

Átomo de hidrogênio

I. HAMILTONIANO

O átomo de hidrogênio é constituído por um próton e um elétron. Se chamarmos de e a carga do próton, a carga do elétron será $-e$, e o potencial de interação, no sistema CGS, será

$$V(r) = -\frac{e^2}{|\vec{R}_e - \vec{R}_p|}, \quad (1)$$

onde \vec{R}_e é o operador posição do elétron, e \vec{R}_p o do próton.

Podemos proceder como na mecânica clássica e empregar as coordenadas do centro de massa do sistema próton-elétron e a coordenada relativa $\vec{R} = \vec{R}_e - \vec{R}_p$. Nesses sistemas de coordenadas, as do centro de massa são independentes da interação e podem ser deixadas de lado, enquanto as coordenadas relativas definem o Hamiltoniano

$$H = \frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{R}, \quad (2)$$

onde μ é a massa relativa

$$\mu = \frac{M_p m_e}{M_p + m_e}, \quad (3)$$

onde M_p e m_e são as massas do próton e do elétron, respectivamente.

II. COORDENADAS ESFÉRICAS

Na base das posições, o operador R passa a ser a coordenada radial r , e o momento é proporcional ao gradiente, $\vec{P} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$. Assim, o Hamiltoniano (2) assume a forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}. \quad (4)$$

Para aproveitar que o potencial somente depende da distância r , é conveniente trabalhar em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Em coordenadas esféricas, o Laplaciano, que aparece no primeiro termo à direita na Eq. (4), tem a expressão

$$\nabla^2(\) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2(\phi)} \frac{\partial^2(\)}{\partial \theta^2} + \frac{\cotg(\phi)}{r^2} \frac{\partial(\)}{\partial \phi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2(\)}{\partial \phi^2}. \quad (5)$$

Você poderá encontrar outras formas para o Laplaciano. Os dois últimos termos à direita, por exemplo, podem ser escritos como $[1/r^2 \sin(\phi)]\partial[\sin(\phi)\partial(\)/\partial\phi]/\partial\phi$, e o primeiro como $(1/r^2)\partial[r^2\partial(\)/\partial r]\partial r$. São expressões equivalentes, como você pode facilmente verificar.

Em lugar da Eq. (5), porém, é mais conveniente relacionar o Laplaciano com o operador momento angular. Com base no que encontramos em classe para o momento angular, é um pouco trabalhoso, mais fácil mostrar que

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2(\phi)} \frac{\partial^2(\)}{\partial \theta^2} + \cotg(\phi) \frac{\partial(\)}{\partial \phi} + \frac{\partial^2(\)}{\partial \phi^2} \right). \quad (6)$$

Basta agora comparar o lado direito da Eq. (5) com o da Eq. (6) para ver que

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r)}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2}, \quad (7)$$

e assim o Hamiltoniano pode ser relacionado com o momento angular:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 - \frac{e^2}{r}. \quad (8)$$

Na mecânica clássica, há uma expressão semelhante para a energia de uma partícula de massa μ sujeita a um potencial $V(r)$, que somente depende da distância r entre a partícula e um centro de forças:

$$E = \frac{\mu \dot{r}^2}{2} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (9)$$

onde \dot{r} é a velocidade radial da partícula.

III. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO

Na Eq. (9), o primeiro termo à direita é a energia cinética radial. Uma vez que o momento angular é uma constante, a soma dos dois últimos termos pode ser vista como um potencial efetivo $V_{ef}(r)$, que também somente depende da distância r e que controla a velocidade com que a partícula se afasta ou se aproxima do centro. O termo proporcional a L^2 é um *potencial centrífugo*, que empurra a partícula para longe do centro e compete com o potencial $V(r)$ quando este é atrativo.

A mecânica quântica do átomo de hidrogênio não é diferente. Uma vez que o potencial somente depende de r , o Hamiltoniano comuta com L^2 , que somente depende das coordenadas θ e ϕ . Assim, podemos procurar auto-estados de H que também sejam auto-estados de L^2 . Na prática, isso significa procurar autofunções na forma

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (10)$$

e lembrar que os harmônicos esféricos são os auto-estados, normalizados, de L^2 :

$$L^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1), \quad (\ell = 0, 1, \dots, m = -\ell, \dots, \ell). \quad (11)$$

As autofunções, por outro lado, devem satisfazer à Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\varphi(r, \theta, \phi) = E\varphi(r, \theta, \phi). \quad (12)$$

Em outras palavras, temos que resolver a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2(rRY_\ell^m)}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1)RY_\ell^m - \frac{e^2}{r}RY_\ell^m = ERY_\ell^m. \quad (13)$$

A. A equação radial

O fator $Y_\ell^m(\theta, \phi)$, que comparece em cada termo e somente é nulo em pontos isolados pode ser cancelado na Eq. (13), e resulta uma equação diferencial ordinária para a função $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2(rR)}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1)R - \frac{e^2}{r}R = ER. \quad (14)$$

Para simplificar, nós agora definimos a função $F(r) \equiv rR(r)$ e a distância adimensional $\rho = r/a_0$, onde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.53 \text{ \AA}. \quad (15)$$

Substituímos em seguida r por $a_0\rho$ no lado esquerdo da Eq. (14) para obter uma equação diferencial adimensional:

$$\frac{d^2F}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2}F + \frac{2}{\rho}F = \kappa^2 F, \quad (16)$$

onde definimos o parâmetro adimensional

$$\kappa \equiv \sqrt{-2E/(\mu e^4/\hbar^2)}. \quad (17)$$

Introduzimos o sinal negativo dentro da raiz quadrada à direita porque estamos interessados em energias negativas. Com a definição acima, κ é número real.

O denominador do radicando no lado direito da Eq. (17) é conhecido como *Hartree*:

$$1 \text{ Ha} \equiv \frac{\mu e^4}{\hbar^2} = 27.2 \text{ eV}. \quad (18)$$

Em física atômica e na física da matéria condensada, é costume trabalhar-se com um sistema de unidades em que a energia é medida em Hartrees, e as distâncias, em raios de Bohr.

B. Solução a grandes distâncias

Vejam agora o comportamento da Eq. (16) para $\rho \rightarrow \infty$ e para $\rho \rightarrow 0$. No primeiro limite, os termos proporcionais a $1/\rho$ e a $1/\rho^2$ no lado esquerdo podem ser desconsiderados. Resulta que

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - \kappa^2 F = 0, \quad (19)$$

equação a coeficientes constantes, cujas soluções são

$$F_{\pm}(\rho) = e^{\pm\kappa\rho}. \quad (20)$$

A solução com expoente positivo no lado direito da Eq. (20) tem de ser abandonada, porque diverge quando $\rho \rightarrow \infty$. Resta assim a solução

$$F_-(\rho) = e^{-\kappa\rho} \quad (\rho \rightarrow \infty). \quad (21)$$

C. Solução a pequenas distâncias

No limite oposto, $\rho \rightarrow 0$, o termo proporcional a $1/\rho$ do lado esquerdo da Eq. (16) pode ser desconsiderado, frente ao termo proporcional a $1/\rho^2$, e o termo do lado direito também pode ser desconsiderado. Resulta a igualdade

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} F = 0. \quad (22)$$

Tentaremos encontrar uma solução dessa equação da forma $F(\rho) = \rho^s$, onde s é uma constante a determinar. Com isso a Eq. (22) se reduz a

$$s(s-1)\rho^{s-2} - \ell(\ell+1)\rho^{s-2} = 0 \quad (23)$$

e se dividirmos os dois lados por ρ^{s-2} , encontraremos uma equação do segundo grau para s :

$$s(s-1) - \ell(\ell+1) = 0, \quad (24)$$

cujas soluções são

$$s = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4\ell(\ell+1)}}{2}. \quad (25)$$

Apenas a solução positiva interessa, porque a função F foi definida como $F(r) = rR$ e assim tem de anular-se quando $r \rightarrow 0$ (ou $\rho \rightarrow 0$). Uma vez que o radicando é o quadrado de $2\ell+1$, vemos assim que

$$s = \ell + 1, \quad (26)$$

ou seja

$$F(\rho) = \rho^{\ell+1} \quad (\rho \rightarrow 0). \quad (27)$$

D. Equação diferencial reduzida

Juntamos agora as soluções a grandes e pequenas distâncias para definir uma nova função, $f(\rho)$ que deve ser bem comportada nos limites $\rho \rightarrow 0$ e $\rho \rightarrow \infty$:

$$F(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\kappa\rho} f(\rho). \quad (28)$$

Para encontrar a equação diferencial que $f(\rho)$ obedece, precisamos substituir o lado direito da Eq. (28) no lugar de $F(\rho)$. Isso exige calcular a segunda derivada de $F(\rho)$ em relação a ρ . Um pouco de álgebra mostra que

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} = \rho^\ell e^{-\kappa\rho} \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho} f(\rho) - 2\kappa(\ell+1)f(\rho) + 2(\ell+1) \frac{df}{d\rho} - 2\kappa\rho \frac{df}{d\rho} + \kappa^2 \rho f(\rho) + \rho \frac{d^2 f}{d\rho^2} \right). \quad (29)$$

Com isso, a Eq. (16) se reduz à seguinte equação diferencial para a função $f(\rho)$:

$$\rho^\ell e^{-\kappa\rho} \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho} f(\rho) - 2\kappa(\ell+1)f(\rho) + 2(\ell+1) \frac{df}{d\rho} - 2\kappa\rho \frac{df}{d\rho} + \kappa^2 \rho f(\rho) + \rho \frac{d^2 f}{d\rho^2} \right) \quad (30)$$

$$-\ell(\ell+1)\rho^{\ell-1} e^{-\kappa\rho} f(\rho) + 2\rho^\ell e^{-\kappa\rho} f(\rho) = \kappa^2 \rho^{\ell+1} e^{-\kappa\rho} f(\rho), \quad (31)$$

ou se cancelarmos os termos idênticos com sinais opostos [os proporcionais a $\ell(\ell+1)$ e os proporcionais a κ^2] e depois dividirmos os dois lados por $2\rho^\ell e^{-\kappa\rho}$,

$$\frac{\rho}{2} \frac{d^2 f}{d\rho^2} + \left((\ell+1) - \kappa\rho \right) \frac{df}{d\rho} + \left(1 - \kappa(\ell+1) \right) f(\rho) = 0. \quad (32)$$

A Eq. (32) tem infinitas soluções polinomiais, da forma

$$f_k(\rho) = \sum_{q=0}^k A_q \rho^q \quad (k = 0, 1, \dots). \quad (33)$$

Por exemplo, com $k = 0$ a solução é uma constante, $f_0(\rho) = A_0$. Nesse caso, as derivadas à esquerda na Eq. (32) se anulam, e segue que

$$\left(1 - \kappa(\ell+1) \right) f_0(\rho) = 0. \quad (34)$$

Para a função não ser nula, é necessário que o termo entre parênteses à esquerda seja nulo, ou seja, que

$$\kappa = \frac{1}{\ell+1}, \quad (35)$$

e da Eq. (17) segue que

$$E_{0\ell} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(\ell+1)^2} \text{Ha} \quad (\ell = 0, 1, \dots). \quad (36)$$

As energias $E_{0\ell}$ crescem, isto é, se aproximam de zero à medida que ℓ cresce. Uma vez que a função $f_0(\rho)$ não tem zeros, nem a função $F(\rho)$, nem a função $R(r)$ terão zeros. Significa que, para dado ℓ , $E_{0\ell}$ é o autovalor mais baixo. Em particular, para $\ell = 0$, a Eq. (36) nos dá a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio:

$$E_{00} = -\frac{1}{2} \text{Ha}. \quad (37)$$

O lado direito tem módulo 13.6 eV, uma energia conhecida como *Rydberg* (símbolo Ry).

E. Solução geral

De forma análoga ao que fizemos na Seção III.D, poderíamos procurar as soluções $f_k(\rho)$ com $k = 1, 2, \dots$. É mais prático, porém, procurar a solução geral. Substituindo a Eq. (33) na Eq. (32), vemos que

$$\frac{\rho}{2} \sum_{q=0}^k A_q q(q-1) \rho^{q-2} + \left((\ell+1) - \kappa \rho \right) \sum_{q=0}^k A_q q \rho^{q-1} + \left(1 - \kappa(\ell+1) \right) \sum_{q=0}^k A_q \rho^q = 0. \quad (38)$$

No lado esquerdo, agrupamos os termos que têm as mesmas potências de ρ . Isso mostra que

$$\sum_{q=1}^k q A_q \left(\frac{q-1}{2} + \ell + 1 \right) \rho^{q-1} + \sum_{q=0}^k A_q \left(1 - \kappa(\ell+1+q) \right) \rho^q = 0, \quad (39)$$

onde mudamos o limite inferior da primeira soma à esquerda para $q = 1$ porque o termo com $q = 0$ se anula. Podemos agora mudar o índice de soma q para $\bar{q} = q - 1$ na primeira soma para ver que

$$\sum_{\bar{q}=0}^{k-1} (\bar{q}+1) A_{\bar{q}+1} \left(\frac{\bar{q}}{2} + \ell + 1 \right) \rho^{\bar{q}} + \sum_{q=0}^k A_q \left(1 - \kappa(\ell+1+q) \right) \rho^q = 0. \quad (40)$$

No lado esquerdo, cada termo com $\bar{q} = 0$ na primeira soma tem de ser anulado pelo termo com $q = 0$ na segunda. Cada termo com $\bar{q} = 1$ na primeira soma tem de ser anulado pelo termo com $q = 1$ na segunda. E assim por diante até os termos com $\bar{q} = k - 1$ e $q = k - 1$. O termo com $q = k$, entretanto, não tem par e tem de anular-se sozinho. Como A_k não pode ser zero, para o polinômio ter grau k , é necessário que o fator entre parênteses se anule. Assim,

$$\kappa = \frac{1}{\ell + 1 + k}. \quad (41)$$

Para $k = 0$, isto é, para $f(\rho) = A_0$, esse resultado equivale à Eq. (35). Substituindo esse resultado na Eq. (17), resulta que

$$E_{k\ell} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(\ell + 1 + k)^2} \text{Ha} \quad (k = 0, 1, \dots). \quad (42)$$

Uma vez que ℓ e k aparecem somados no lado direito, é conveniente definir o inteiro

$$n \equiv \ell + 1 + k, \quad (43)$$

Com isso, poderemos escrever as energias na forma

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \text{Ha} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (44)$$

Na Eq. (44), dado n , as autofunções com $(k = 0, \ell = n - 1)$, $(k = 1, \ell = n - 2)$, \dots , $(k = n - 1, \ell = 0)$ têm a mesma energia. Em outras palavras, as autofunções com $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ são degenerados. Assim somente $\ell = 0$ tem energia

$$E_1 = -\frac{1}{2} \text{Ha}, \quad (45)$$

enquanto $\ell = 0$ e $\ell = 1$ têm energia

$$E_2 = -\frac{1}{8} \text{Ha}, \quad (46)$$

e assim por diante. Em resumo, as energias permitidas se organizam como na Fig. 1.

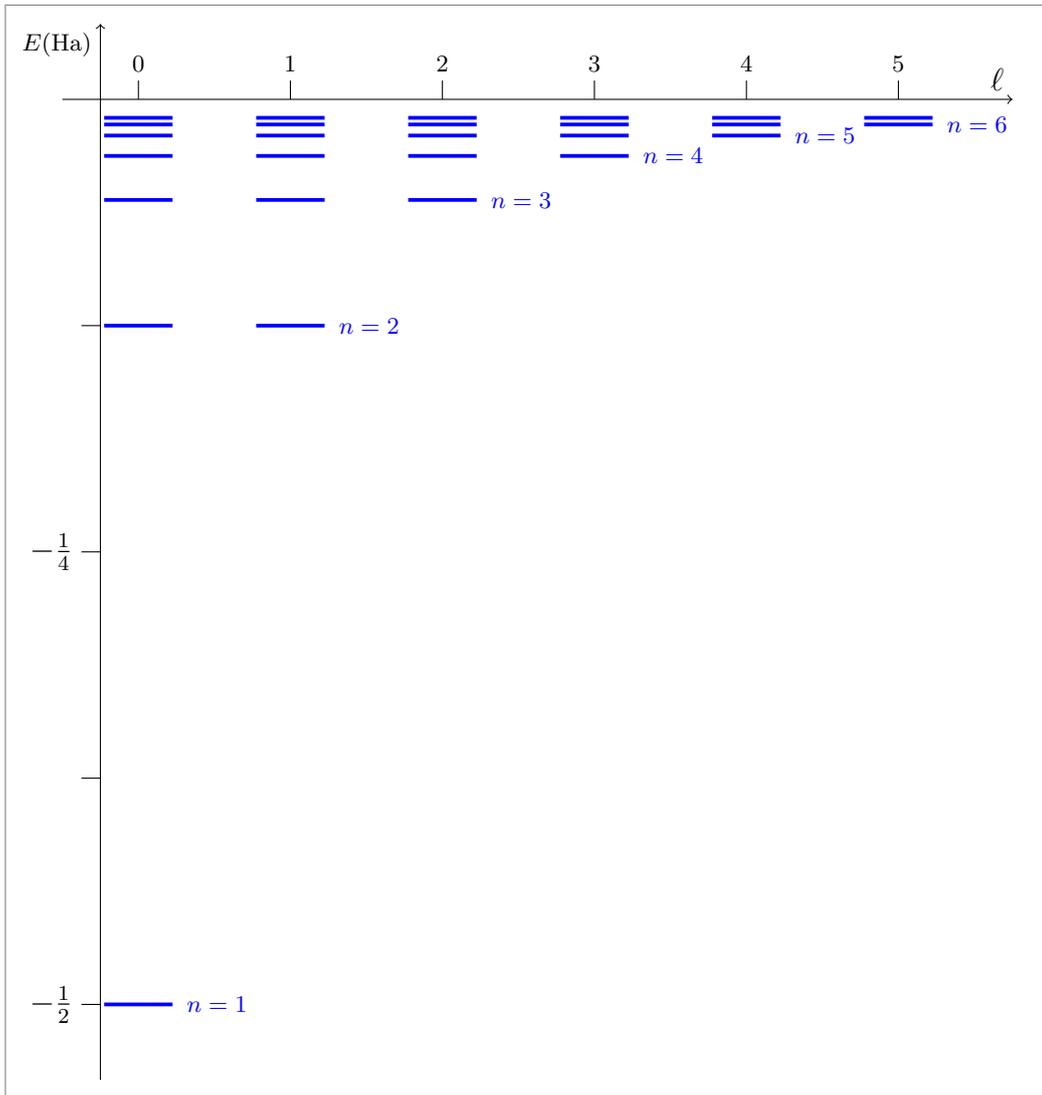


Figura 1 Autovalores negativos do Hamiltoniano do átomo de hidrogênio. Para cada l , o número m pode variar de $-\ell$ a ℓ .