

Capítulo 7

Física Atômica

7.1 Equação de Schrödinger em 3 Dimensões

Generalizando a representação do operador momento do caso unidimensional, temos:

$$P_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (1D) \quad (7.1)$$

$$\rightarrow \vec{P} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (3D) \quad (7.2)$$

e a Eq. de Schrödinger independente do tempo em 3 dimensões fica

$$\nabla^2 \psi(\vec{x}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{x})] \psi(\vec{x}) = 0 \quad (7.3)$$

onde a função de onda $\psi(\vec{x}) = \psi(x, y, z)$.

7.2 Potencial Central

Vamos agora considerar a Eq. de Schrödinger quando a energia potencial depende apenas de uma coordenada radial r em coordenadas esféricas:

$$U(\vec{x}) = U(r, \theta, \phi) = U(r) \quad (7.4)$$

No caso específico do átomo de Hidrogênio, temos

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (7.5)$$

mas grande parte da discussão a seguir vale para qualquer sistema com um potencial central.

Dada a simetria esférica do problema, é conveniente trabalhar em coordenadas esféricas $\vec{x} = (r, \theta, \phi)$, nas quais o laplaciano é dado por:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7.6)$$

Vamos assumir que a função de onda $\psi(r, \theta, \phi)$ em coordenadas esféricas, pode ser escrita como o produto de funções de cada variável:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (7.7)$$

Substituindo essa forma funcional na Eq. de Schrödinger, temos

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 R\Theta\Phi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R\Theta\Phi &= 0 \\ \frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R\Theta\Phi &= 0 \end{aligned}$$

onde as derivadas parciais se tornaram derivadas totais, pois atuam em funções apenas das variáveis correspondentes. Multiplicando esta equação por $r^2 \sin^2 \theta / (R\Theta\Phi)$, temos

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - U(r)] = 0 \quad (7.8)$$

ou

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - U(r)] = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \quad (7.9)$$

O lado direito é função apenas de ϕ , enquanto o lado esquerdo é função apenas de r e θ . A única maneira desta igualdade ser verdadeira é que ambos os lados sejam iguais a uma constante comum, que designaremos m^2 , e então:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = m^2 \quad (7.10)$$

ou seja,

$$\boxed{\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi} \quad (7.11)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - U(r)] &= m^2 \\ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [E - U(r)] &= \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \end{aligned}$$

ou

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [E - U(r)] = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (7.12)$$

Agora o lado esquerdo depende apenas de r , enquanto o lado direito depende apenas de θ , e portanto ambos os lados devem ser iguais a uma nova constante. Por conveniência, e por já saber o que há por vir a seguir, vamos chamar essa constante de $l(l+1)$, e assim:

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \quad (7.13)$$

ou

$$\boxed{-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta} \quad (7.14)$$

e

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [E - U(r)] = l(l+1) \quad (7.15)$$

ou

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0} \quad (7.16)$$

Com a separação de variáveis, transformamos uma equação com 3 derivadas parciais em 3 equações ordinárias de uma variável cada.

7.3 Soluções das Equações Angulares

Vamos começar com a primeira equação

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2 \Phi(\phi) \quad (7.17)$$

cujas soluções são

$$\boxed{\Phi(\phi) = e^{im\phi}} \quad (7.18)$$

Como os ângulos $\phi = 0$ e $\phi = 2\pi$ são os mesmos, devemos ter:

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi) \quad (7.19)$$

ou seja

$$\begin{aligned} e^{im0} &= e^{im2\pi} \\ 1 &= \cos(m2\pi) + i \sin(m2\pi) \end{aligned} \quad (7.20)$$

Esta condição implica que m deve ser um número inteiro ($\cos(m2\pi) = 1$ e $\sin(m2\pi) = 0$), ou seja:

$$\boxed{|m| = 0, 1, 2, 3, \dots} \quad (7.21)$$

Já para a segunda equação, temos

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta \\ \rightarrow & \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{\sin^2 \theta}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \end{aligned} \quad (7.22)$$

Fazendo a mudança de variável:

$$z = \cos \theta, \quad dz = -\sin \theta d\theta, \quad \sin^2 \theta = 1 - z^2 \quad (7.23)$$

a equação se torna

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right] \Theta = 0 \quad (7.24)$$

ou

$$(1 - z^2) \frac{d^2\Theta}{dz^2} - 2z \frac{d\Theta}{dz} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right] \Theta = 0 \quad (7.25)$$

Essa é a *Equação de Legendre associada*. Para obter sua solução, considere primeiro a *Equação de Legendre*, obtida com $m = 0$:

$$(1 - z^2) \frac{d^2P_l}{dz^2} - 2z \frac{dP_l}{dz} + l(l+1)P_l = 0 \quad (7.26)$$

Pode-se mostrar que a solução que procuramos é dada por:

$$\Theta(z) = P_{lm}(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}P_l(z)}{dz^{|m|}} \quad (7.27)$$

ou seja, para encontrar a solução que procuramos, i.e. os polinômios de Legendre associados P_{lm} , basta encontrar os polinômios de Legendre P_l que satisfazem a Eq. 7.26, e derivá-los $|m|$ vezes de acordo com a Eq. 7.27.

Para isso, similarmente ao caso do oscilador harmônico, propomos uma solução em série de potências:

$$P_l(z) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j z^j \quad (7.28)$$

Substituindo essa expansão na equação diferencial, obtemos uma relação de recorrência:

$$a_{j+2} = \frac{j(j+1) - l(l+1)}{(j+2)(j+1)} a_j \quad (7.29)$$

e vemos que para $j \rightarrow \infty$, temos $a_{j+2} \rightarrow a_j$. Portanto, quando $j \rightarrow \infty$, essa série tem termos constantes e diverge, i.e. $P_l(z) = \infty$ em e.g. $z = 1$, o que daria funções de onda infinitas. A única maneira de evitar isso é impor que a série termine. Isso ocorre se l for um inteiro da forma:

$$\boxed{l = 0, 1, 2, 3, \dots} \quad (7.30)$$

pois o coeficiente $a_{j+2} = 0$ quando $j = l$. Usando a Eq. 7.29, obtemos os *polinômios de Legendre*:

$$P_0(z) = 1 \quad (7.31)$$

$$P_1(z) = z \quad (7.32)$$

$$P_2(z) = 1 - 3z^2 \quad (7.33)$$

$$P_3(z) = 3z - 5z^3 \quad (7.34)$$

e a partir deles, podemos obter os polinômios de Legendre associados P_{lm} , por diferenciação de P_l , $|m|$ vezes. Como P_l é um polinômio de ordem l , podemos diferenciá-lo no máximo l vezes antes de obter uma constante. Portanto $|m| < l$, ou seja, para cada valor de l , temos que m pode ser

$$|m| = l, l-1, l-2, l-3, \dots, 0 \quad (7.35)$$

ou

$$\boxed{m = \pm l, \pm(l-1), \pm(l-2), \pm(l-3), \dots, 0} \quad (7.36)$$

Por exemplo, se $l = 3$, temos que os valores possíveis de m são $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Os polinômios de Legendre Associados ficam:

$$P_{00} = 1 \quad (7.37)$$

$$P_{10} = z, \quad P_{1\pm 1} = (1 - z^2)^{1/2} \quad (7.38)$$

$$P_{20} = 1 - 3z^2, \quad P_{2\pm 1} = (1 - z^2)^{1/2}z, \quad P_{2\pm 2} = 1 - z^2 \quad (7.39)$$

$$P_{30} = 3z - 5z^3, \quad P_{3\pm 1} = (1 - 5z^2)(1 - z^2)^{1/2}, \quad P_{3\pm 2} = (1 - z^2)z, \quad P_{3\pm 3} = (1 - z^2)^{3/2}$$

A parte angular *total* da função de onda é proporcional aos chamados Harmônicos Esféricos:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \propto \Theta(\theta)\Phi(\phi) = e^{im\phi}P_{lm}(\cos \theta) \quad (7.40)$$

Portanto, para especificar a parte angular da função de onda, precisamos especificar dois *números quânticos* l e m , sendo que m se relaciona com l pela equação acima. Mas qual o significado físico desses números?

7.4 Momento Angular

Com as definições dos operadores posição e momento:

$$X = x, \quad Y = y, \quad Z = z \quad (7.41)$$

$$P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (7.42)$$

podemos definir operadores momento angular $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ da maneira usual, e mudar para coordenadas esféricas:

$$L_x = YP_z - ZP_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (7.43)$$

$$L_y = ZP_x - XP_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (7.44)$$

$$L_z = XP_y - YP_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (7.45)$$

Pode-se mostrar ainda que $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ fica, em coordenadas esféricas:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (7.46)$$

$$L_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7.47)$$

Vamos supor que existam funções $A(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ que sejam autofunções de L^2 e L_z , ou seja:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} A &= L_z^2 A \quad (A = \Theta\Phi) \\ \rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} &= -\frac{L_z^2}{\hbar^2} \Phi \end{aligned} \quad (7.48)$$

Essa é exatamente a equação que resolvemos na seção anterior com $m = L_z/\hbar$, ou

$$L_z = m\hbar \quad (7.49)$$

Portanto, o número quântico m representa a componente z do momento angular em unidades de \hbar , i.e. L_z é quantizado como um número inteiro m vezes \hbar !

Por outro lado:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial A}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 A}{\partial \phi^2} \right] &= L^2 A \quad (A = \Theta \Phi) \\ \rightarrow -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} &= \frac{L^2}{\hbar^2} \Theta \end{aligned} \quad (7.50)$$

que é idêntica à equação da seção anterior com $l(l+1) = L^2/\hbar^2$, ou

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (7.51)$$

$$\rightarrow L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (7.52)$$

Portanto, o número quântico l é tal que o momento angular total é quantizado em unidades de \hbar como acima. Isso quase corresponde à quantização imposta por Bohr, mas não exatamente. Note que como $|m_{\max}| = l$, temos que necessariamente $L > L_z$, já que $l(l+1) > l^2 = m_{\max}^2$. Qualitativamente, isso ocorre porque não podemos saber as três componentes L_x, L_y, L_z simultaneamente. Caso $L = L_z$ fosse possível, saberíamos que $L_x = L_y = 0$ exatamente. As relações de incerteza de L são consequência de sua dependência em x e p e das relações de incerteza destas.

7.5 Solução da Equação Radial

Só falta agora resolver a equação radial para o potencial específico do átomo de Hidrogênio:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.53)$$

ou seja,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R = 0 \quad (7.54)$$

Iniciamos com as mudanças de variáveis:

$$\rho = 2\beta r \quad (7.55)$$

$$\beta^2 = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad (7.56)$$

$$n = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \beta} \quad (7.57)$$

em termos das quais, a equação fica

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} \right] R = 0 \quad (7.58)$$

Quando $\rho \rightarrow \infty$, temos

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{R}{4} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (7.59)$$

cuja solução neste limite é

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (7.60)$$

Portanto, propomos a solução geral como

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} F(\rho) \quad (7.61)$$

Substituindo na equação, obtemos uma equação para $F(\rho)$:

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{n-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F = 0 \quad (7.62)$$

Propomos uma solução em séries:

$$F(\rho) = \rho^s \quad G(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j, \quad s \geq 0 \quad (7.63)$$

onde o termo ρ^s garante que $F(0)$ é finita, já que os próprios coeficientes da equação diferencial parecem divergir em $\rho = 0$. Substituindo na equação, obtemos

$$[s(s+1) - l(l+1)] a_0 \rho^{s-2} + \sum_{j=0}^{\infty} \{ [(s+j+1)(s+j+2) - l(l+1)] a_{j+1} - (s+j+1-n) a_j \} \rho^{s+j-1} = 0$$

e para que a igualdade valha para todo valor de ρ , devemos ter

$$s(s+1) - l(l+1) = 0 \quad (7.64)$$

$$a_{j+1} = \frac{s+j+1-n}{(s+j+1)(s+j+2) - l(l+1)} a_j \quad (7.65)$$

A primeira condição implica $s = l$ ou $s = -(l+1)$. Mas como $s > 0$ tomamos $\boxed{s = l}$. Assim

$$a_{j+1} = \frac{l+j+1-n}{(l+j+1)(l+j+2) - l(l+1)} a_j \quad (7.66)$$

Novamente, para $j \rightarrow \infty$, temos $a_{j+1} \rightarrow a_j/j$, que é o mesmo comportamento de e^ρ e faz $F(\rho) = e^{\rho/2} \rightarrow \infty$. Portanto, a série deve ser truncada tornando $G(\rho)$ (e também $F(\rho)$) um polinômio. Isso ocorre desde que n seja um número inteiro com valores:

$$\boxed{n = l+1, l+2, l+3, \dots} \quad (7.67)$$

Sabendo que n é um número inteiro, temos então para a energia E :

$$E = -\frac{\beta^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad (7.68)$$

ou seja, com $\hbar = h/2\pi$

$$\boxed{E_n = -\frac{me^4}{8n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2}} \quad (7.69)$$

que é exatamente o espectro de energias obtido por Bohr.

Portanto, as energias do elétron no átomo dependem apenas do número quântico n . Já os números quânticos l e m caracterizam o estado do elétron, determinando seu momento angular total e a componente z do momento angular.

Denominamos o polinômio da série de $G_{nl} = \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}$, já que eles dependem de n e l , e são chamados *polinômios de Laguerre associados*. A solução radial fica então:

$$R_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} F_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l G_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (7.70)$$

Por fim, temos

$$\rho = 2\beta r = 2 \left(-\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} r = 2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \frac{me^4}{8n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \right)^{1/2} r = \frac{me^2}{\hbar n \epsilon_0} r = 2 \frac{\pi m e^2}{n h^2 \epsilon_0} r \quad (7.71)$$

ou com a definição do raio de Bohr:

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad (7.72)$$

temos

$$\rho = \frac{2r}{na_0} \quad (7.73)$$

e

$$R_{nl}(r) = e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (7.74)$$

7.6 Solução final

Por fim, a solução final das autofunções do átomo de Hidrogênio fica

$$\boxed{\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \propto R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (7.75)$$

onde, portanto, os números quânticos n , l e m caracterizam o estado (função de onda) do elétron no átomo de hidrogênio. Eles são dados por:

$$\boxed{n = 1, 2, 3, \dots} \quad (7.76)$$

Para cada valor de n , temos

$$\boxed{l = 0, 1, 2, \dots, (n-2), (n-1)} \quad (7.77)$$

E para cada valor de l , temos

$$\boxed{m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l} \quad (7.78)$$

Portanto, para cada valor de n , temos n valores para l . E para cada valor de l , temos $2l+1$ valores de m .

7.6.1 Estado Fundamental

O estado mais simples corresponde a $n = 1$, em cujo caso $l = 0$ e $m = 0$. Neste caso, a energia é

$$E_0 = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} = -13.6 \text{ eV} \quad (7.79)$$

E para $nlm = 100$, temos $\mathcal{L}_0^1 = 1$, $R_{10} \propto e^{-r/na_0}$ e $Y_{00} \propto \text{const.}$ Ou seja, a função de onda depende apenas da distância r . Normalizando, temos:

$$\psi_{100}(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (7.80)$$

e densidade de probabilidade de encontrar o elétron em um raio r em torno de dr delimitando um volume $dV = 4\pi r^2 dr$ é dada por

$$P_{100}dr = |\psi_{100}|^2(4\pi r^2)dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr \quad (7.81)$$

Podemos encontrar o ponto r_{max} onde P_{100} é máxima, i.e.:

$$\frac{dP_{100}}{dr} = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} (2r - \frac{2r^2}{a_0}) = 0 \quad \rightarrow \quad r = a_0 \quad (7.82)$$

Ou seja, quando o elétron está no estado fundamental, o raio mais provável de encontrá-lo é de fato o raio de Bohr. A probabilidade P_{100} está mostrada na Fig. 7.1.

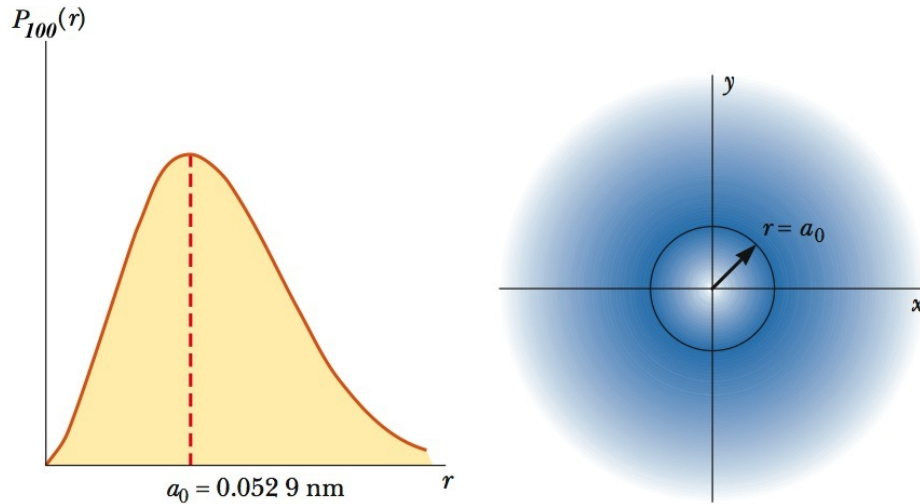


Figura 7.1: Densidade de probabilidade $P_{100}(r)$ do elétron no átomo de Hidrogênio no estado fundamental ($n, l, m, = 1, 0, 0$). O máximo de probabilidade ocorre no raio de Bohr a_0 . (Serway)

7.7 Séries Espectrais

As energias possíveis do modelo de Bohr explicaram observações feitas anos antes acerca do espectro do átomo de Hidrogênio. Com a obtenção por Schrödinger dessas mesmas energias, a Eq. de Schrödinger ganhou credibilidade na descrição de fenômenos quânticos.

Com os níveis energéticos quantizados, as possíveis transições eletrônicas, bem como os fótons emitidos nessas transições também ficavam restringidos. Com os níveis

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (7.83)$$

os fótons de energia $E = h\nu = hc/\lambda$ podiam ter comprimentos de onda dados por

$$\frac{hc}{\lambda_{if}} = \Delta E_{if} = E_i - E_f = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (7.84)$$

ou seja, na transição do nível i para o nível f , como na Fig. 7.2, temos

$$\frac{1}{\lambda_{if}} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (7.85)$$

onde a constante de Rydberg R é

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (7.86)$$

Podemos então classificar as emissões possíveis no átomo em *séries* de acordo com o valor de n_f , como na Tab. 7.1 .

Em particular, a série de Balmer ($n_f = 2$), que tem os 4 primeiros comprimentos de onda no visível ($H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$), já havia sido obtida em 1885:

$$\begin{aligned} n_i &= 3 \rightarrow \lambda = 656.3 \text{ nm (vermelha)} : H_\alpha \\ n_i &= 4 \rightarrow \lambda = 486.1 \text{ nm (azul/verde)} : H_\beta \\ &\dots \\ n_i &= \infty \rightarrow \lambda = 364.6 \text{ nm} : H_\infty \end{aligned}$$

Foi tentando explicar esses números que Bohr concebeu seu modelo atômico, imaginando que a quantização do que "sai" do átomo deveria estar conectada à quantização do que está "dentro" do átomo.

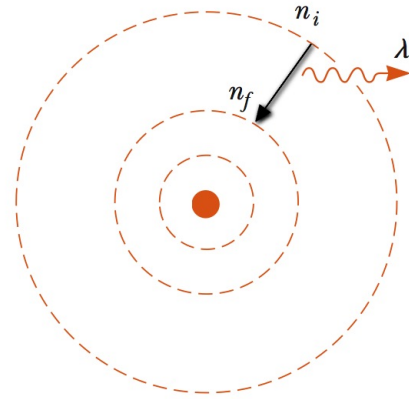


Figura 7.2: Transição de um elétron do nível i para o nível f , emitindo um fóton de comprimento de onda λ . (Serway)

| Série | n_f | Luz |
|----------|-------|------------------------|
| Lyman | 1 | Ultravioleta |
| Balmer | 2 | Visível e Ultravioleta |
| Paschen | 3 | Infravermelho |
| Brackett | 4 | Infravermelho |
| Pfund | 5 | Infravermelho |

Tabela 7.1: Séries espectrais do átomo de Hidrogênio. Cada valor de n_f dá origem a uma série de possíveis emissões para valores $n_i > n_f$.

7.8 O Efeito Zeeman

7.8.1 Momento de Dipolo Magnético e Momento Angular

Considere um elétron de massa m e carga $-e$ orbitando um núcleo atômico em uma trajetória circular de raio r . O momento angular L é dado por

$$L = mvr \quad (7.87)$$

Por outro lado, a corrente associada do movimento do elétron, bem como o momento de dipolo magnético ficam

$$\begin{aligned} i &= \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \\ \mu &= iA = \left(\frac{ev}{2\pi r}\right) \pi r^2 = \frac{evr}{2} \end{aligned} \quad (7.88)$$

Usando então $vr = L/m$, obtemos

$$\mu = \frac{e}{2m} L \quad (7.89)$$

ou, vetorialmente, como a carga do eletron é negativa,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (7.90)$$

Em particular, na direção z , temos

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z \quad (7.91)$$

Acima, temos o momento angular orbital L . Os elétrons também possuem um momento angular intrínseco de *spin* S , que também está relacionado a um momento de dipolo magnético μ_S :

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m} \vec{S} \quad (7.92)$$

ou para a componente z :

$$\mu_{S,z} = -\frac{e}{m} S_z \quad (7.93)$$

Enquanto os valores do momento angular orbital variam como

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad \text{onde } l = 0, 1, 2, \dots, (n-1), \quad (7.94)$$

o spin do elétron tem valor fixo

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad \text{onde } s = 1/2 \quad (7.95)$$

As componentes z ficam

$$L_z = m_l \hbar, \quad \text{onde } m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (7.96)$$

e

$$S_z = m_s \hbar, \quad \text{onde } m_s = \pm 1/2 \quad (7.97)$$

7.8.2 Energia de Dipolo Magnético

Lembre que um dipolo elétrico \vec{p} colocado na presença de um campo elétrico externo \vec{E} sofre um torque $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$ e tem uma energia potencial associada de $U = -\vec{p} \cdot \vec{E}$.

De forma similar, um dipolo magnético $\vec{\mu}$ colocado na presença de um campo magnético externo \vec{B} sofre um torque $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ e tem uma energia potencial associada de $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. De fato, em geral temos $\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F}$, portanto $\tau = rF \sin \theta$. Com $dr = r d\theta$, temos

$$U = W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int F dr \cos(\pi/2 - \theta) = \int F(r d\theta) \sin(\theta) = \int rF \sin \theta d\theta = \int \tau(\theta) d\theta$$

e aplicando ao presente caso

$$U = \int \tau(\theta) d\theta = \int \mu B \sin \theta d\theta = -\mu B \cos \theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (7.98)$$

Note que U tem valor mínimo $-\mu B$ quando $\vec{\mu}$ e \vec{B} estão paralelos, e neste caso $\tau = 0$.

Se $\vec{B} = B\hat{z}$, a energia de interação fica

$$U = -\mu_z B \quad (7.99)$$

e da Eq. 7.91, temos

$$U_L = \frac{eB}{2m} L_z \quad (7.100)$$

O momento de dipolo de spin também interage com \vec{B} com uma energia similar

$$U_S = \frac{eB}{m} S_z \quad (7.101)$$

Um elétron, com momento angular orbital e de spin, tem energia total de interação com \vec{B}

$$U_B = \frac{eB}{2m} (L_z + 2S_z) \quad (7.102)$$

7.8.3 Níveis de Energia

Da Eq. de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, encontramos autofunções ψ_{nlm_l} soluções de:

$$\hat{H}^0 \psi_{nlm_l} = E_n^0 \psi_{nlm_l} \quad (7.103)$$

onde $\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ e \hat{H}^0 era o operador energia para o átomo de hidrogênio:

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} + \hat{U}^0(\hat{X}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U^0(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U^0(r) \quad (7.104)$$

onde $U^0(r)$ era a energia potencial do átomo de hidrogênio

$$U^0(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.105)$$

Além disso, os níveis de energia eram dados por

$$E_n^0 = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (7.106)$$

Se agora imaginarmos que colocamos o átomo de hidrogênio em um campo magnético externo B , o dipolo magnético do elétron vai interagir com B . Acrescentando a energia de interação do momento de dipolo com o campo magnético U_B , a energia potencial total fica

$$U = U^0(r) + U_B \quad (7.107)$$

Desta forma, o novo operador energia fica

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{P}^2}{2m_e} + \hat{U}(\hat{X}) \\ &= \frac{\hat{P}^2}{2m_e} + \hat{U}^0(r) + \hat{U}_B \\ &= \hat{H}^0 + \hat{U}_B \\ &= \hat{H}^0 + \frac{eB}{2m_e}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \end{aligned} \quad (7.108)$$

A nova Eq. de Schrödinger fica então

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ \left[\hat{H}^0 + \frac{eB}{2m_e}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \right] \psi &= E\psi \end{aligned} \quad (7.109)$$

Poderia-se pensar que com o termo de interação, teríamos que fazer novamente todo procedimento de resolver a Eq. de Schrödinger para encontrar novas autofunções ψ e autovalores de energia E .

Entretanto, isso não é necessário. Como o termo extra tem apenas o momento angular L_z (e também o spin), as autofunções ψ_{nlm_l} encontradas anteriormente para \hat{H}^0 continuam sendo autofunções de \hat{H} , apenas os valores de energia vão mudar devido à energia de interação. Temos:

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}^0 + \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \right] \psi_{nlm_l} &= E\psi_{nlm_l} \\ \hat{H}^0 \psi_{nlm_l} + \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \psi_{nlm_l} &= E\psi_{nlm_l} \\ E_n^0 \psi_{nlm_l} + \frac{eB\hbar}{2m}(m_l + 2m_s) \psi_{nlm_l} &= E\psi_{nlm_l} \end{aligned} \quad (7.110)$$

Portanto as novas energias $E = E_{n,m_l,m_s}$ agora dependem dos números quânticos n, m_l, m_s :

$$E_{n,m_l,m_s} = E_n^0 + \frac{eB\hbar}{2m}(m_l + 2m_s) \quad (7.111)$$

Definimos o magneton de Bohr μ_B

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (7.112)$$

e assim

$$\boxed{E_{n,m_l,m_s} = E_n^0 + \mu_B B(m_l + 2m_s)} \quad (7.113)$$

Como os níveis de energia agora dependem também de m_l e de m_s , estados que antes tinham a mesma energia, agora tem energias distintas, criando novas possibilidades para linhas de transição em séries espectrais.

$$\begin{aligned} n = 1 &\rightarrow l = 0 \rightarrow m_l = 0, m_s = \pm 1/2 \\ n = 2 &\rightarrow l = 0, 1 \rightarrow m_l = 0, \pm 1, m_s = \pm 1/2 \end{aligned} \quad (7.114)$$

| n | l | m_l | m_s | $(m_l + 2m_s)$ |
|-----|-----|-------|-------|----------------|
| 1 | 0 | 0 | -1/2 | -1 |
| 1 | 0 | 0 | +1/2 | +1 |
| 2 | 0 | 0 | -1/2 | -1 |
| 2 | 0 | 0 | +1/2 | +1 |
| 2 | 1 | -1 | -1/2 | -2 |
| 2 | 1 | -1 | +1/2 | 0 |
| 2 | 1 | 0 | -1/2 | -1 |
| 2 | 1 | 0 | +1/2 | +1 |
| 2 | 1 | +1 | -1/2 | 0 |
| 2 | 1 | +1 | +1/2 | +2 |
| 3 | 0 | 0 | -1/2 | -1 |
| 3 | 0 | 0 | +1/2 | +1 |
| 3 | 1 | -1 | -1/2 | -2 |
| 3 | 1 | -1 | +1/2 | 0 |
| 3 | 1 | 0 | -1/2 | -1 |
| 3 | 1 | 0 | +1/2 | +1 |
| 3 | 1 | +1 | -1/2 | 0 |
| 3 | 1 | +1 | +1/2 | +2 |
| 3 | 2 | -2 | -1/2 | -3 |
| 3 | 2 | -2 | +1/2 | -1 |
| 3 | 2 | -1 | -1/2 | -2 |
| 3 | 2 | -1 | +1/2 | 0 |
| 3 | 2 | 0 | -1/2 | -1 |
| 3 | 2 | 0 | +1/2 | +1 |
| 3 | 2 | +1 | -1/2 | 0 |
| 3 | 2 | +1 | +1/2 | +2 |
| 3 | 2 | +2 | -1/2 | +1 |
| 3 | 2 | +2 | +1/2 | +3 |

Tabela 7.2: Energias de interação para os estados possíveis do átomo de Hidrogênio na presença de campo magnético B , para $n = 1, 2, 3$. Se não houvesse spin, os estados dependeriam apenas de m_l e haveria menos possibilidades. Por exemplo, para $n = 2$, teríamos apenas 3 estados ($m_l = 0, \pm 1$), mas com spin temos 5 estados ($m_l + 2m_s = 0, \pm 1, \pm 2$). Isso cria mais possibilidades de linhas de séries espectrais, que podem ser medidas experimentalmente. A explicação para essas linhas extras é que há um momento angular intrínseco do elétron, ou seja o spin.