



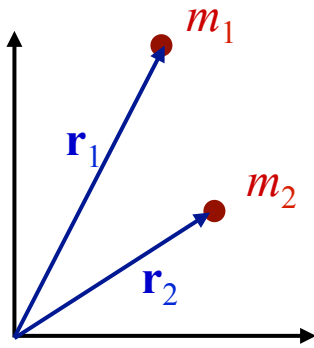
4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

**Átomos Hidrogenóides  
e  
Efeito Stark (Teoria de Perturbação)**

# Átomos Hidrogenóides (elétron + núcleo com carga $Z^*$ )

\*H, He<sup>+</sup>,  
Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, ...



$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{\text{CM}} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}$$

$$\mathbf{r}_{\text{CM}} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{\text{CM}} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}$$

$$H = \frac{P_{\text{CM}}^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r)$$

Em átomos hidrogenóides, podemos identificar a partícula 1 com o núcleo e a 2 com o elétron. Para  $Z=1$  (átomo de hidrogênio),  $m_p = 1836m_e$ , de modo que:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = m_e \frac{m_p}{m_e + m_p} = 0,9995m_e \simeq m_e$$

$$\mathbf{r}_{\text{CM}} = \frac{m_p}{m_p + m_e} \mathbf{r}_p + \frac{m_e}{m_p + m_e} \mathbf{r}_e = 0,9995\mathbf{r}_p + 0,0005\mathbf{r}_e \simeq \mathbf{r}_p$$

Hamiltoniana separável:  $H = \frac{P_{\text{CM}}^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \equiv H_{\text{CM}} + H_{\text{rel}}$

Solução geral:  $\Psi(\mathbf{R}_{\text{CM}}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}_{\text{CM}}) \psi(\mathbf{r})$

Partícula relativa ( $\approx$  elétron):  $H_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(r)$

Energia Cinética e Momento Angular:  $\nabla_{\mathbf{r}}^2(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \frac{L^2(\theta, \phi)}{\hbar^2}$

$$H_{\text{rel}} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

$$\frac{p_r^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$$

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Da Hamiltoniana acima e das regras de comutação de Momento angular:

$$[L^2, L_z] = 0$$

$$[H, L^2] = [H, L_z] = 0$$

Sendo  $L^2$  e  $L_z$  constantes do movimento, buscamos estados do tipo:  $|k, l, m\rangle$

$$\langle \mathbf{r} | k, l, m \rangle = R_{kl}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$L^2 |k, l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |k, l, m\rangle$$

$$L_z |k, l, m\rangle = \hbar m |k, l, m\rangle$$

$$H |k, l, m\rangle = E_{kl} |k, l, m\rangle$$

A solução é discutida em qualquer texto básico de Mecânica Quântica. Em geral, obtém-se uma solução em série (finita) mediante a imposição da condição de contorno de estado ligado,  $R_{kl}(\infty) = 0$ .

Algumas definições úteis:  $e^2 = \frac{q_{\text{ele}}^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{raio de Bohr})$$

$$E_I = \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \quad (\text{energia de ionização do estado fundamental})$$

1) Autovalores de energia:  $E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2} \quad k = 1, 2, 3, \dots$

2) É usual introduzir o número quântico principal,  $n = (k+l)$

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, \dots, (n-1) \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{As condições } k \geq 1 \text{ e} \\ l \geq 0 \text{ levam a:} \\ l \leq (n-1) \end{array}$$

3) Autofunções radiais, obtidas dos Polinômios de Laguerre ( $L_m^n$ ):

$$R_{nl}(r) = - \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

4) Degenerescência:

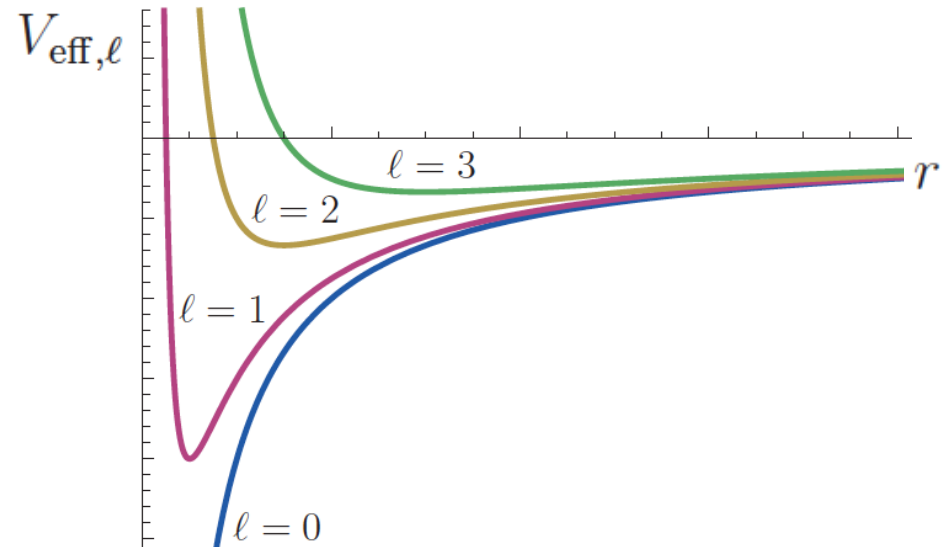
$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = \frac{n}{2} [1 + (2n-1)] = n^2$$

5) Potencial radial efetivo: como no caso clássico, o momento angular (parte angular da energia cinética) original um termo semelhante a uma barreira de energia potencial (*Barreira Centrífuga*)

$$V_{\text{efe}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

“Potencial” Centrífugo  
(repulsivo)

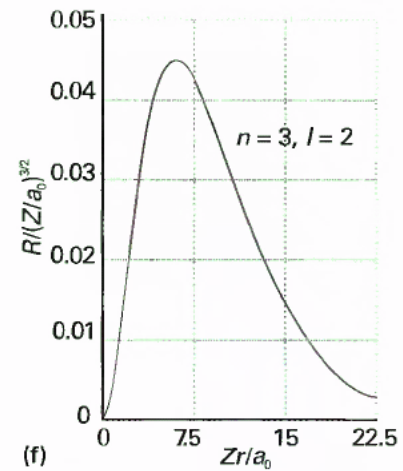
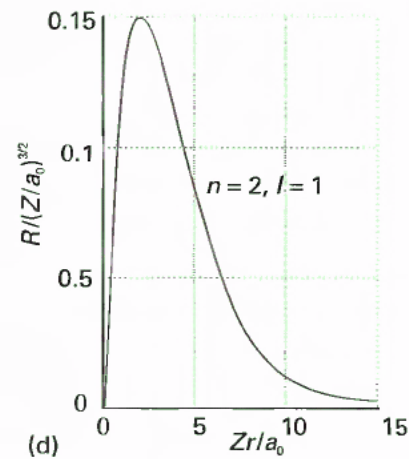
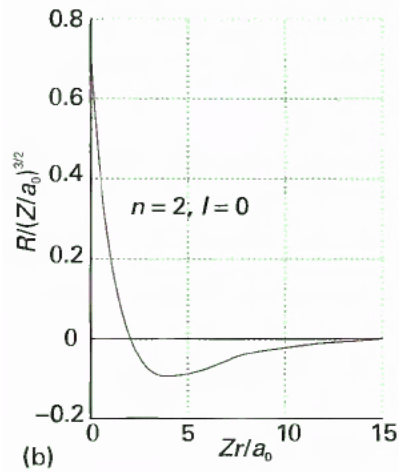
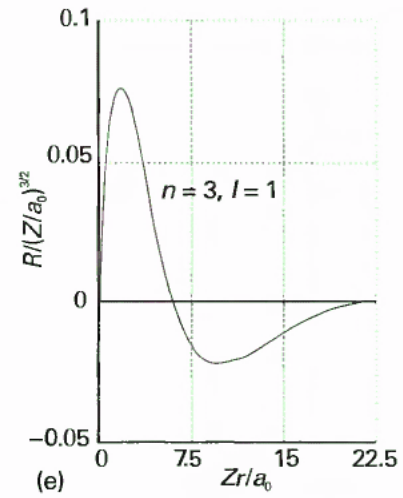
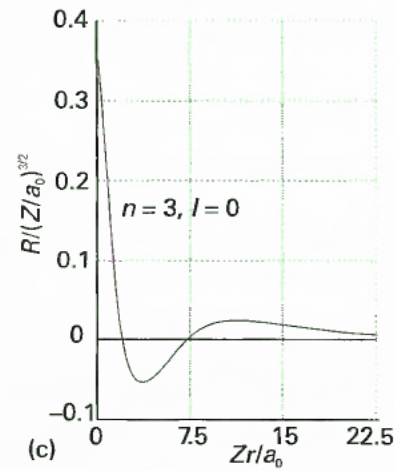
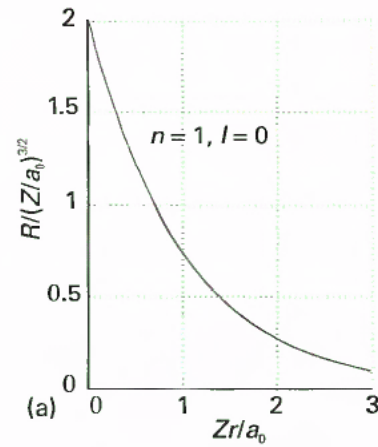
Potencial de Coulomb  
(atrativo)



$$V_{\text{efe}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$R_{nl}(r \rightarrow 0) \approx N_{nl} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l$$

$n$	$l$	$R_{n,l}$
1	0	$2 \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2) e^{-\rho/2}$
3	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$



O estado do elétron é dado pela função de onda,  $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ , denominada *orbital atômico (orbital eletrônico)*.

Cada orbital é caracterizado por:

- (i) número quântico principal,  $n = 1, 2, 3, \dots$  (energia / função de onda radial);
- (ii) número quântico de momento angular,  $l = 0, 1, \dots, (n-1)$ ;
- (iii) número quântico magnético  $m = -l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$  (projeção do momento angular sobre o eixo  $Oz$ );

Convenciona-se que o número quântico principal ( $n$ ) define *camadas atômicas (camadas eletrônicas)*.

O número quântico  $l$  define *sub-camadas atômicas* (estados com mesma energia, mas diferentes momentos angulares).

$n =$	1	2	3	4...			
	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N...</i>			
$l =$	0	1	2	3	4	5	6...
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i...</i>

**Notação Espectroscópica ( $nl$ ):**

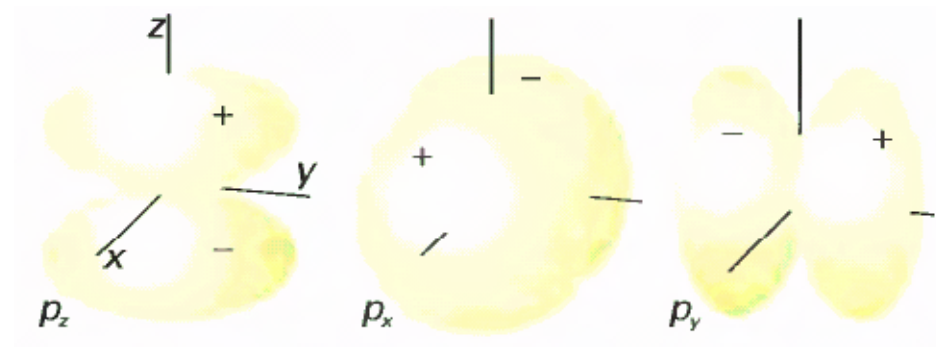
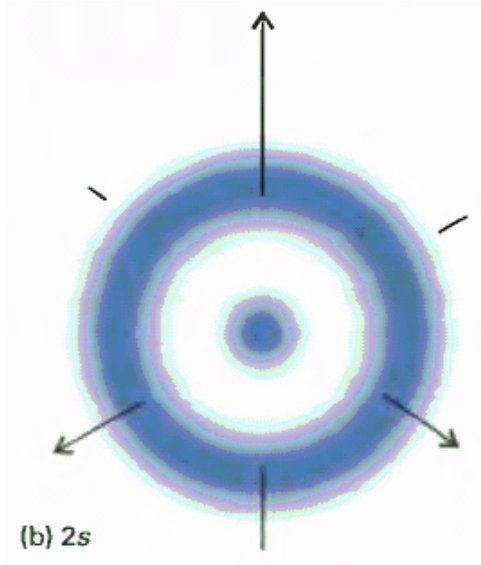
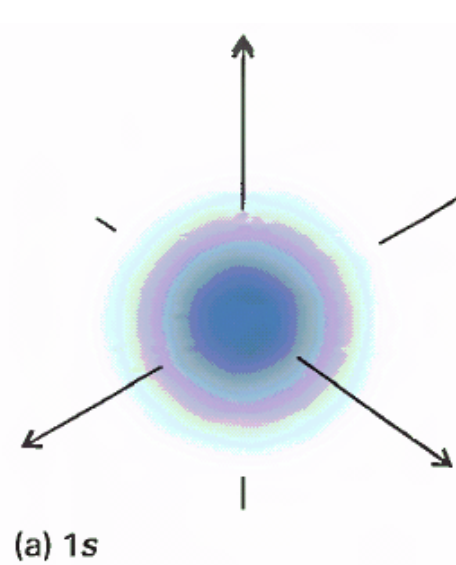
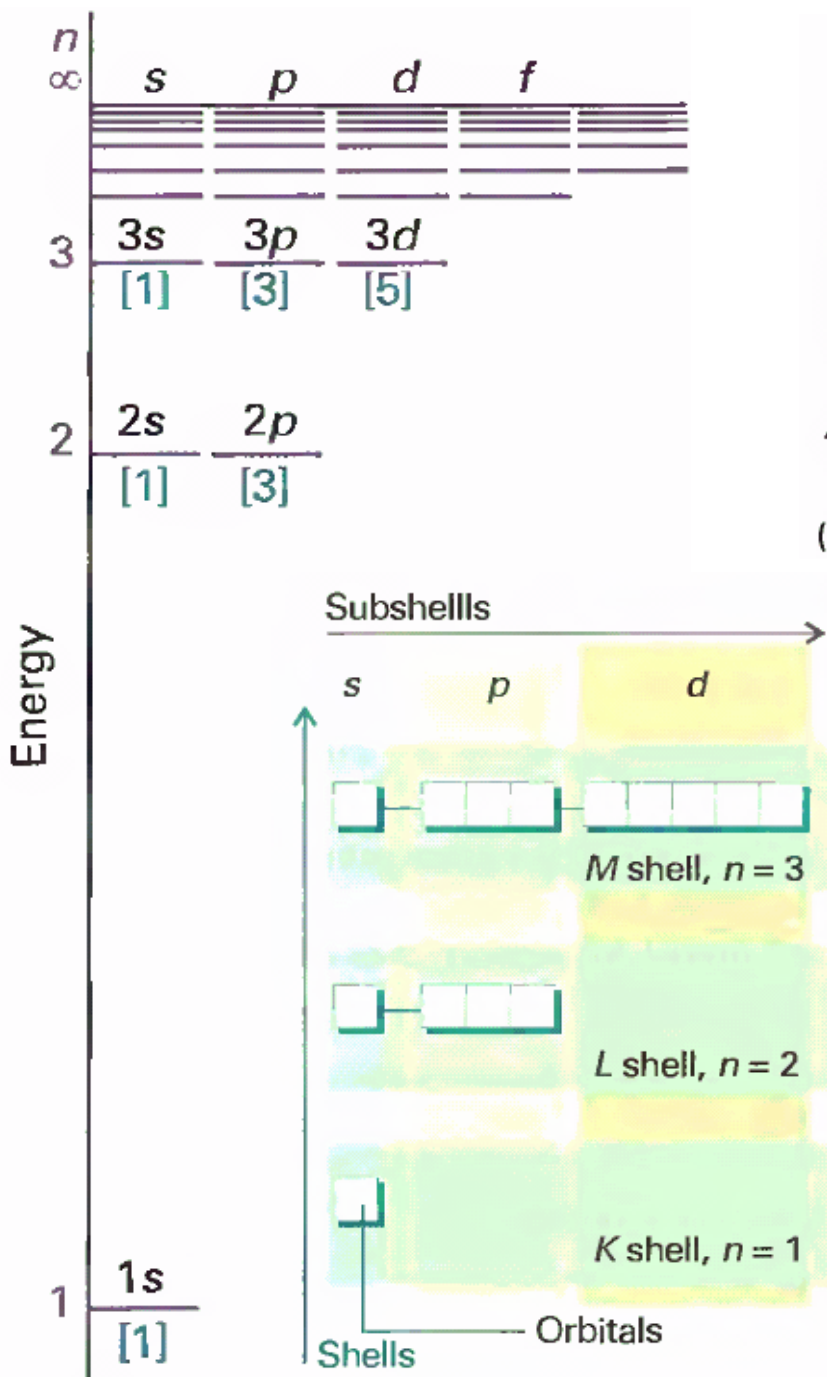
1*s*

2*s*, 2*p*

3*s*, 3*p*, 3*d*

4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*

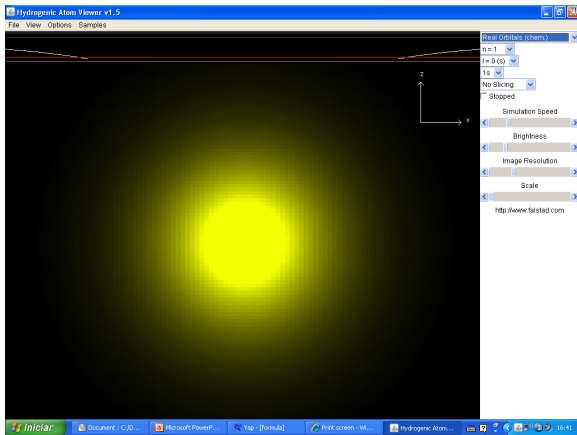




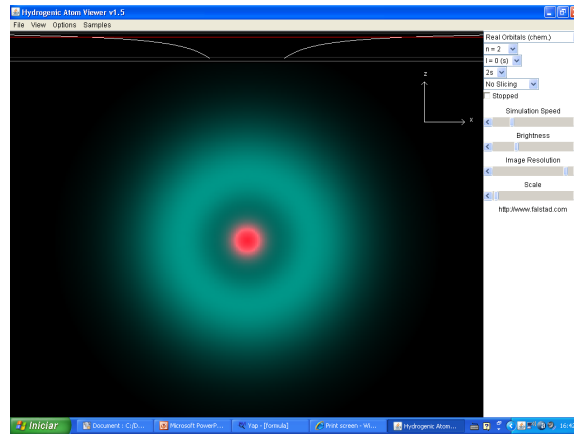
Como discutiremos adiante os orbitais cartesianos (reais) são combinações lineares dos orbitais complexos (harmônicos esféricos).

Essa página oferece uma ferramenta para visualização das densidades de probabilidade eletrônicas de átomos hidrogenóides:

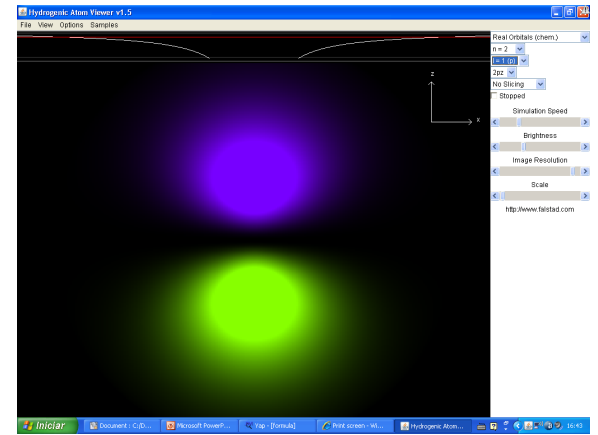
<http://www.falstad.com/qmatom/>



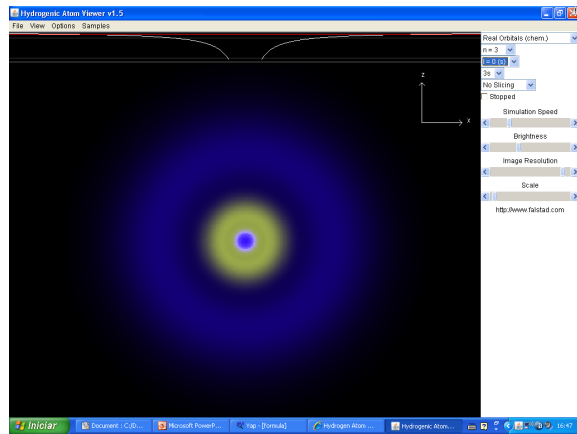
$n=1, l=0$



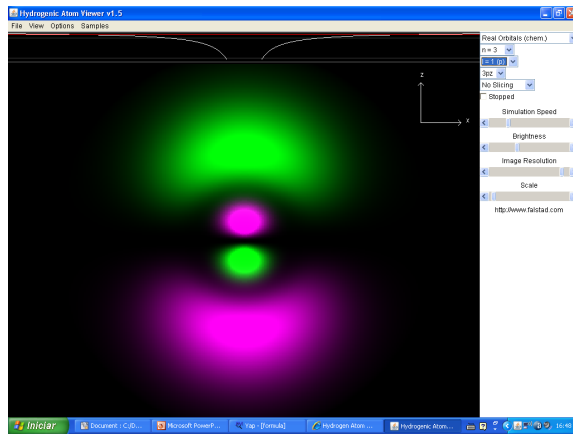
$n=2, l=0$



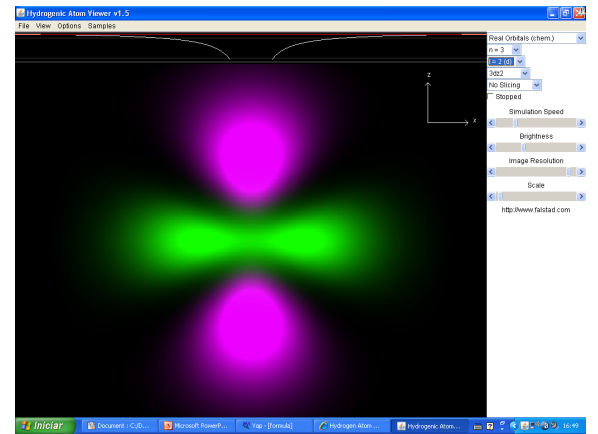
$n=2, l=1$



$n=3, l=0$



$n=3, l=1$



$n=3, l=2$

## Harmônicos Esféricos Reais

$$S_{lm}^q(\hat{\mathbf{r}}) = N_q [Y_{l,-m}(\hat{\mathbf{r}}) + c_q Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}})] \quad \begin{cases} m \geq 0 \\ q = -1, 0, 1 \end{cases}$$

$$N_q = \begin{cases} i/\sqrt{2}, & q = -1 \\ 1/2, & q = 0 \\ 1/\sqrt{2}, & q = +1 \end{cases} \quad c_q = \begin{cases} 1, & q = -1, 0 \\ -1, & q = +1 \end{cases}$$

**Exercício:** verifique os resultados abaixo:

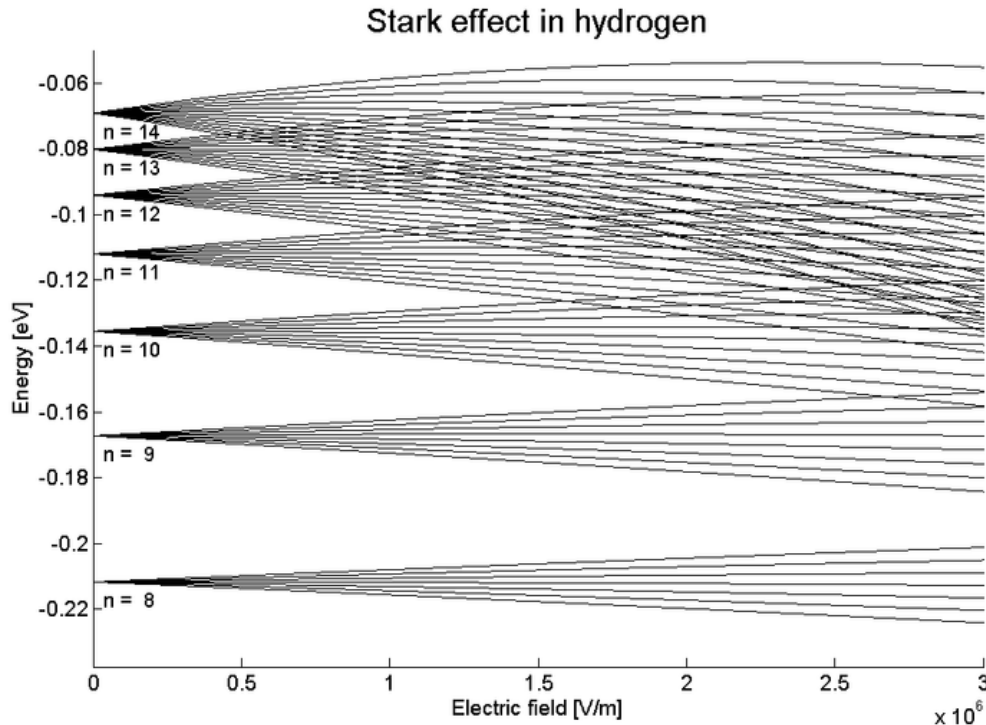
$$S_{11}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,-1} - Y_{1,1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

$$S_{11}^- = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{1,-1} + Y_{1,1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$$

$$S_{10}^0 = \frac{1}{2} [Y_{1,0} + Y_{1,0}] = Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$L^2 S_{lm}^q = \hbar^2 l(l+1) S_{lm}^q \quad L_z S_{lm}^\pm = -im\hbar S_{lm}^\mp \quad L_z S_{l0}^0 = m\hbar S_{l0}^0$$

# Efeito Stark



A figura ao lado mostra os níveis de energia do átomo de hidrogênio na presença de um campo elétrico (em função da intensidade). Além do deslocamento dos níveis (*shifting*) há o desdobramento dos níveis degenerados (*splitting*).

1) Não discutiremos os detalhes por hora, mas a interação do elétron do átomo de hidrogênio com o campo elétrico pode ser tratada na aproximação dipolar:  $V = -e\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$ , onde  $-e$  e  $\mathbf{r}$  são a carga e a coordenada de posição do elétron.

2) O campo elétrico será considerado uniforme e de baixa intensidade (a energia de interação é bem menor que os auto-valores do átomo isolado).

# Teoria de Perturbação Independente do Tempo

Em diversas situações de interesse prático, a Hamiltoniana do problema pode ser expressa na forma:

$$H = H_0 + V$$

onde  $H_0$  é a Hamiltoniana que sabemos resolver, e  $V$  introduz uma interação adicional, na qual estamos interessados, mas que torna a solução do problema mais difícil (não conhecermos os auto-valores e auto-estados de  $H$ ). No exemplo anterior,  $H_0$  seria Hamiltoniana do átomo de hidrogênio isolado e  $V$  a interação com o campo elétrico.

Vamos assumir que a *perturbação*  $V$  possa ser escrita em função de um parâmetro  $\lambda$  pequeno,  $V = \lambda U$ ,  $|\lambda| \ll 1$ . A *Teoria de Perturbação* busca soluções para os auto-valores e auto-vetores de  $H$  na forma de uma série de potências em  $\lambda$ :

$$H_0 |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle \quad (H_0 + \lambda U) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

# Teoria de Perturbação Independente do Tempo

A solução perturbativa é discutida em detalhe no curso de Mecânica Quântica II. Aqui iremos apresentar as correções de ordem mais baixa para estados não degenerados.

As correções de ordem zero correspondem ao problema não perturbado ( $H_0$ ):

$$E_n^{(0)} = \epsilon_n \quad |\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$$

As correções de primeira ordem (para estados não degenerados) são dadas por:

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | U | \phi_n \rangle \quad |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | U | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} |\phi_m\rangle$$

As soluções de segunda ordem (para estados não degenerados) são dadas por:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | U | \phi_n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad |\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{l \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_l | U | \phi_m \rangle \langle \phi_m | U | \phi_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_l)(\epsilon_n - \epsilon_m)} |\phi_l\rangle$$

# Efeito Stark (Estado Fundamental)

Iremos aplicar o resultado ao estado fundamental do átomo de hidrogênio (não degenerado),  $|1s\rangle = |n=1, l=0\rangle$ . Lembrando que  $V = -e\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$ , poderemos associar, para cada componente do campo elétrico,  $\lambda = -eE_i$  e  $U = x_i$ .

1) Correção de primeira ordem (autovalor): Pode-se demonstrar facilmente que essas correções são nulas por causa das integrais angulares.

$$\epsilon_{1s}^{(1)} = -e \sum_{i=1}^3 E_i \langle 1s | x_i | 1s \rangle = 0$$

2) Para a correção de segunda ordem, vamos denotar  $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ , de modo que:

$$\epsilon_{1s}^{(2)} = e^2 \sum_{i,j=1}^3 E_i E_j \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \frac{\langle 1s | x_i | nlm \rangle \langle nlm | x_j | 1s \rangle}{\epsilon_{1s} - \epsilon_n} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 E_i \alpha_{ij} E_j$$

Na expressão acima, definimos o **tensor de polarizabilidade** do átomo de hidrogênio (a definição é geral, sendo válida para qualquer átomo ou molécula):

$$\alpha_{ij} = 2e^2 \sum_{n>0} \sum_{lm} \frac{\langle 1s | x_i | nlm \rangle \langle nlm | x_j | 1s \rangle}{\epsilon_{1s} - \epsilon_n}$$

Por simplicidade, vamos admitir que o campo aplicado tem a direção  $Oz$ :

$$\epsilon_{1s}^{(2)} = (eE)^2 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \frac{|\langle nlm|z|1s\rangle|^2}{\epsilon_{1s} - \epsilon_n}$$

$$\begin{aligned} \langle nlm|z|1s\rangle &= \int d^3\mathbf{r} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \left[ \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) \right] \psi_{100}(\mathbf{r}) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{\infty} r^3 dr R_{nl}(r) R_{10}(r) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \int d^2\mathbf{r} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \delta_{l1} \delta_{m0} \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{\infty} r^3 R_{n0}(r) R_{10}(r) dr \equiv I_n \end{aligned}$$

$$\epsilon_{1s}^{(2)} = (eE)^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{I_n^2}{\epsilon_{1s} - \epsilon_n}$$