

Átomos com 1 elétron

Caso em que $\ell = m = 0 \Rightarrow$ harmônicos esféricos Y_{00} :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER.$$

$R(r) \rightarrow 0$, quando $r \rightarrow \infty \Rightarrow R(r) = Ae^{-r/a}$

Substituindo na equação: $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E$

O que fornece um valor para o parâmetro: $a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 \mu}$

E os autovalores da energia: $E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2}$

A função de onda do estado fundamental, normalizada, é

escrita como: $\Psi_{100} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t/\hbar}$

Coincide com a expressão de Bohr para o estado fundamental do H.

Soluções para a equação radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} rR - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1)R = ER.$$

Vamos fazer mudanças de variáveis, introduzindo uma variável adimensional ρ e um autovalor adimensional η :

$$r = a\rho = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu} \rho \quad \text{e} \quad E = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0 \eta = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta. \text{ Ficando:}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu a^3 \rho} \frac{d^2}{d\rho^2} a\rho R - \frac{\hbar^2}{\mu a^2 \rho} R + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2 \rho^2} \ell(\ell+1)R = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta R,$$

$$\text{Que leva a: } \frac{d^2}{d\rho^2} \rho R + 2R - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho} R = \eta \rho R.$$

A solução deve tender a 0 no infinito e deve apresentar zeros.

Então:

$$R = e^{-\sqrt{\eta}\rho} \frac{F(\rho)}{\rho}$$

sendo que o polinômio F deve obedecer à seguinte equação:

$$F'' - 2\sqrt{\eta} F' + \left[\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] F = 0$$

com $\sqrt{\eta} = \frac{1}{n}$ sendo n a ordem do polinômio.

Assim, as autofunções são definidas por:

$$R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \frac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho} \quad \text{com} \quad \rho = \frac{r}{a}.$$

Alguns exemplos de autofunções radiais normalizadas:

$$n = 1 \qquad \ell = 0 \qquad R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\rho}$$

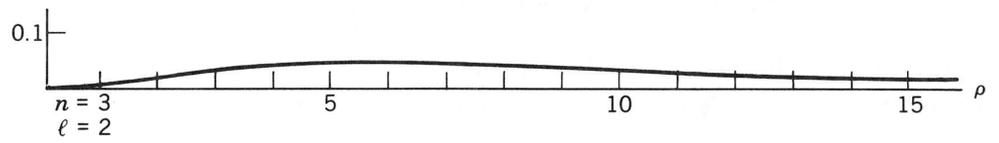
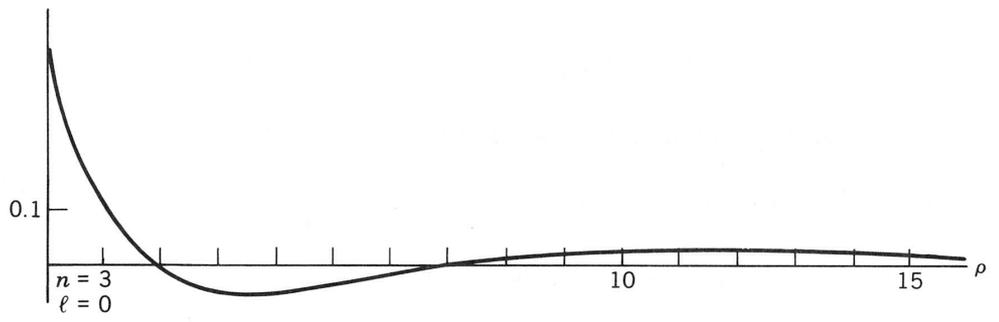
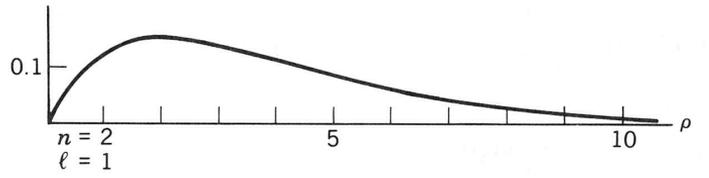
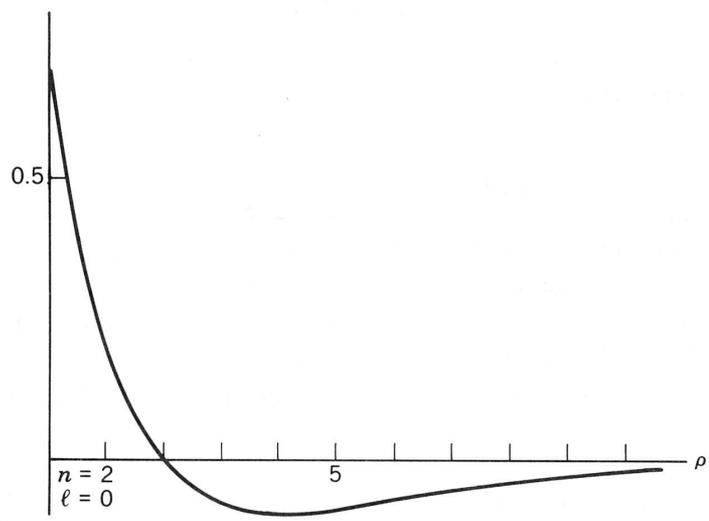
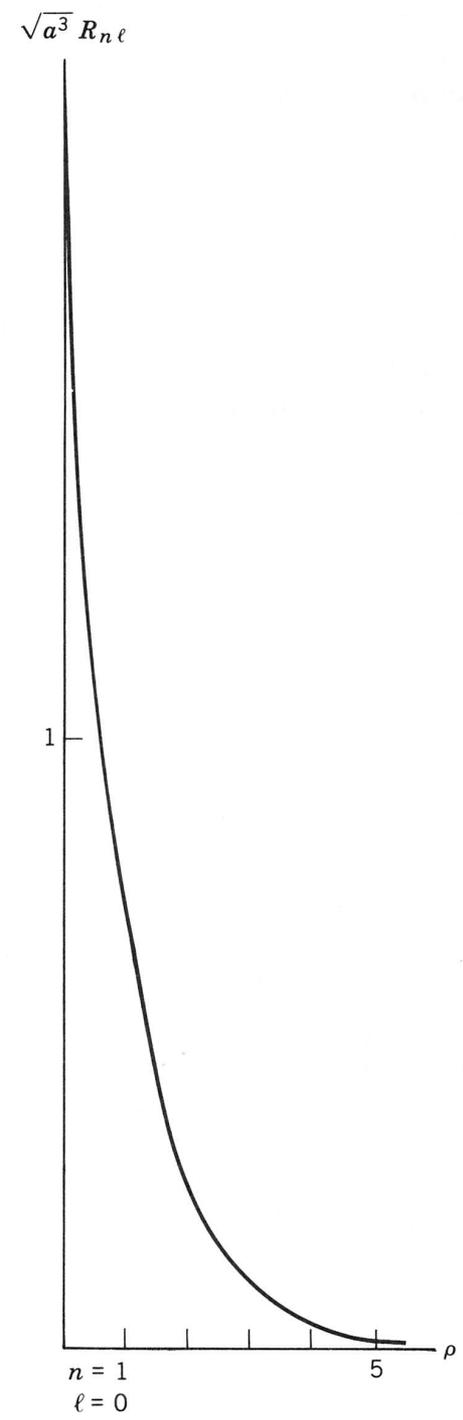
$$n = 2 \qquad \ell = 0 \qquad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$$

$$\ell = 1 \qquad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2}$$

$$n = 3 \qquad \ell = 0 \qquad R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a^3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2 \right) e^{-\rho/3}$$

$$\ell = 1 \qquad R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a^3}} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6} \right) e^{-\rho/3}$$

$$\ell = 2 \qquad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30a^3}} \rho^2 e^{-\rho/3}$$



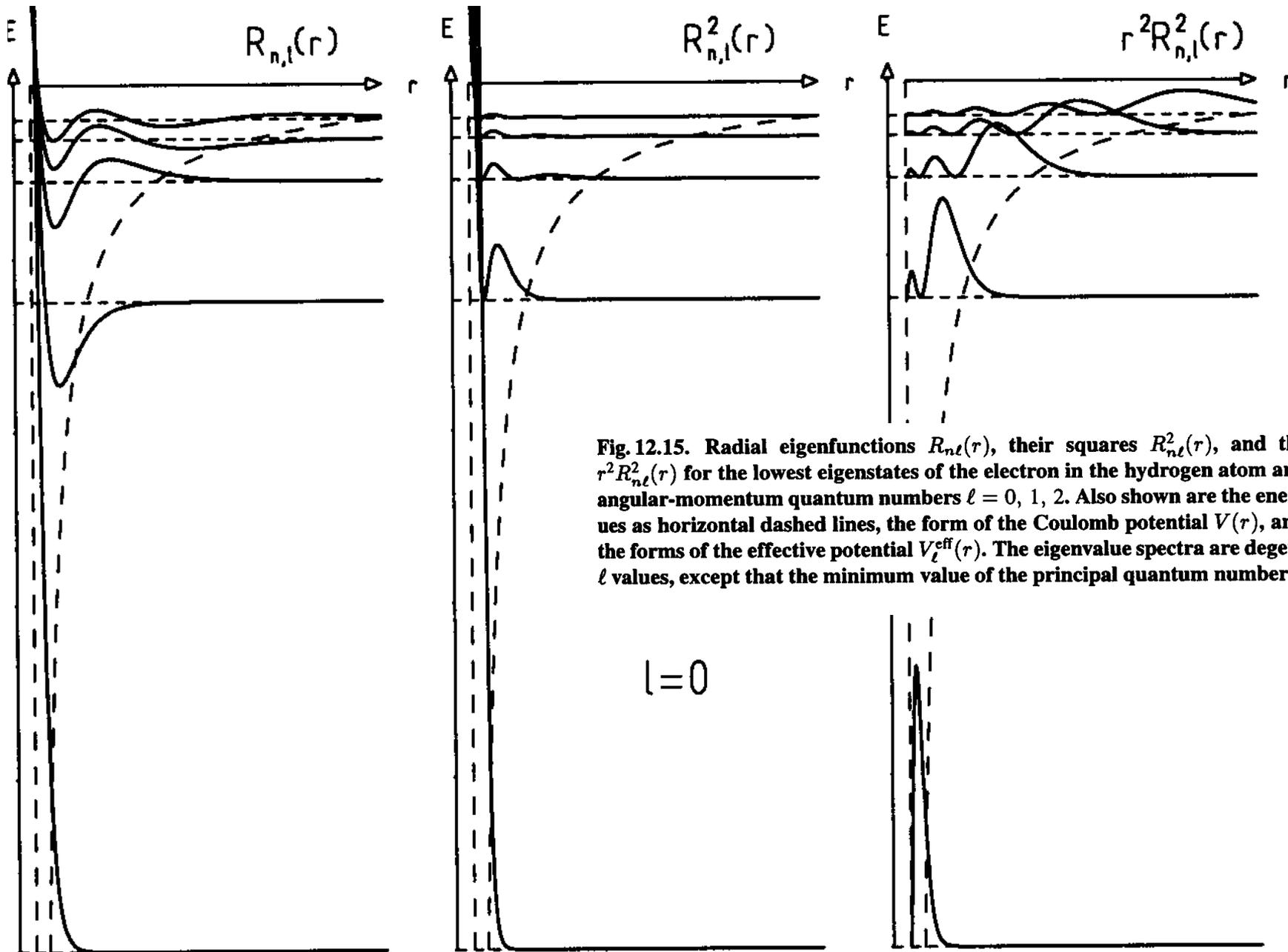
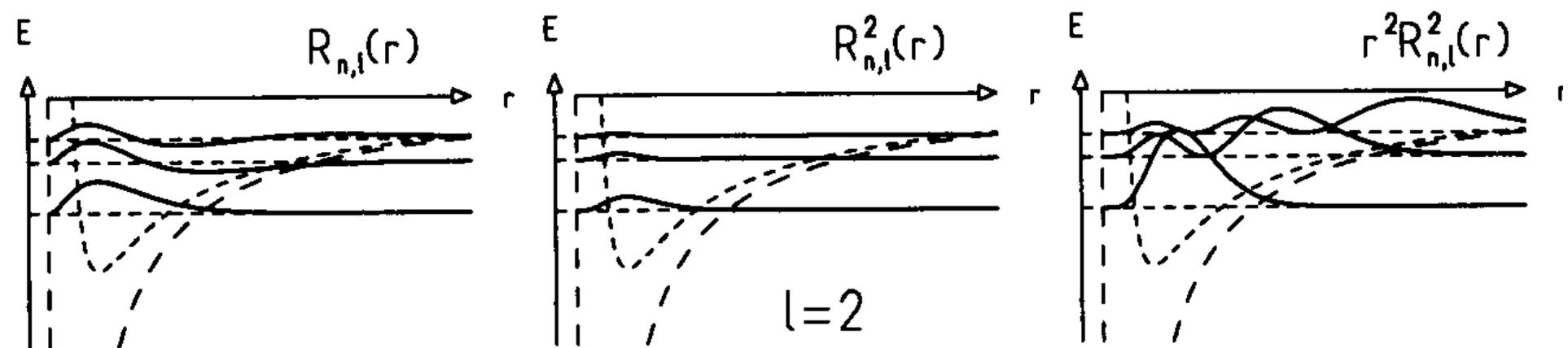
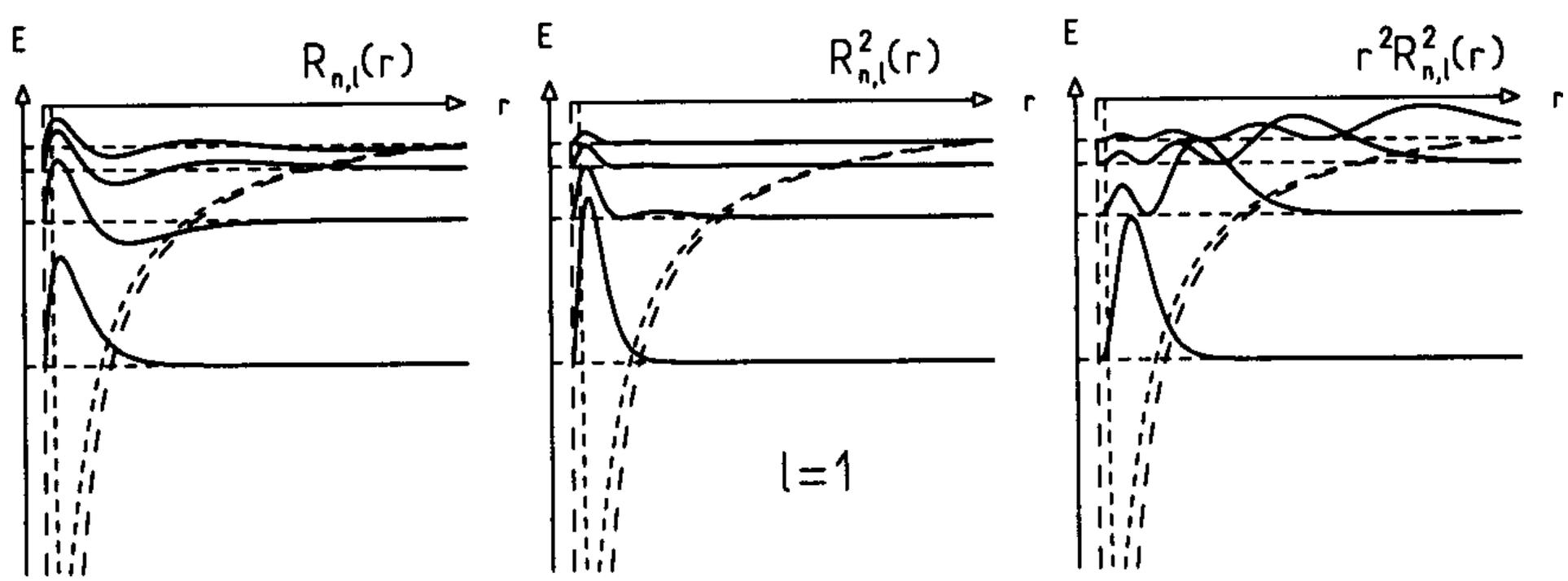


Fig. 12.15. Radial eigenfunctions $R_{n\ell}(r)$, their squares $R_{n\ell}^2(r)$, and the functions $r^2 R_{n\ell}^2(r)$ for the lowest eigenstates of the electron in the hydrogen atom and the lowest angular-momentum quantum numbers $\ell = 0, 1, 2$. Also shown are the energy eigenvalues as horizontal dashed lines, the form of the Coulomb potential $V(r)$, and, for $\ell \neq 0$, the forms of the effective potential $V_\ell^{eff}(r)$. The eigenvalue spectra are degenerate for all ℓ values, except that the minimum value of the principal quantum number is $n = \ell + 1$.

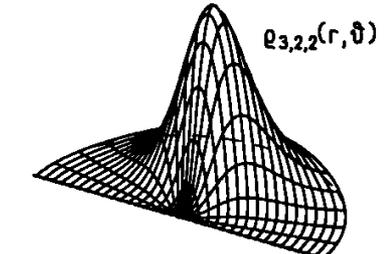
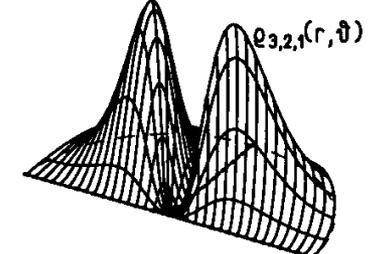
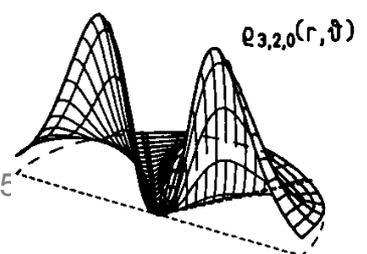
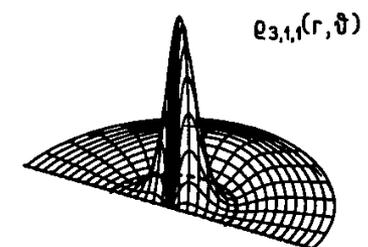
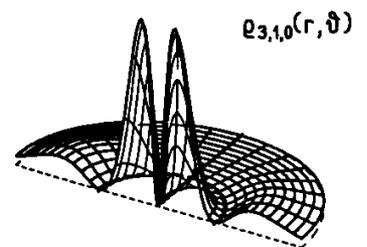
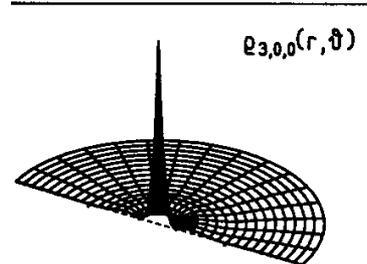
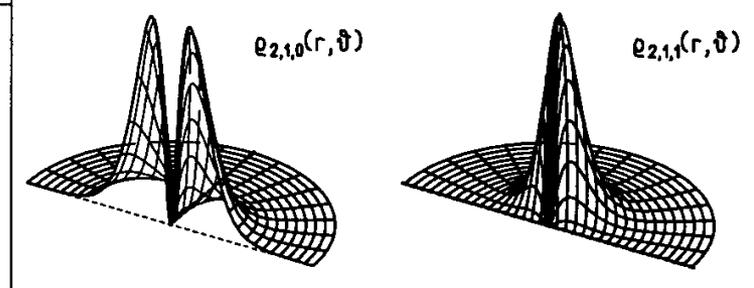
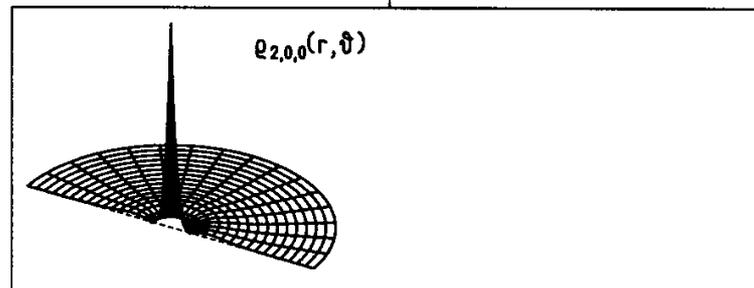
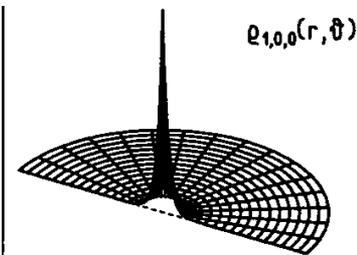
$\ell = 0$



Densidades de probabilidade

$$\rho_{nlm}(r, \vartheta) = |\varphi_{nlm}(r, \vartheta, \phi)|^2$$

Fig. 12.16. The absolute squares $\rho_{nlm}(r, \vartheta) = |\varphi_{nlm}(r, \vartheta, \phi)|^2$ of the full three-dimensional wave functions for the electron in the hydrogen atom. They are functions only of r and ϑ . All eigenstates having the same principal quantum number have the same energy eigenvalue E_n . The possible angular-momentum quantum numbers are $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$. The wave functions have $n - \ell - 1$ nodes in r and $\ell - |m|$ nodes in ϑ , indicated by dashed half-circles and rays, respectively. Each figure gives the probability density for observing the electron at any point in a half-plane containing the z axis. All pictures have the same scale in r and ϑ . They do, however, have different scale factors in ρ .

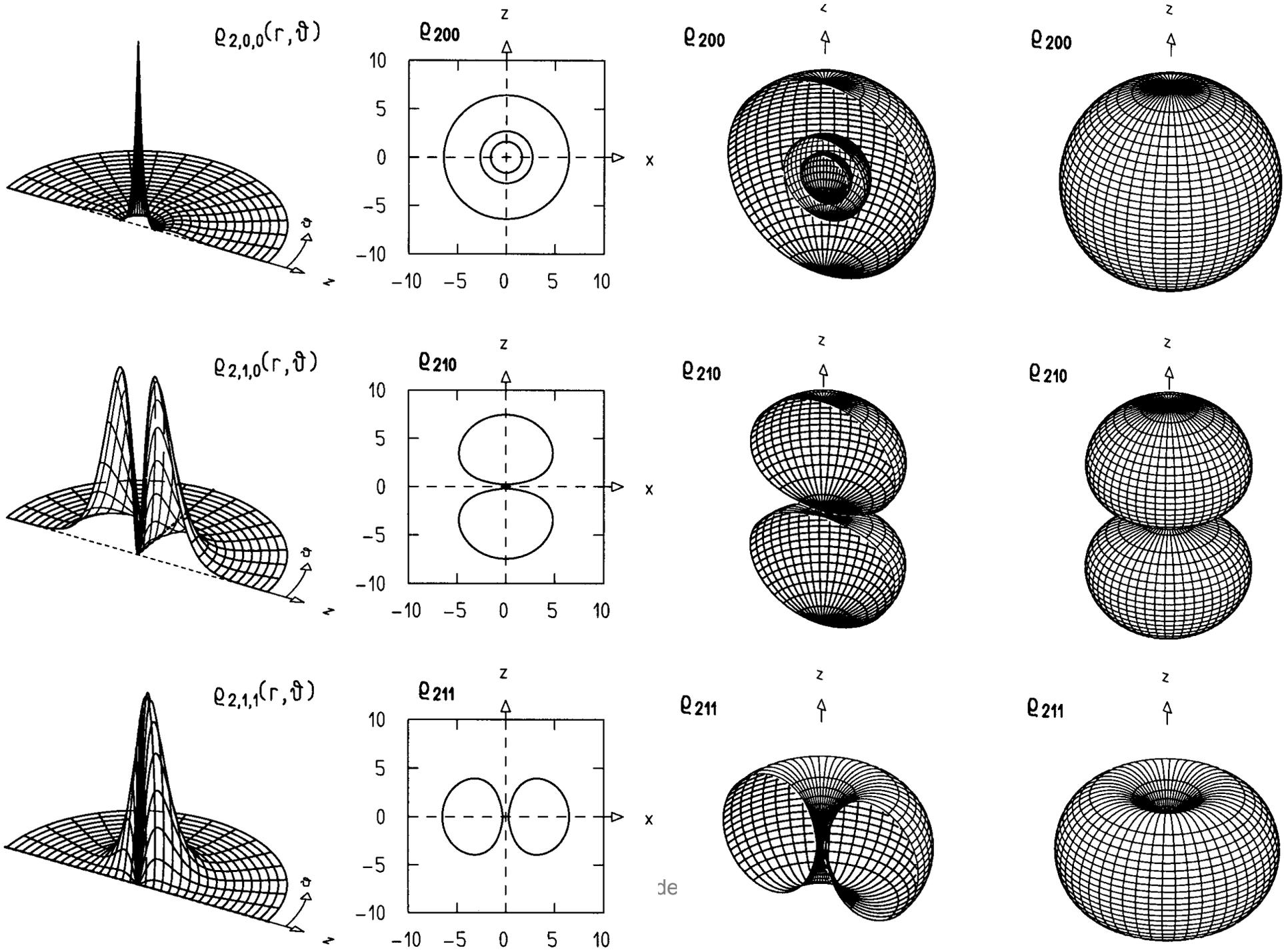


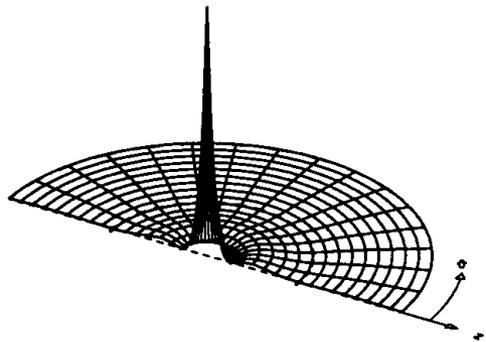
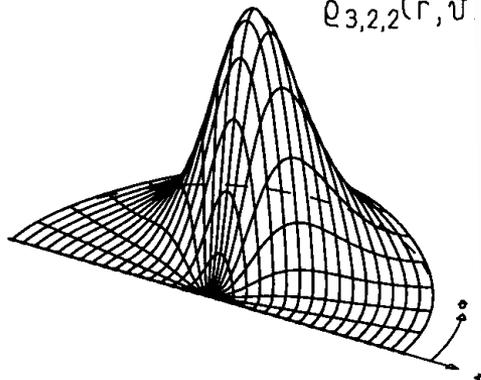
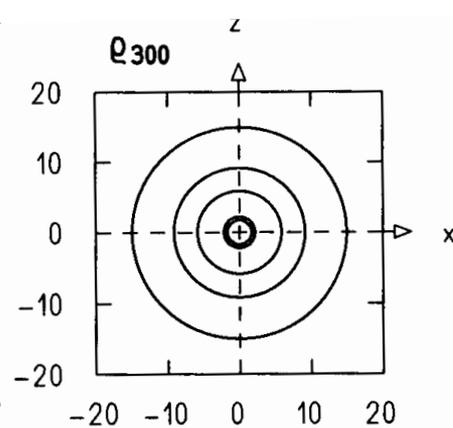
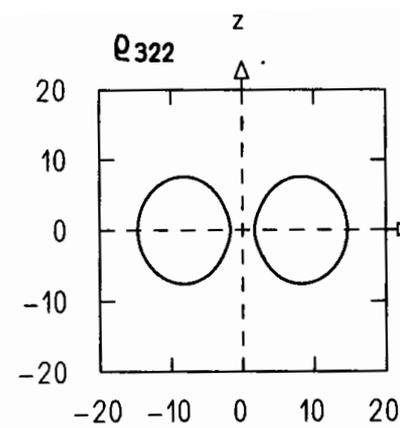
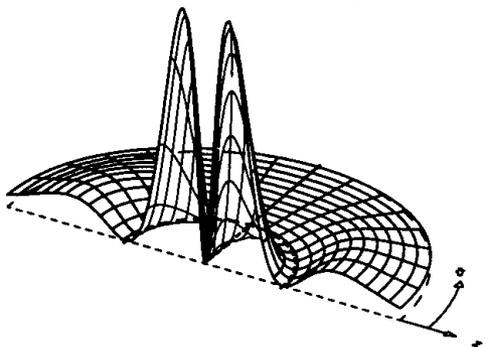
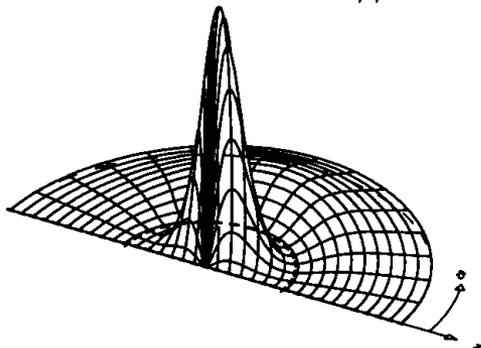
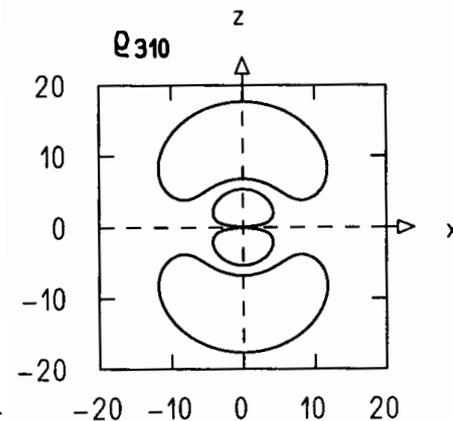
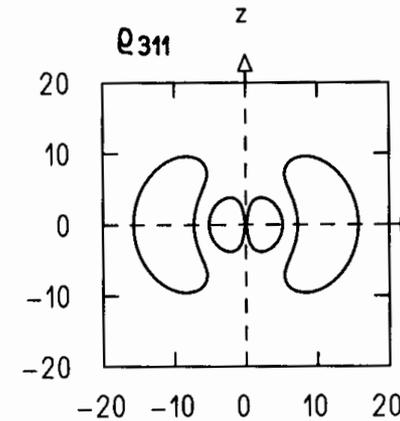
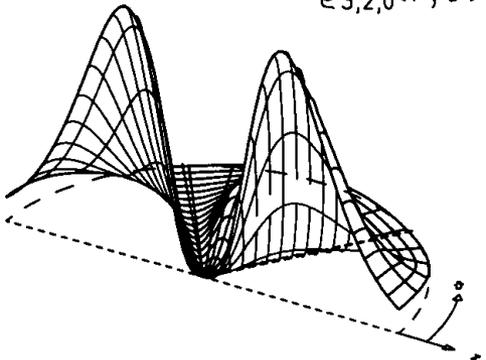
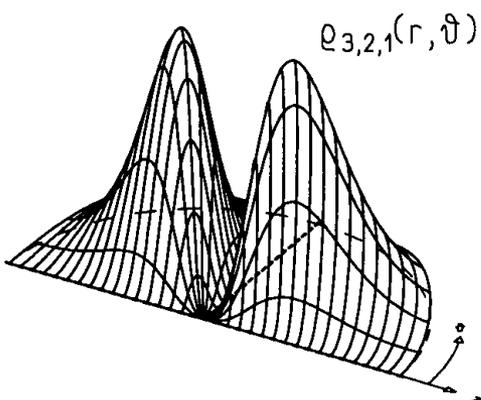
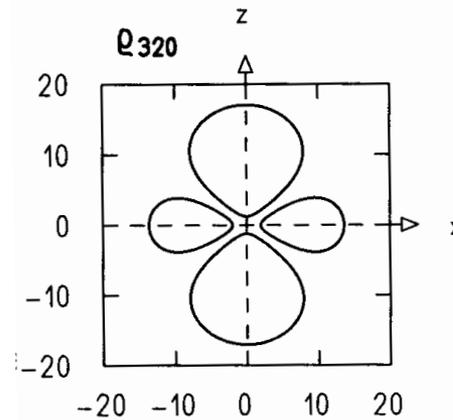
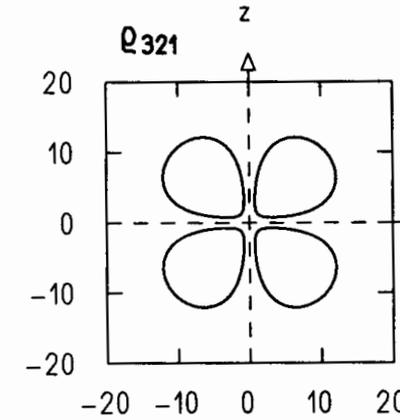
Figuras da próxima página:

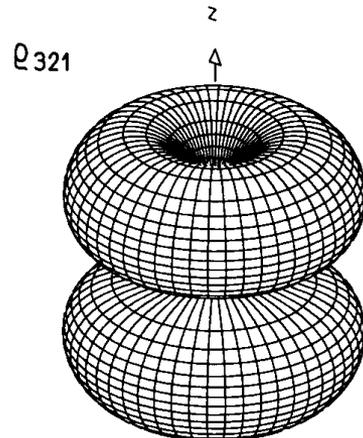
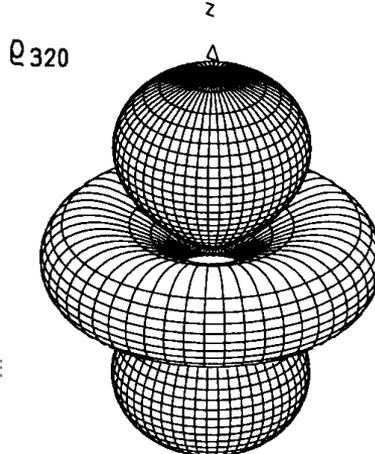
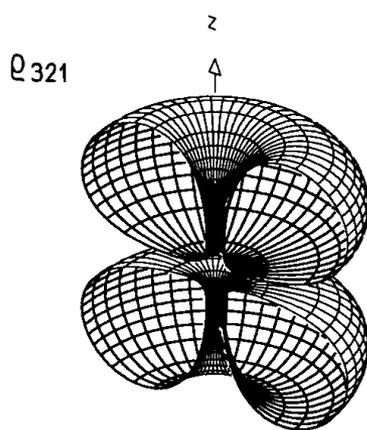
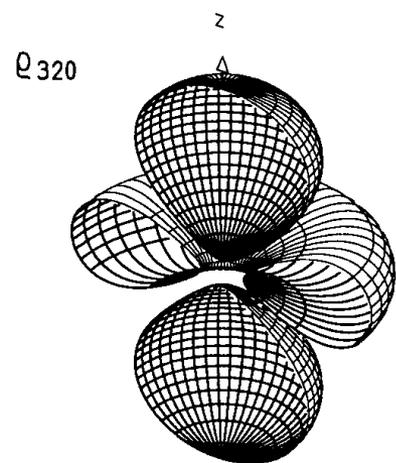
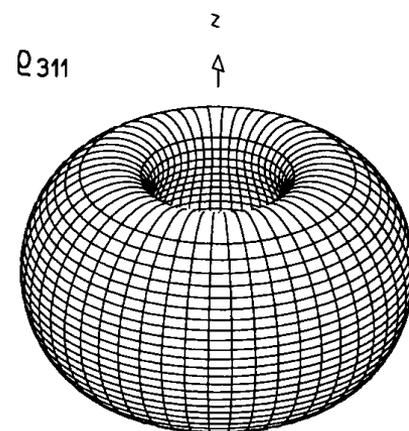
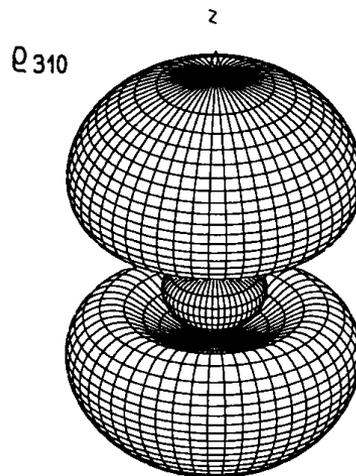
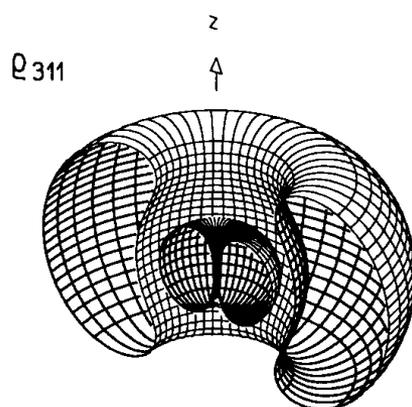
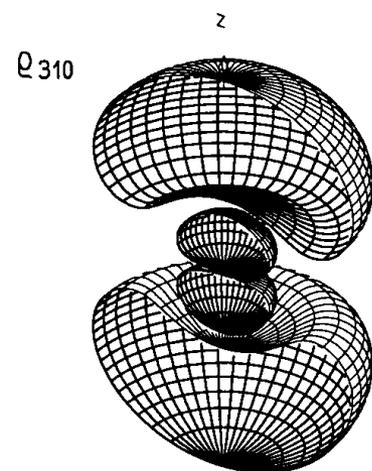
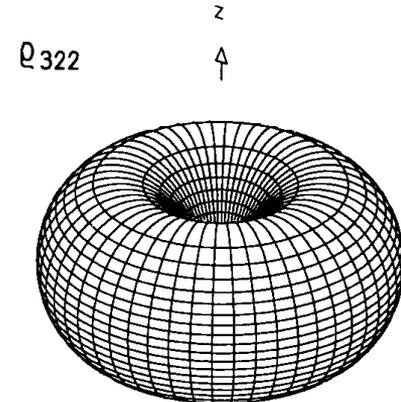
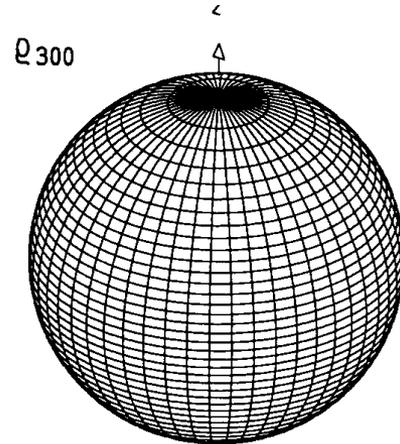
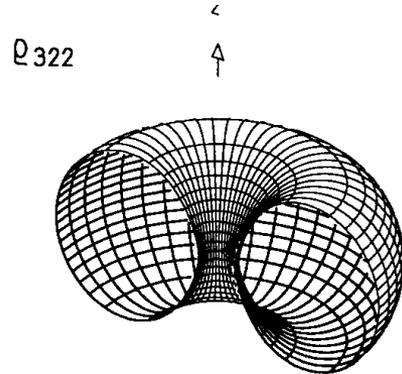
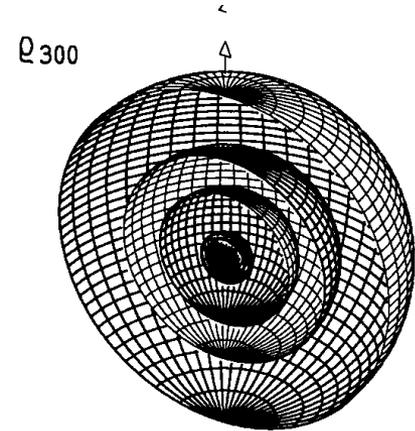
As figuras da esquerda mostram a densidade de probabilidade espacial, $\rho_{2\ell m}$ para o elétron do átomo de H, mostrada em um semiplano que contém o eixo z (coluna da extremidade esquerda). As escalas são diferentes nos 3 gráficos. As figuras de curvas de nível correspondem a $\rho_{2\ell m} = 0,02$ no plano xz . escala está em unidades do raio de Bohr.

As figuras da direita mostram superfícies de densidade de probabilidade constante, $\rho_{2\ell m} = 0,02$ no espaço (coluna direita) e no semi-espaço $z > 0$ (coluna da esquerda).

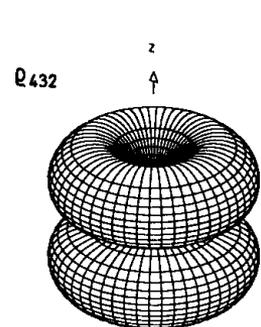
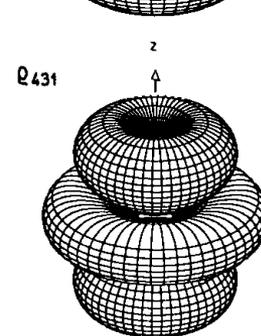
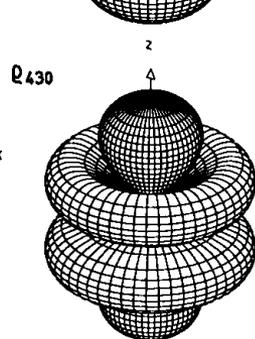
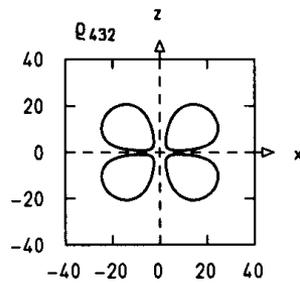
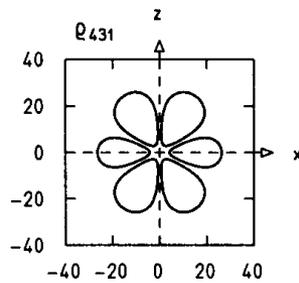
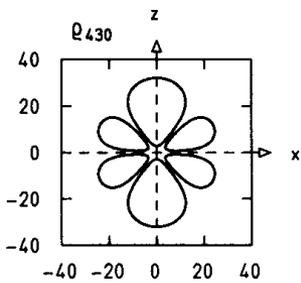
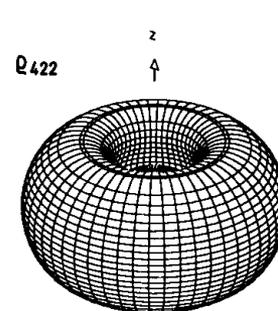
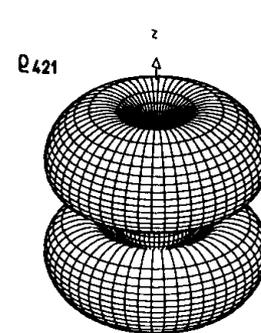
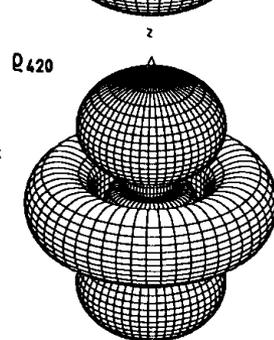
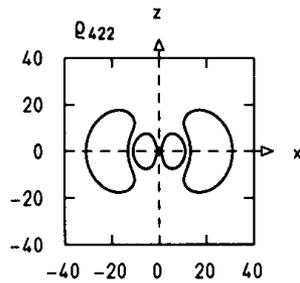
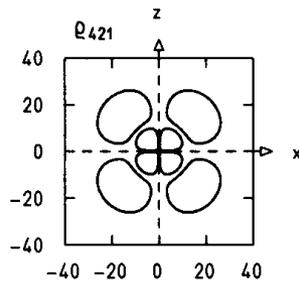
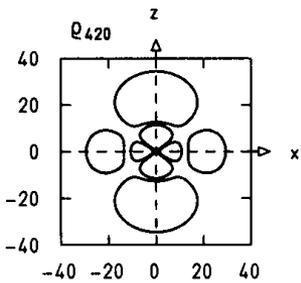
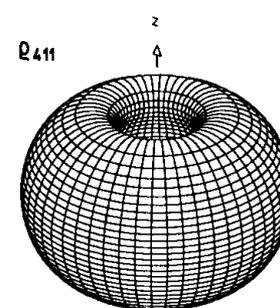
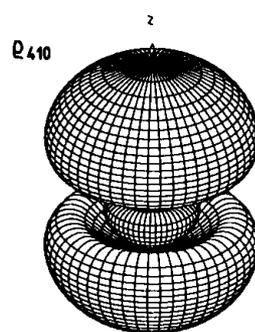
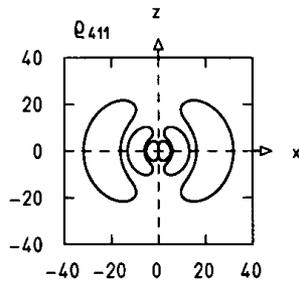
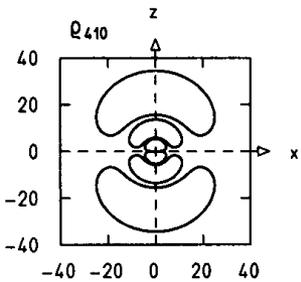
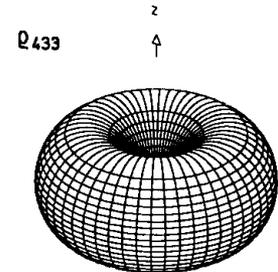
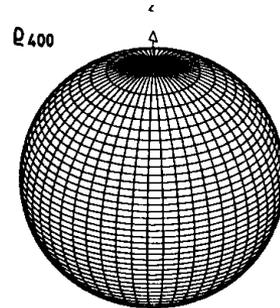
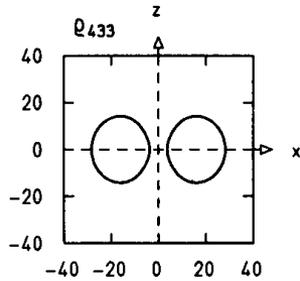
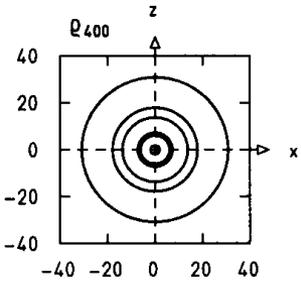
No caso das curvas de nível para $n = 3$: $\rho_{3\ell m} = 0,0002$; e para $n = 4$: $\rho_{4\ell m} = 0,00002$.



$\varrho_{3,0,0}(r, \vartheta)$  $\varrho_{3,2,2}(r, \vartheta)$  ϱ_{300}  ϱ_{322}  $\varrho_{3,1,0}(r, \vartheta)$  $\varrho_{3,1,1}(r, \vartheta)$  ϱ_{310}  ϱ_{311}  $\varrho_{3,2,0}(r, \vartheta)$  $\varrho_{3,2,1}(r, \vartheta)$  ϱ_{320}  ϱ_{321} 



Mode



Degenerescência

As autofunções do potencial coulombiano dependem de 3 números quânticos, os inteiros n, ℓ, m . O autovalor da energia não deveria depender de m , por conta da simetria rotacional, mas ele também não varia com ℓ , para um dado n .

Vamos examinar a parte radial da função de onda:

$$\Psi_{n\ell m} = e^{-\rho/n} \frac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho} Y_{\ell m}(\theta, \phi) e^{-iE_n t/\hbar} \quad \text{com } \rho = \frac{r}{a}.$$

A função $F_{n\ell}$ é um polinômio:

$$F(\rho) = A(\rho^{\ell+1} + a_{\ell+2}\rho^{\ell+2} + a_{\ell+3}\rho^{\ell+3} + \dots + a_n\rho^n) \quad \text{com } a_n \neq 0$$

Note que o coeficiente $a_{\ell+1} = 1$ e que a menor e a maior potência de ρ são, respectivamente, $\ell+1$ e n .

Dessa forma, vemos que ℓ tem influência sobre a energia, uma vez que, para um dado valor de ℓ : $n = \ell + 1, \ell + 2, \dots$

Degenerescência

Assim, os valores de ℓ com a mesma energia devem ser aqueles em que: $n \geq \ell + 1$, ou seja, $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

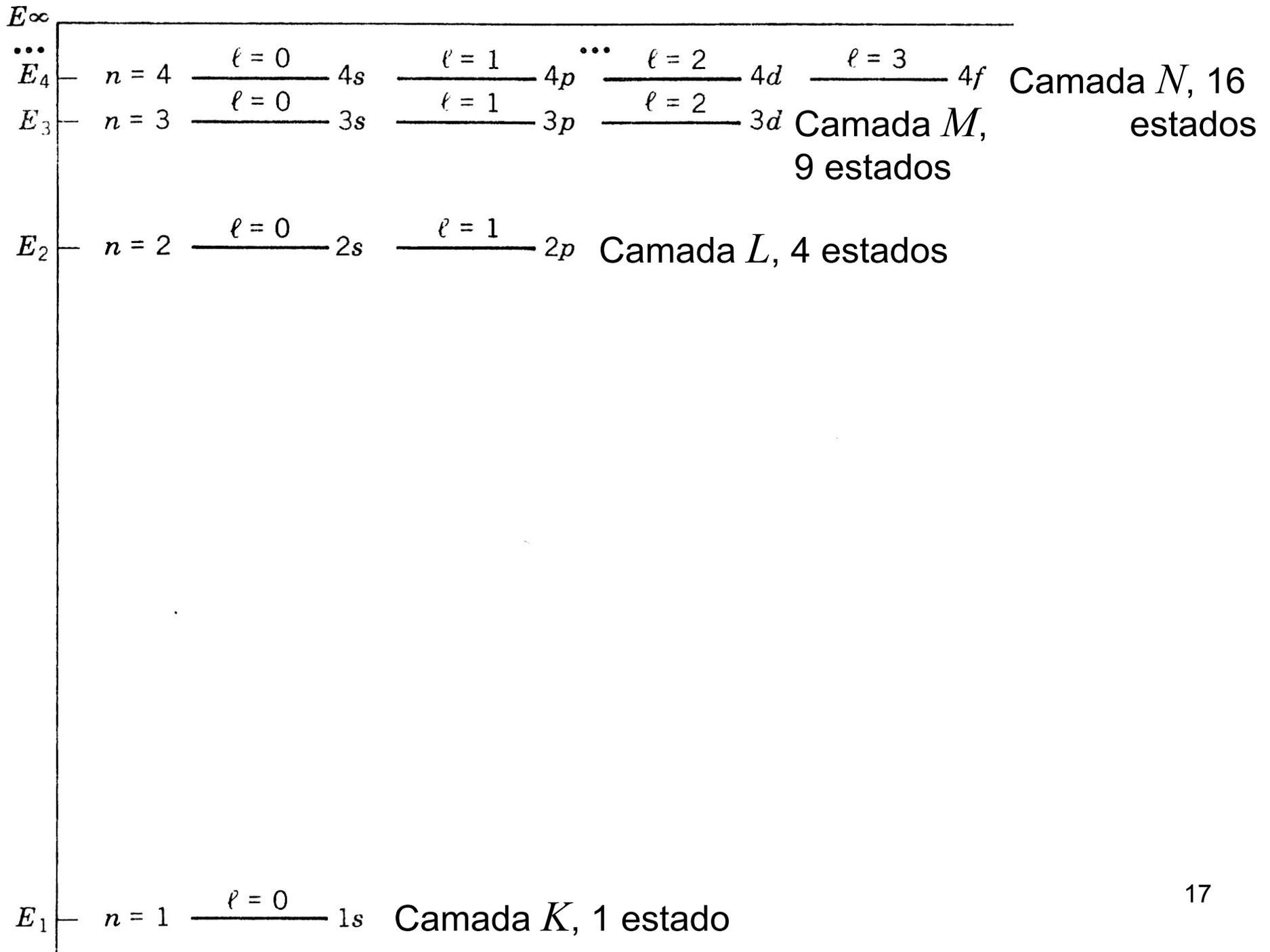
Além da degenerescência em ℓ , temos também a em m , que pode ter valores: $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$. Dessa forma, a degenerescência do nível n , será: $d_n = n^2$.

$n = 1$	$\ell = 0$	$m = 0$	$\Psi_{100} = R_{10}Y_{00}e^{-iE_1t/\hbar}$	1 estado
$n = 2$	$\ell = 0$	$m = 0$	$\Psi_{200} = R_{20}Y_{00}e^{-iE_2t/\hbar}$	4 estados
	$\ell = 1$	$m = 1, 0, -1$	$\Psi_{21m} = R_{21}Y_{1m}e^{-iE_2t/\hbar}$	
$n = 3$	$\ell = 0$	$m = 0$	$\Psi_{300} = R_{30}Y_{00}e^{-iE_3t/\hbar}$	9 estados
	$\ell = 1$	$m = 1, 0, -1$	$\Psi_{31m} = R_{31}Y_{1m}e^{-iE_3t/\hbar}$	
	$\ell = 2$	$m = 2, 1, 0, -1, -2$	$\Psi_{32m} = R_{32}Y_{2m}e^{-iE_3t/\hbar}$	

...

$n = 1$	$\ell = 0$	$m = 0$	$\Psi_{100} = R_{10}Y_{00}e^{-iE_1t/\hbar}$	1 estado
$n = 2$	$\ell = 0$	$m = 0$	$\Psi_{200} = R_{20}Y_{00}e^{-iE_2t/\hbar}$	4 estados
	$\ell = 1$	$m = 1, 0, -1$	$\Psi_{21m} = R_{21}Y_{1m}e^{-iE_2t/\hbar}$	
$n = 3$	$\ell = 0$	$m = 0$	$\Psi_{300} = R_{30}Y_{00}e^{-iE_3t/\hbar}$	9 estados
	$\ell = 1$	$m = 1, 0, -1$	$\Psi_{31m} = R_{31}Y_{1m}e^{-iE_3t/\hbar}$	
	$\ell = 2$	$m = 2, 1, 0, -1, -2$	$\Psi_{32m} = R_{32}Y_{2m}e^{-iE_3t/\hbar}$	
			...	

Ainda se usa a notação espectroscópica, em que diferentes valores de ℓ (0, 1, 2, 3, 4, ...) correspondem a diferentes *orbitais eletrônicos*, designados por s, p, d, f, g, h, \dots . Já os diferentes níveis de energia são chamados de *camadas*, designadas pelas letras: K, L, M, N, \dots , correspondendo aos valores de $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. O diagrama de níveis fica, então:



Distribuições de probabilidade

A probabilidade de encontrar o elétron, em relação ao núcleo, num elemento de volume, é dada por:

$$|\Psi_{n\ell m}|^2 d\tau = \left[(R_{n\ell})^2 r^2 dr \right] \left[|Y_{\ell m}|^2 d\Omega \right]$$

Integrando sobre o ângulo sólido, obtemos a probabilidade de encontrar o elétron a uma distância do núcleo entre r e $r + dr$:

$$P_{n\ell}(r) = r^2 (R_{n\ell})^2$$

As funções radiais normalizadas, em função de $\rho = r/a$, são:

$$n = 1 \qquad \ell = 0 \qquad R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\rho}$$

$$n = 2 \qquad \ell = 0 \qquad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$$

$$\ell = 1 \qquad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2}$$

Distribuições de probabilidade

$$\begin{array}{lll} n = 3 & \ell = 0 & R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^3} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2 \right) e^{-\rho/3} \\ & \ell = 1 & R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^3} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6} \right) e^{-\rho/3} \\ & \ell = 2 & R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a^3} \rho^2 e^{-\rho/3} \end{array}$$

...

A distância média entre o elétron e o núcleo é dada pelo valor esperado de r : $\langle r \rangle = \int \Psi_{n\ell m}^* r \Psi_{n\ell m} d\tau = \int_0^\infty r^3 (R_{n\ell})^2 dr = \int_0^\infty r P_{n\ell}(r) dr$

Essas contas podem ser feitas para vários valores de n e ℓ e podemos resumir alguns resultados:

$$\langle r \rangle = an^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\},$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{a^2 n^3 (2\ell + 1)},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell (\ell + 1) (2\ell + 1)}.$$

Nota-se que o valor esperado de r , para $n = 1$ e $\ell = 0$, é: $\langle r_{10} \rangle = \frac{3}{2}a$

Podemos também usar o valor esperado de $1/r$, para avaliar o valor esperado da energia potencial:

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 an^2}$$

Resultados para o caso do estado fundamental.

A densidade de probabilidade é dada por:

$$P_{10} = 4\pi r^2 |\Psi_{100}|^2 = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}$$

Derivando, temos: $\frac{dP_{10}}{dr} = \frac{4}{a^3} \left(2r - \frac{2}{a} r^2 \right) e^{-2r/a} = \frac{8}{a^3} r \left(1 - \frac{r}{a} \right) e^{-2r/a}$,

O que mostra que o máximo de P_{10} (valor mais provável) localiza-se em $r = a$.

O valor esperado de r não coincide com seu valor mais provável:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r P_{10} dr = \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3} 3! \left(\frac{a}{2} \right)^4 = \frac{3}{2} a$$

Podemos também investigar a relação entre a energia e o potencial:

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n^2} \frac{\mu}{m_e} Z \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = -Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}$$

Resultados para o caso do estado fundamental.

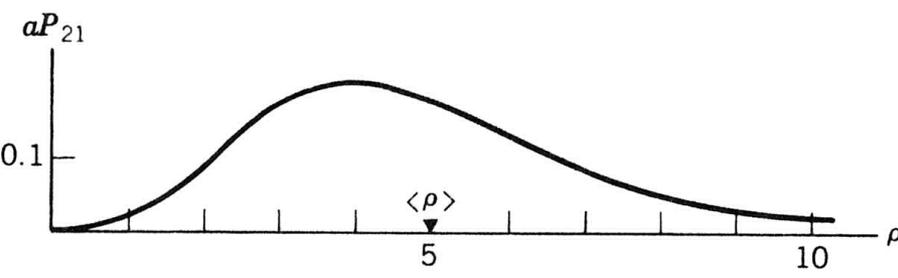
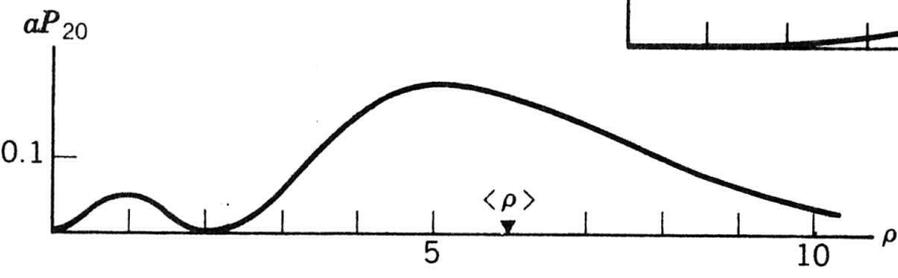
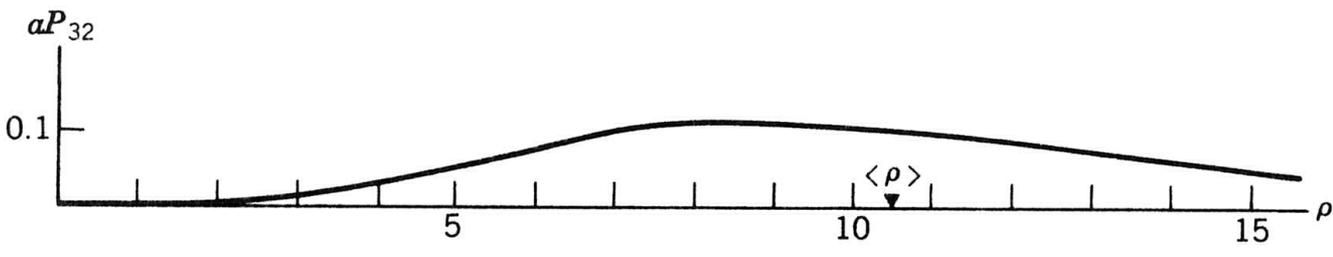
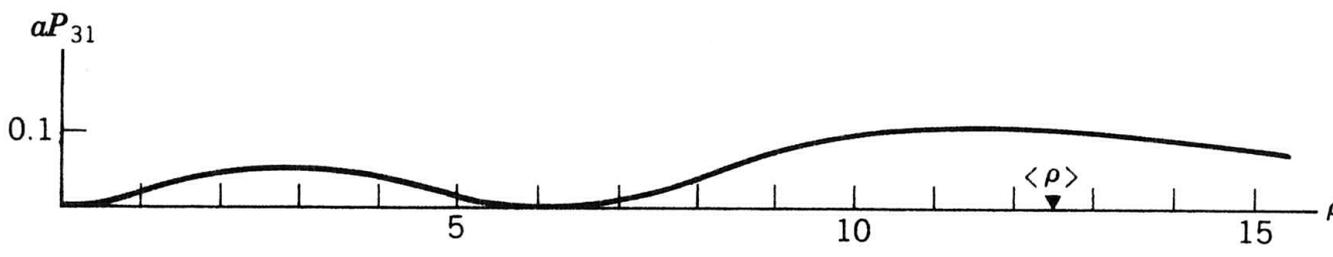
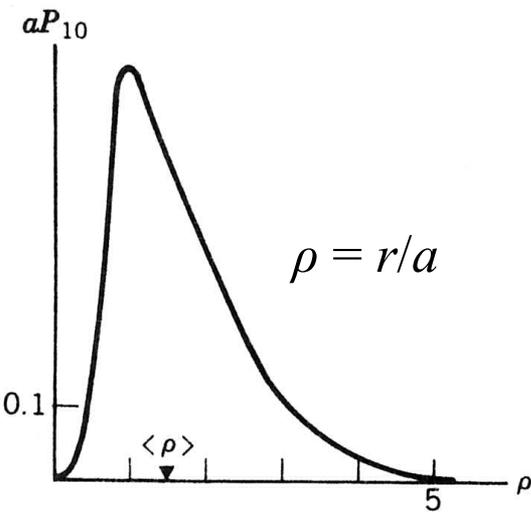
O valor esperado de E é o próprio valor E_n , dado por:

$$\langle E \rangle = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} E_0 = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}.$$

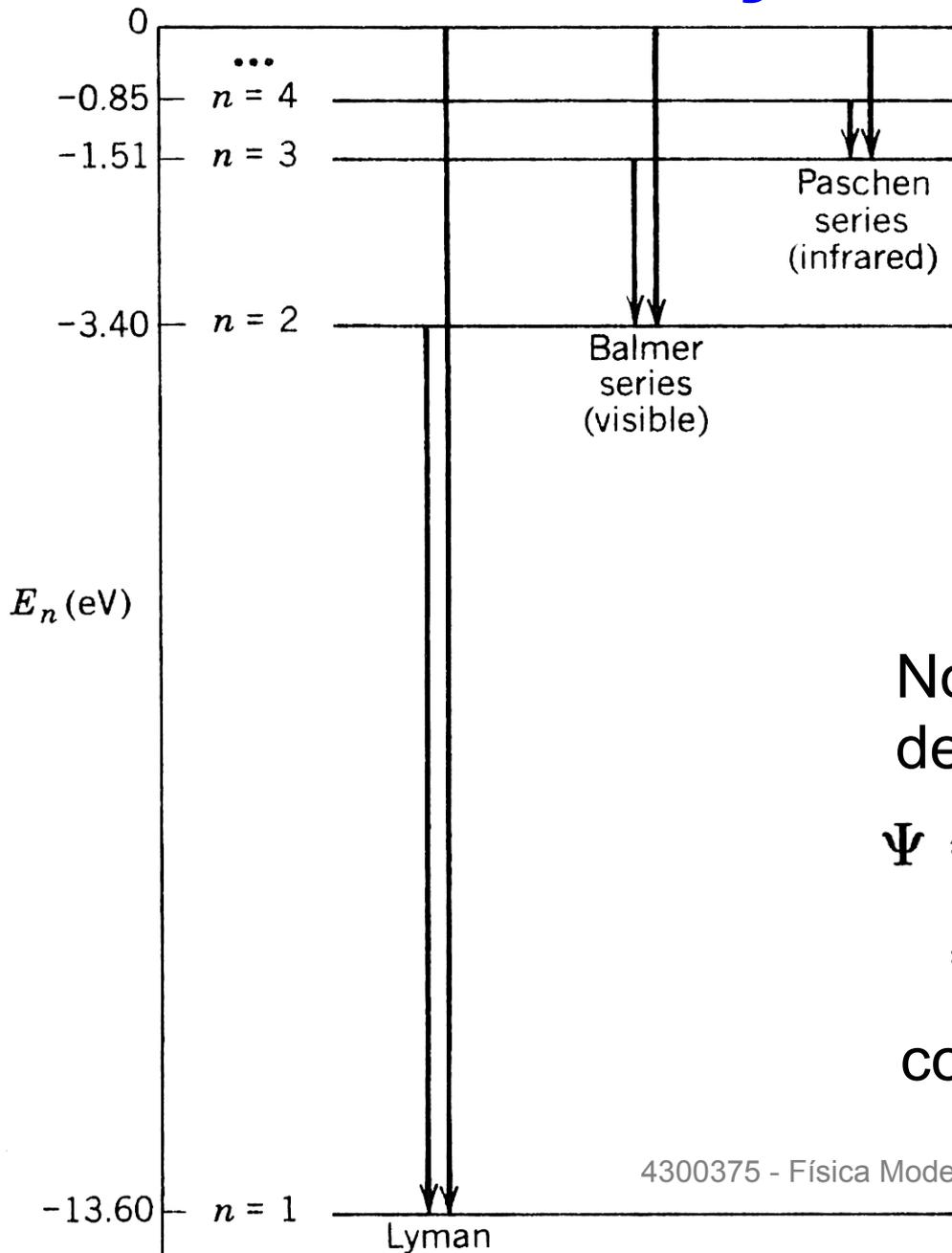
Ou seja: $\langle V \rangle = 2\langle E \rangle$

Portanto, o valor esperado da energia cinética fica:

$$\langle K \rangle = \langle E \rangle - \langle V \rangle = -\langle E \rangle = \frac{Z^2}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}$$



Transições radiativas



No caso do H, a superposição de estados leva a:

$$\Psi = c\Psi_{n\ell m} + c'\Psi_{n'\ell'm'}$$

$$= c\psi_{n\ell m}e^{-iE_n t/\hbar} + c'\psi_{n'\ell'm'}e^{-iE_{n'} t/\hbar}$$

com $E_n > E_{n'}$

Essa função de onda representa um átomo em transição entre os estados com energias E_n e $E_{n'}$. A transição é causada pela interação do átomo com o campo eletromagnético. O efeito da perturbação depende do tempo e, assim, as probabilidades $|c|^2$ e $|c'|^2$ também variam no tempo.

A densidade de probabilidade oscila no tempo com frequência:

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h}$$

O momento de dipolo elétrico do átomo é dado por $-e\langle \mathbf{r} \rangle$ onde \mathbf{r} representa o vetor posição do elétron com relação ao núcleo. Então podemos escrever:

$$\begin{aligned} -e\langle \mathbf{r} \rangle &= -e \int \Psi^* \mathbf{r} \Psi d\tau \\ &= -e \int \mathbf{r} \left\{ |c\psi_{n\ell m}|^2 + c^*c' \psi_{n\ell m}^* \psi_{n'\ell'm'} e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. + c'^*c \psi_{n'\ell'm'}^* \psi_{n\ell m} e^{-i\omega t} + |c'\psi_{n'\ell'm'}|^2 \right\} d\tau \end{aligned}$$

O coeficiente do termo $e^{-i\omega t}$ representa a amplitude do dipolo oscilante. O quadrado do seu módulo representa a probabilidade de transição entre os estados inicial e final, representados respectivamente por $(n \ell m)$ e $(n' \ell' m')$.

Essa amplitude contém o fator: $\int \psi_{n'\ell'm'}^* \mathbf{r} \psi_{n\ell m} d\tau$

que é chamado de amplitude de transição de dipolo, para a transição $(n \ell m) \rightarrow (n' \ell' m')$.

Esse termo é importante, pois carrega a informação quântica essencial sobre os 2 estados envolvidos na transição.

É interessante lembrar que o vetor \mathbf{r} tem componentes cartesianas das por: $r \sin \theta \cos \phi$, $r \sin \theta \sin \phi$, e $r \cos \theta$

Lembrando da forma das autofunções:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

podemos escrever as componentes da amplitude de transição como:

$$\int_0^\infty R_{n'\ell'} r R_{n\ell} r^2 dr \cdot \begin{cases} \int Y_{\ell'm'}^* \sin \theta \cos \phi Y_{\ell m} d\Omega \\ \int Y_{\ell'm'}^* \sin \theta \sin \phi Y_{\ell m} d\Omega \\ \int Y_{\ell'm'}^* \cos \theta Y_{\ell m} d\Omega. \end{cases}$$

Apenas as partes angulares são diferentes entre as componentes. Portanto as regras de transição para os processos radiativos vêm das propriedades dessas integrais, pois as integrais em θ e ϕ são diferentes de 0 apenas quando os números quânticos $(\ell m) \rightarrow (\ell' m')$ obedecem a certas relações.

A dependência em ϕ é mais fácil de perceber, pois:

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\phi}$$

Mudando $\cos \phi$ e $\sin \phi$ para notação complexa, as componentes x , y e z da amplitude de transição contém as seguintes integrais:

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} e^{im\phi} d\phi, \quad \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} e^{im\phi} d\phi, \quad \text{e} \quad \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{im\phi} d\phi.$$

Que resultam em:

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{\pm i\phi} e^{im\phi} d\phi = 0 \text{ a menos que } m - m' \pm 1 = 0$$

$$\text{e} \quad \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{im\phi} d\phi = 0 \text{ a menos que } m - m' = 0.$$

O primeiro resultado impõe restrições a m e m' para as componentes x e y da amplitude de dipolo, enquanto que a segunda diz respeito à componente z .

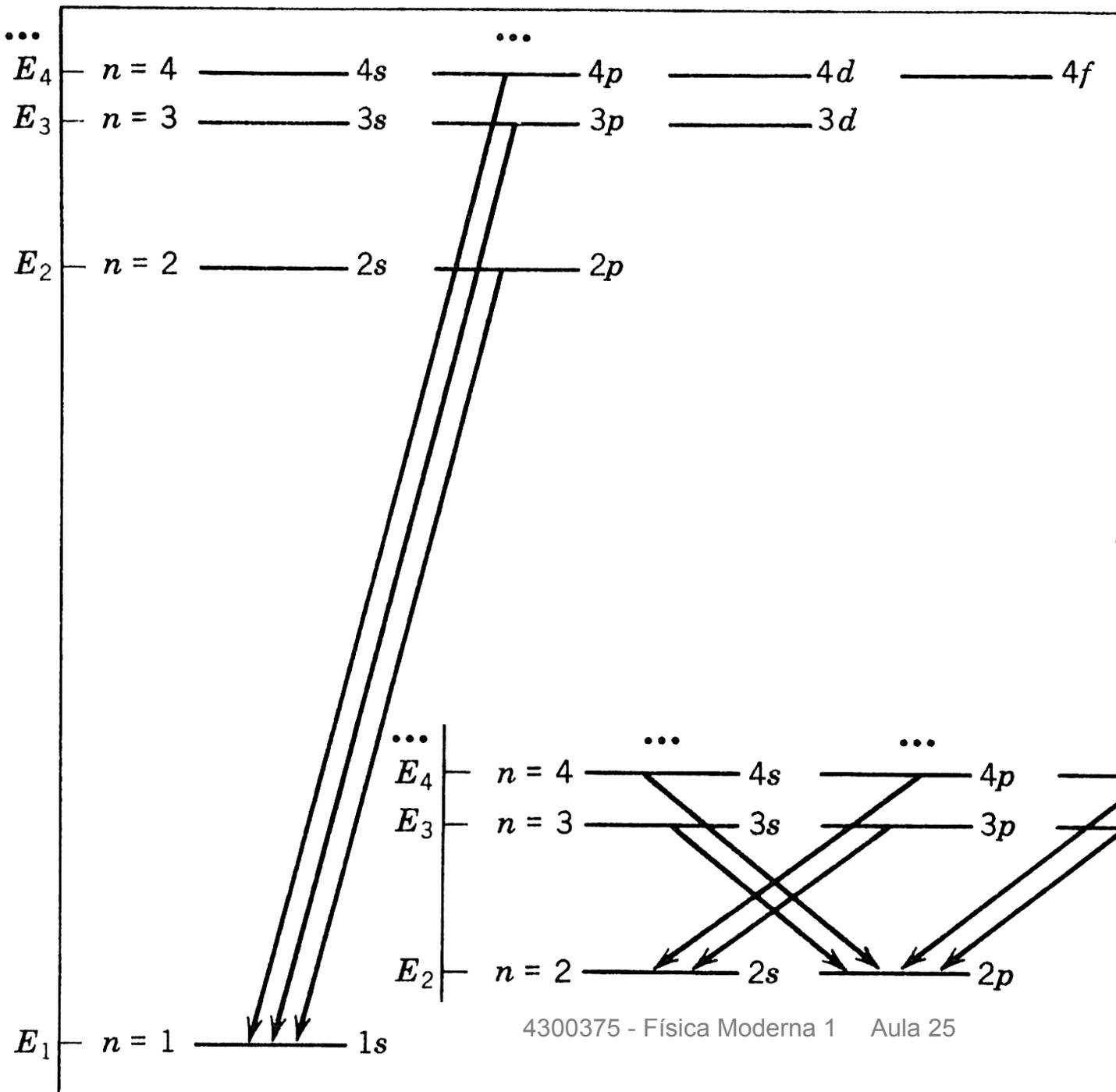
Essas restrições podem ser resumidas em: $\Delta m = 0$ ou ± 1

As integrais em θ não são tão simples e as 3 componentes da amplitude de transição contém as seguintes integrais:

$$\int_0^\pi \Theta_{\ell'm'} \sin \theta \Theta_{\ell m} \sin \theta d\theta \quad \text{e} \quad \int_0^\pi \Theta_{\ell'm'} \cos \theta \Theta_{\ell m} \sin \theta d\theta.$$

A solução, para quaisquer (ℓm) e $(\ell' m')$ envolve as relações de recorrência e as propriedades de ortogonalidade dos polinômios de Legendre. O que nos interessa é que o resultado se anula a não ser que ℓ e ℓ' difiram de 1 unidade (valendo ainda as restrições para m e m'). Ou seja: $\Delta\ell = \pm 1$

Assim, a figura sobre as transições no H deve ficar:



$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta m = 0 \text{ ou } \pm 1$$