

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 ϕ , 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. 7.25, 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 , m pode ser

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

ou

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

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:

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

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

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

$$(7.40)$$

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

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \propto \Theta(\theta)\Phi(\phi) = e^{im\phi}P_{lm}(\cos\theta) \quad (7.41)$$

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:

$$X = x, \quad Y = y, \quad Z = z \quad (7.42)$$

$$P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (7.43)$$

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

$$L_x = YP_z - ZP_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (7.44)$$

$$L_y = ZP_x - XP_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \sin\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (7.45)$$

$$L_z = XP_y - YP_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (7.46)$$

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

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (7.47)$$

$$L_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (7.48)$$

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

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} A &= L_z^2 A \quad (A = \Theta\Phi) \\ \rightarrow \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} &= -\frac{L_z^2}{\hbar^2} \Phi \end{aligned} \quad (7.49)$$

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

$$L_z = m\hbar \quad (7.50)$$

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:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial A}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 A}{\partial \phi^2} \right] &= L^2 A \quad (A = \Theta \Phi) \\ \rightarrow -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} &= \frac{L^2}{\hbar^2} \Theta \end{aligned} \quad (7.51)$$

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

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (7.52)$$

$$\rightarrow L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (7.53)$$

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:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.54)$$

ou seja,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R = 0 \quad (7.55)$$

Iniciamos com as mudanças de variáveis:

$$\rho = 2\beta r \quad (7.56)$$

$$\beta^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad (7.57)$$

$$n = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \beta} \quad (7.58)$$

em termos das quais, a equação fica

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} \right] R = 0 \quad (7.59)$$

Quando $\rho \rightarrow \infty$, temos

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{R}{4} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (7.60)$$

cuja solução neste limite é

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

Portanto, propomos a solução geral como

$$R(\rho) = e^{-\rho^2/2} F(\rho) \quad (7.62)$$

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

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{n-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F = 0 \quad (7.63)$$

Propomos uma solução em séries:

$$F(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j, \quad s \geq 0 \quad (7.64)$$

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

$$s(s+1) - l(l+1) = 0 \quad (7.65)$$

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

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

$$a_{j+1} = \frac{l+j+1-n}{(l+j+1)(l+j+2) - l(l+1)} a_j \quad (7.67)$$

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 $F(\rho)$ um polinômio. Isso ocorre desde que n seja um número inteiro com valores:

$$\boxed{n = l+1, l+2, l+3, \dots} \quad (7.68)$$

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

$$E = -\frac{\beta^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad (7.69)$$

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

$$\boxed{E_n = -\frac{me^4}{8n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2}} \quad (7.70)$$

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 L_{nl} , já que eles dependem de n e l , e são chamados *polinômios de Laguerre associados*. A solução radial fica então:

$$R_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} F_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l L_{nl}(\rho) \quad (7.71)$$

Por fim, temos

$$\rho = 2\beta r = 2 \left(-\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} r = 2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \frac{me^4}{8n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \right)^{1/2} r = \frac{me^2}{\hbar n \epsilon_0} r = 2 \frac{\pi m e^2}{n \hbar^2 \epsilon_0} r \quad (7.72)$$

ou com a definição do raio de Bohr:

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad (7.73)$$

temos

$$\rho = \frac{2r}{na_0} \quad (7.74)$$

e

$$R_{nl}(r) = e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (7.75)$$

7.6 Solução final

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

$$\boxed{\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \propto R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)} \quad (7.76)$$

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:

$$\boxed{n = 1, 2, 3, \dots} \quad (7.77)$$

Para cada valor de n , temos

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

E para cada valor de l , temos

$$\boxed{m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l} \quad (7.79)$$

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

$$E_0 = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} = -13.6 \text{ eV} \quad (7.80)$$

E para $nlm = 100$, temos $R_{10} \propto e^{-r/na_0}$ e $Y_{00} \propto \text{const.}$ Assim, normalizando, temos:

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (7.81)$$

e a densidade de probabilidade de encontrar o eletrón em um volume dV é

$$P_{100}dV = |\psi_{100}|^2 (r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr) \quad (7.82)$$

Portanto a probabilidade de encontrar o eletrón em um raio r em torno de dr é

$$P_{100}dr = |\psi_{100}|^2 (4\pi r^2)dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr \quad (7.83)$$

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

$$\frac{dP_{100}}{dr} = \frac{4}{a_0^3} e^{-3r/a_0} (2r - \frac{2r^2}{a_0}) = 0 \quad \rightarrow \quad r = a_0 \quad (7.84)$$

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.

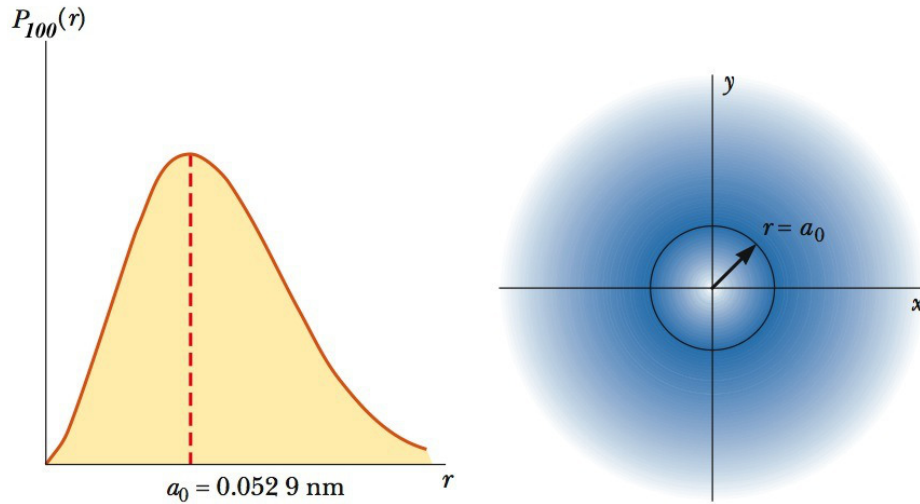


Figura 7.1: Densidade de probabilidade $P_{100}(r)$ do elétron no átomo de Hidrogênio no estado fundamental ($n, l, m, = 1, 0, 0$). O máximo ocorre no raio de Bohr a_0 . (Serway)

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

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (7.85)$$

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

$$\frac{hc}{\lambda_{if}} = \Delta E_{if} = E_i - E_f = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (7.86)$$

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

$$\frac{1}{\lambda_{if}} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (7.87)$$

onde a constante de Rydberg R é

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (7.88)$$

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.

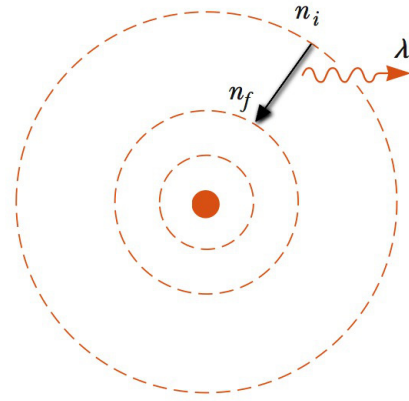


Figura 7.2: Transição de um elétron do nível i para o nível f , emitindo um fóton de comprimento de onda λ . (Serway)

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 $n_i > n_f$.