalente a uma rotação em torno de um eixo passando por seu centro. O spin é responsável, por exemplo, pela estrutura fina dos espectos atômicos, mas não será incluído nesta discussão.

O tratamento que vamos descrever, assim como o modelo de Bohr, pode ser aplicado a qualquer átomo Z , com somente um elétron ligado (íon). Portanto vamos utilizar aqui a energia potencial de um elétron em um núcleo com Z prótons: $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Também, vamos considerar que a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, de modo que o CM do átomo coincide com o centro de seu núcleo. Isso é equivalente a usar, nas equações, a massa reduzida do elétron, $\mu = \frac{M}{M+m}m$, onde M é a massa do núcleo e m a do elétron.

Vimos no capítulo anterior, a equação de Schroedinger em 3 dimensões, para a partícula em uma caixa cúbica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x,y,z,t) + V\Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,y,z,t) \quad (8.1)$$

as derivadas parciais espaciais podem ser escritas de forma compacta, definindo-se o operador Laplaciano: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

Para o caso do átomo de hidrogênio, e para todo problema envolvendo um potencial central, é muito conveniente resolver o problema em um sistema de coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

pode-se verificar que o Laplaciano, em coordenadas esfericas pode ser escrito como:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

8 O Átomo de Hidrogênio

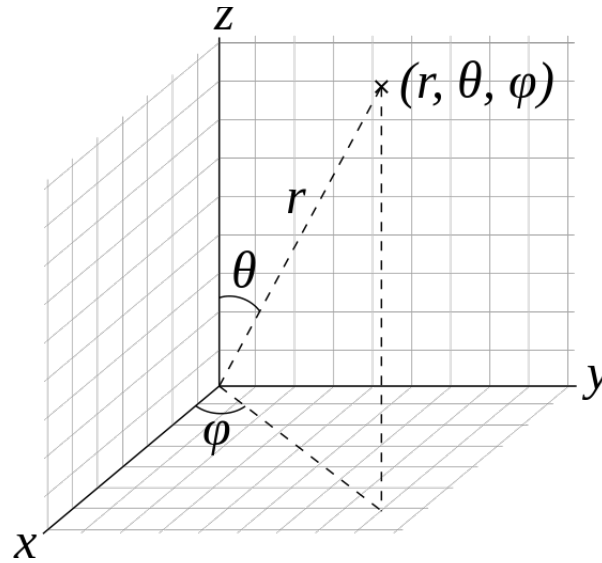


Figura 8.1: Sistema de coordenadas esféricas

e portanto, a equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, em coordenadas esféricas é escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

A parte angular dessa equação pode ser expressa em termos do operador \hat{L}^2 , o módulo quadrado do momento angular. Classicamente, o momento angular de uma partícula é expresso como $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Em coordenadas cartesianas, os componentes do operador para o momento angular são então dados por:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

escrevendo-se esses componentes em termos das coordenadas esféricas, temos:

8.1 Separação de variáveis

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_y &= i\hbar(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}$$

e então, $\hat{L}^2 = \hat{L}\cdot\hat{L} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Os operadores \hat{L}^2 , \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z obedecem às seguintes regras de comutação:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \text{ e } [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

Portanto, L^2 e L_z podem ser determinados simultaneamente.

Em coordenadas esféricas, o operador \hat{L}^2 é escrito como:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

e a equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, em termos do operador \hat{L}^2 é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

8.1 Separação de variáveis

A solução dessa equação pode ser encontrada empregando-se sucessivamente a técnica de separação de variáveis. Como o potencial não depende explicitamente do tempo, a parte temporal da função de onda será $e^{-iEt/\hbar}$ e podemos então escrever a equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\varphi) + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2\Psi(r,\theta,\varphi) = E\Psi(r,\theta,\varphi)$$

no lado esquerdo da equação o termo entre colchetes depende somente de r e o operador \hat{L}^2 depende somente das variáveis angulares, pode-se facilmente verificar que a solução para Ψ pode ser fatorada em dois termos:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$$

que substituído na equação resulta em:

$$Y(\theta,\varphi)\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R(r) + \frac{R(r)}{2\mu r^2}\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = ER(r)Y(\theta,\varphi)$$

multiplicando-se a equação por $2\mu r^2/\hbar^2 RY$ e deixando somente o termo em \hat{L}^2 no segundo membro, temos:

8 O Átomo de Hidrogênio

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{1}{\hbar^2 Y} \hat{L}^2 Y$$

portanto, como o lado esquerdo só depende de r e o direito de θ e φ , devem ser iguais a uma constante. Por conveniência, como será discutido posteriormente, vamos denominar a constante de separação de variáveis na forma L^2 . A equação para a parte radial da função de onda será portanto

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r) = L^2 R(r)$$

e a da parte angular, substituindo a expressão para o operador \hat{L}^2 :

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2} = L^2 Y(\theta,\varphi)$$

8.2 Solução da parte angular da equação

A solução para a parte angular da equação pode ainda ser separada no produto $Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$-\frac{\Phi}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{\Theta}{\sin^2\theta} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = L^2 \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

multiplicando a equação por $\sin^2\theta/\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, temos:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + L^2 \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = m^2$$

a solução para $\Phi(\varphi)$ é imediata:

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \implies \Phi(\varphi) = C e^{im\varphi}$$

impondo-se a condição de que a função deve ser periódica, $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$, resulta que m deve ser um número inteiro ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$). O termo em θ pode ser escrito como:

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + [L^2 \sin^2\theta - m^2]\Theta = 0$$

Expandindo-se as derivadas, temos

$$\sin^2\theta \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \sin\theta \cos\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + [L^2 \sin^2\theta - m^2]\Theta = 0$$

A solução para o termo em θ é mais complexa. Vamos reescrever essa equação, em termos da variável $x = \cos\theta$. Chamando $\Theta(\theta) = P(\cos\theta) = P(x)$ e usando $\frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dx}$, e $\frac{d^2}{d\theta^2} = -\cos\theta \frac{d}{dx} + \sin^2\theta \frac{d^2}{dx^2}$, temos:

8.3 Solução da parte radial

$$\sin^2 \theta \left[\sin^2 \theta \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - \cos \theta \frac{dP(x)}{dx} \right] + \sin \theta \cos \theta \left[-\sin \theta \frac{dP(x)}{dx} \right] + [L^2 \sin^2 \theta - m^2] P(x) = 0$$

ou, dividindo a equação por $\sin^2 \theta$:

$$\sin^2 \theta \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - \cos \theta \frac{dP(x)}{dx} - \cos \theta \frac{dP(x)}{dx} + \left[L^2 - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P(x) = 0$$

agora, substituindo $\cos \theta = x$; $\sin^2 \theta = 1 - x^2$, temos finalmente

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} + -2x \frac{dP(x)}{dx} + \left[L^2 - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] P(x) = 0$$

Essa é a chamada equação associada de Legendre. Só existem soluções bem comportadas para $L^2 = l(l+1)$, onde l é um inteiro tal que $-l \leq m \leq l$. Essas soluções são os chamados polinômios associados de Legendre:

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l$$

A solução completa e normalizada da parte angular é normalmente reagrupada na forma abaixo, conhecida como harmônicos esféricos:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_m^l(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

8.3 Solução da parte radial

Finalmente temos a equação para a parte radial da equação:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r) = l(l+1)R(r)$$

ou

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E + \frac{2\mu r^2 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

definindo $f(r) = rR(r)$, o primeiro termo da equação fica:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) r^{-1} f(r) = \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(-r^{-2} f(r) + r^{-1} \frac{df}{dr} \right) \right] = \frac{d}{dr} \left(-f(r) + r \frac{df}{dr} \right) = r \frac{df^2}{dr^2}$$

a equação radial, em termos de $f(r)$ então é escrita como:

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f(r) = 0$$

8 O Átomo de Hidrogênio

Vamos proceder como no caso do oscilador harmônico e procurar a solução assintótica para $f(r)$. Quando $r \rightarrow \infty$ essa equação pode ser escrita como:

$$\frac{d^2 f_\infty(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E f_\infty(r) = 0$$

definindo agora $(\frac{\alpha}{2})^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E$ (lembre-se de que como estamos tratando de estados ligados, a energia total E é negativa) a solução será $f_\infty(r) = e^{-\alpha r/2}$. Agora podemos procurar a solução no limite $r \rightarrow 0$:

$$\frac{d^2 f_0(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_0(r) = 0$$

cuja solução é $f_0(r) = r^{l+1}$. Portanto a forma geral de $f(r)$ será $r^{l+1} e^{-\alpha r/2} G(r)$, onde $G(r)$ dever ser um polinômio de modo a preservar os limites assintóticos. Pode-se mostrar que para que isso aconteça, deve-se impor a seguinte condição sobre os valores de α (ou seja, da energia E): $\frac{2\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \alpha} = n = j + l + 1$. Os polinômios $G_{jl}(r)$ são conhecidos como os polinômios associados de Laguerre:

$$f_{jl}(r) = e^{-\alpha r/2} r^{l+1} G_{jl}(r)$$

Pode-se verificar que $E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2}$ onde $a_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e e^2}$ é o raio de Bohr. Essas soluções podem também serem expressas em termos da função original $R(r)$ como:

$$R_{nl}(r) = e^{-Zr/na_0} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l G_{nl}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)$$

onde o parâmetro n se relaciona com o l e m como:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

8.4 Funções de onda e distribuições de probabilidades

Portanto as funções de onda para o átomo de hidrogênio são

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi, t) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-iEt/\hbar}$$

Essas funções, excluindo-se o termo em t , para valores pequenos de n, l, m são dadas por:

8.5 O momento angular no átomo de hidrogênio

$$\begin{aligned}\Psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ \Psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\ \Psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta \\ \Psi_{211} &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi} \\ \Psi_{21-1} &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}\end{aligned}$$

Por razões históricas, usa-se a nomenclatura da espectroscopia (desenvolvida no século XIX), para classificar os estados correspondentes a essas funções: s - *sharp*, p - *principal*, d - *diffuse*, e continuando-se com as letras do alfabeto (f,g,h,...). s corresponde a $l = 0$, p a $l = 1$ e assim por diante.

n,l,m	notação
1,0,0	1s
2,0,0	2s
2,1,(-1,0,1)	2p
3,0,0	3s
3,1,(-1,0,1)	3p
3,2,(-2,...,2)	3d

As distribuições de probabilidade de se encontrar o elétron entre r e $r + dr$, $P_{nl}(r)dr$, são dadas por:

$$P_{nl}(r)dr = R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2dr$$

já que os harmônicos esféricos são normalizados ($\int Y_{lm}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = 1$). $P_{nl}(r)$ pode ser visto na figura 8.2, para os primeiros valores de n e l .

As distribuições de probabilidades em função de r, θ, φ , dadas por $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV$, para alguns valores de n, l, m são vistas na figura 8.3.

8.5 O momento angular no átomo de hidrogênio

As funções de onda do átomo de hidrogênio, são obviamente autofunções do operador hamiltoniano:

$$\hat{H}\Psi_{nlm} = (\hat{T} + \hat{V})\Psi_{nlm} = E_n\Psi_{nlm}$$

mas são também autofunções do operador \hat{L}^2 o módulo quadrado do momento angular:

8 O Átomo de Hidrogênio

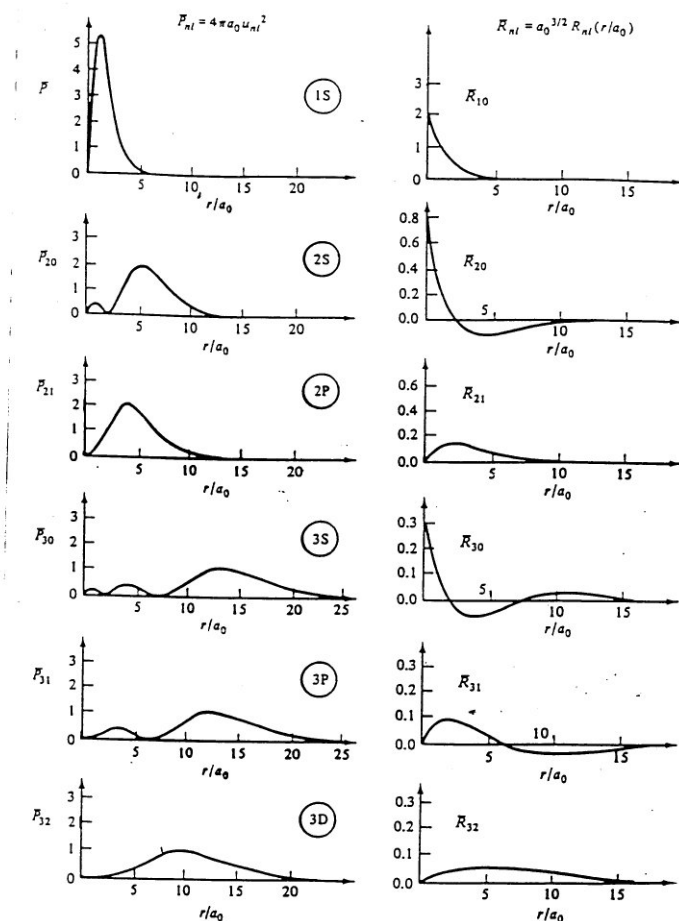


Figura 8.2: Distribuições de probabilidade $P_{nl}(r)$ e as correspondentes funções de onda radiais $R_{nl}(r)$.

$$\hat{L}^2 \Psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{nlm}$$

bem como do componente L_z do momento angular, cujo operador é $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{nlm} = \hbar m \Psi_{nlm}$$

Como a energia de um estado só depende de n , estados com mesmo n e l, m diferentes têm mesma energia. Diz-se que são estados *degenerados*. E lembrando que as transições entre estados devem obedecer a regra de seleção $\Delta l = \pm 1$ (conservação do momento angular, ver oscilador harmônico), o diagrama de níveis de energia e as possíveis transições entre eles são vistas na figura 8.4.

Um estado atômico tem portanto E , L^2 e L_z bem definidos (constantes), representados pelos *números quânticos* n , l e m . O momento angular total \vec{L} não pode ser constante. Como $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, se \vec{L} fosse bem definido, então \vec{r} e \vec{p} também o seriam, violando o princípio

8.5 O momento angular no átomo de hidrogênio

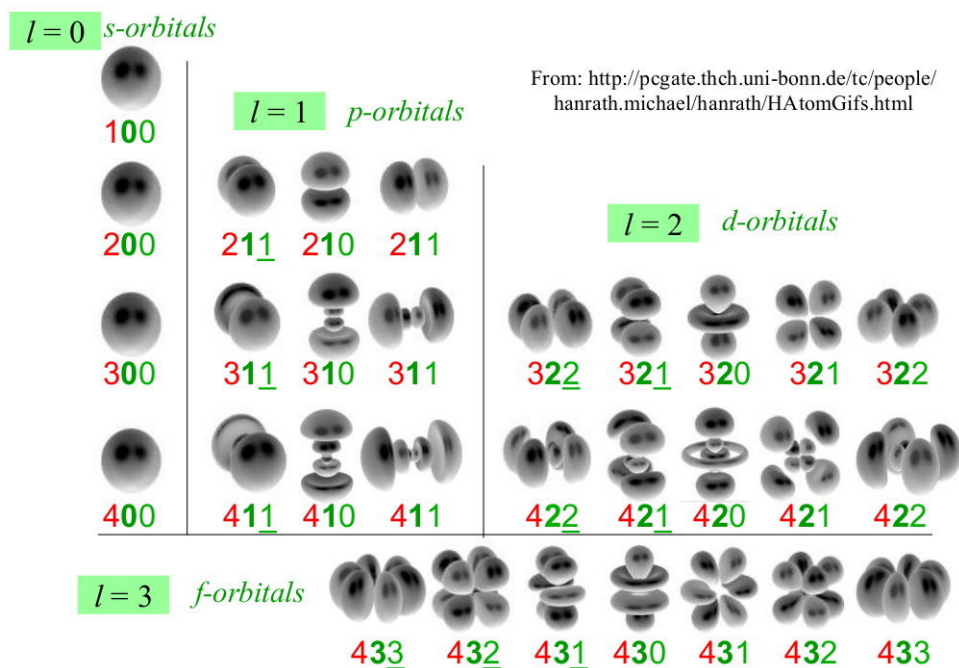


Figura 8.3: Distribuições de probabilidade para os vários estados com $n=1,2,3,4$.

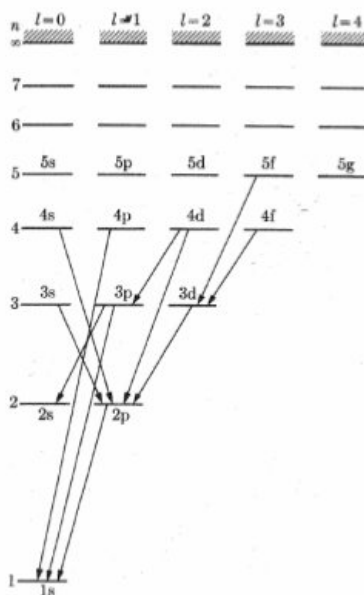


Figura 8.4: Diagrama de níveis e transições no átomo de hidrogênio.

8 O Átomo de Hidrogênio

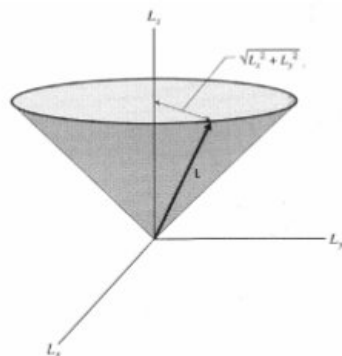


Figura 8.5: O vetor \vec{L} precessiona em torno do eixo azimuthal z .

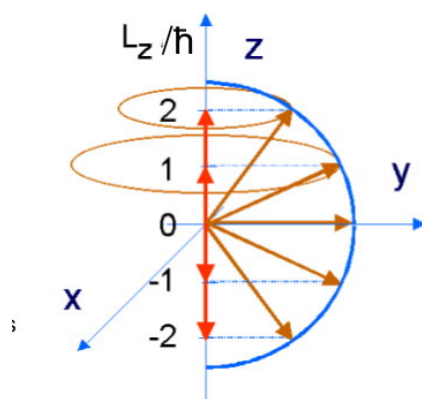


Figura 8.6: Direções de \vec{L} para diferentes valores de L_z .

de incerteza. Como $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ e $L_z = m\hbar$ são constantes, temos o correspondente à visão clássica do vetor \vec{L} precessionando em torno do eixo z , como visto na figura 8.5.

Essa precessão mostra que, para $m \neq 0$, a distribuição de probabilidade da carga eletrônica está girando em torno de z , produzindo assim um campo magnético, na analogia clássica. Isso pode ser associado às propriedades magnéticas dos materiais. Por isso, o número atômico m é também chamado número quântico magnético. Na mecânica clássica, no problema equivalente (por exemplo, planetas em torno do sol), o momento angular é conservado e está sempre na direção de z , perpendicular ao plano orbital. Note no limite de grandes números quânticos, o valor máximo de m faz com que a direção de \vec{L} se aproxime cada vez mais do eixo z , fazendo, nesse limite, $\vec{L} = L_z\hat{k}$ e portanto constante.

8.6 Spin e Probabilidades de Transição

O átomo de hidrogênio descrito nas seções anteriores está incompleto, não inclui uma propriedade muito importante do elétron que é o *spin*. *Spin* é uma palavra da língua inglesa que significa *girar*. O elétron, bem como todas as partículas elementares, tem

8.6 Spin e Probabilidades de Transição

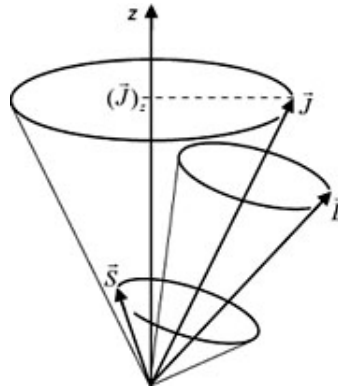


Figura 8.7: Acoplamento LS

essa característica, que aparece quando se inclui os fundamentos da relatividade restrita à equação de ondas, que é conhecida como *Equação de Dirac*. Embora a equação de Schroedinger não seja relativística, o spin do elétron, no tratamento para o átomo de hidrogênio pode ser incluído explicitamente. Isso está muito além dos objetivos dessa disciplina e será desenvolvido em detalhes em disciplinas mais avançadas. O spin do elétron tem valor determinado pelo número quântico $s = \frac{1}{2}$. A inclusão do spin, faz com que o momento angular total do elétron não seja determinado apenas pelo termo relacionado ao momento angular orbital (l), mas resultante de seu acoplamento com o termo do momento angular de spin. Se o momento angular orbital tem projeções na direção do eixo z dadas pelo número quântico m que tem valores de $-l$ a l , o momento angular intrínseco (spin) pode ter projeções $s_z = \pm \frac{1}{2}$. Há uma interação entre o spin e o momento angular orbital, que tem a forma $\vec{l} \cdot \vec{s}$, o que determina o momento angular total j do elétron, como visto na figura 8.7.

Outra particularidade muito importante dos átomos, que não aparece na descrição simplificada que vimos, são as transições entre estados eletrônicos. Os estados eletrônicos no átomo de hidrogênio obtidos com a solução da equação de Schroedinger são estacionários: As densidades de probabilidade de se encontrar o elétron num dado elemento de volume, dadas por $|\Psi(r, \theta, \varphi, t)|^2$ são constantes, não dependem do tempo. Então, um elétron, se colocado num desses estados, permaneceria ali para sempre. Isso é consistente com a relação de incertezas entre energia e tempo: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$. Como os estados atômicos que obtivemos têm energia bem definida, $\Delta E = 0$ e portanto Δt , o intervalo de tempo em que se observa esse estado é infinito. Entretanto, sabemos, experimentalmente, que o elétron vai passar continuamente, dos estados de maior energia, até chegar no estado fundamental, com n, l, m iguais a $1, 0, 0$. Como isso acontece, só pode ser explicado com muito mais do que apresentamos aqui. Podemos, entretanto, dar indicações do mecanismo envolvido.

Vamos imaginar que um átomo de hidrogênio, num dado instante, está com seu elétron no primeiro estado excitado, $\Psi_{2,1,0}$. Então, um campo elétrico externo, oscilando com frequência $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, onde E_2 é a energia do elétron no estado excitado e E_1 a no estado fundamental, passa a interagir com o átomo. Para resolver esse problema, teríamos

8 O Átomo de Hidrogênio

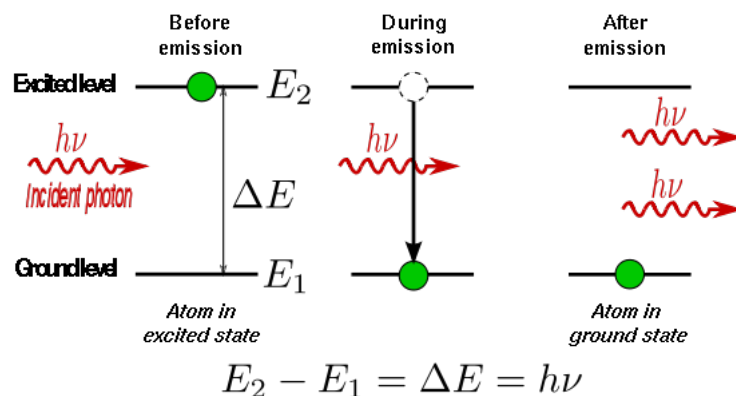


Figura 8.8: Emissão estimulada de radiação

de incluir, na equação de Schroedinger, um outro termo de energia potencial, devido à interação do campo externo com o elétron. Este é um problema muito mais complicado, principalmente por que agora o potencial depende também do tempo. Pode-se avaliar que o efeito desse campo será o de fazer com que o elétron responda a ele, oscilando na mesma frequência. O resultado, que pode ser avaliado à partir do equivalente na física clássica, é que há uma ressonância: A frequência do campo externo é exatamente igual à da radiação que o elétron emite quando faz a transição entre esses dois estados. Na solução da equação de Schroedinger para essa situação, teríamos algo como o elétron em um estado que corresponde a uma mistura de estados estacionários, como os que obtivemos. Por exemplo, numa simplificação:

$$\Psi(r, \theta, \varphi, t) = \Phi_{210}(r, \theta, \varphi) e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t} + \Phi_{100}(r, \theta, \varphi) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}$$

Agora, a probabilidade de se encontrar o elétron numa dada posição será dada por:

$$|\Psi|^2 = (\Psi_{210}^* + \Psi_{100}^*) \cdot (\Psi_{210} + \Psi_{100}) = |\Phi_{210}|^2 + |\Phi_{100}|^2 + e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \Phi_{210}^* \Phi_{100} + e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \Phi_{100}^* \Phi_{210}$$

e portanto a densidade de probabilidade oscila com frequência ω , e assim emite o fóton com energia $\hbar\omega$ e passando para o estado fundamental. Note também que esse é um processo ressonante, a frequência de oscilação do elétron é a mesma do campo externo. Pode-se mostrar que, na visão clássica, a onda eletromagnética irradiada (o fóton) está em fase com o campo externo. Esse campo externo pode ser, na prática o campo associado a um outro fóton (emitido por um outro átomo de hidrogênio fazendo a mesma transição). Portanto os dois fótons estarão em fase. Diz-se que o fóton que passa próximo ao átomo que decaí o *estimula* a decair. Se muitos átomos de hidrogênio fazem esse mesmo processo, temos o que é conhecido como um LASER (sigla para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

A eletrodinâmica quântica mostra que, mesmo sem o estímulo externo, há sempre campos oscilantes no átomo, que permitem a transição espontânea de um estado excitado para

8.7 Exercícios

outro de menor energia. Como esses campos agem tanto no elétron quanto no próton do núcleo, em primeira aproximação, elétron e próton formam um dipolo elétrico. A probabilidade de transição de um estado inicial para o final, pode ser obtida calculando-se o chamado *elemento de matriz para o dipolo elétrico atômico*, entre os estados inicial e final. O operador dipolo elétrico é dado por: $\hat{D} = e\hat{r} = e\vec{r}$. Portanto

$$\langle \vec{D} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_f^* \hat{D} \Psi_i dV = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_f^* (e\vec{r}) \Psi_i dV \quad (8.2)$$

calculando essas probabilidades com a função de onda da equação anterior, para cada combinação de estados iniciais e finais, obtêm-se as regras de seleção para o decaimento entre diferentes níveis:

$$\Delta l = 1, \Delta m = 0, \pm 1$$

8.7 Exercícios

1-) Mostre que $\Phi(\varphi) = \cos m\varphi$ e $\Phi(\varphi) = \sin m\varphi$ também são soluções particulares para o termo azimutal da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Essas são autofunções do operador \hat{L}_z ?

2-) Calcule a posição em que a densidade de probabilidade é máxima para o estado $n = 1$. Compare o valor obtido com o raio de Bohr.

3-) Calcule o valor esperado $\langle V \rangle$ da energia potencial do estado fundamental do átomo de hidrogênio. Mostre que, no estado fundamental, $E = \langle V \rangle / 2$, onde E é a energia total desse estado. Use a relação $E = T + V$ para calcular o valor esperado $\langle T \rangle$ da energia cinética no estado fundamental e mostre que $\langle T \rangle = -\langle V \rangle / 2$.

4-) Uma partícula de massa m está presa a uma haste rígida de massa desprezível e comprimento R , e gira em torno da outra extremidade da haste. a) Escreva a expressão clássica para a energia total do sistema, em termos de seu momento angular total. b) Mostre que a equação de Schrödinger para esse sistema é $-i\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, onde $I = mR^2$ é o momento de inércia e φ a variável angular. c) Encontre sua solução e compare com a obtida para a partícula livre em uma dimensão. d) Calcule $\langle L \rangle$ e $\langle L^2 \rangle$. Qual a incerteza em L ? Qual a incerteza em φ ?

5-) Mostre que o valor esperado do componente z do momento de dipolo D (eq. 8.2) só é diferente de zero se $m_i = m_f$.