

O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

SÉRGIO AUGUSTO CARIAS* e MARCOS DE CASTRO FALLEIROS**

RESUMO

Discussão do problema do átomo de hidrogênio sem levar em conta o spin das partículas interagentes, apresentando-se, posteriormente, uma solução no espaço de momentum. Análise de uma conexão entre a equação radial para o potencial Coulombiano e a equação radial para o potencial tipo oscilador harmônico multidimensional.

1. O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Embora não se conheça nenhum processo geral para se estabelecer uma solução exata para o problema de muitos corpos na mecânica quântica, existe, entretanto, um grande número de métodos e técnicas para reduzir sistemas, em geral complexos a simples combinações de sistema independentes. Consideremos o caso do átomo de hidrogênio que é um problema simples de dois corpos.

O átomo de hidrogênio consiste de um núcleo com carga Ze ($Z = 1$) e um elétron de carga (e). Uma vez desprezado o efeito de Spin, a interação entre estas partículas é de origem puramente eletrostática, ou seja, a interação Coulombiana:

$$V = - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (I - 1)$$

O Hamiltoniano de tal sistema é

$$H = \frac{P_1^2}{2 m_1} + \frac{P_2^2}{2 m_2} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (I - 2),$$

onde os índices (1) e (2) referem-se ao elétron e núcleo, respectivamente.

A Equação de Schroedinger estacionária para o átomo de hidrogênio será então:

$$H\psi = \left\{ \frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2 m_1} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2 m_2} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\} \psi = E_t \psi \quad (I - 3),$$

onde E_t é a energia total do sistema e $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ uma função que depende das coordenadas retangulares do núcleo e do elétron.

Usando-se as coordenadas do C.M. (Centro de massa), $R(X, Y, Z)$, obtém-se uma equação separável que tem por solução uma função de onda

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi(\vec{r})$$

onde

$$\Phi(\vec{R}) = Cte e^{(i/\hbar) \vec{P} \cdot \vec{R}} \quad (I - 4)$$

O que indica que o movimento do C.M. é análogo ao de uma partícula livre.

O movimento relativo é descrito por

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (I - 5)$$

O processo usual para a obtenção de tais soluções é desenvolvido no apêndice.

2. O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO NO ESPAÇO DE MOMENTUM

Sempre que desejamos uma função de onda no espaço de momentum, o procedimento usual é determiná-la no espaço de configuração e, posteriormente, determinar a transformada de Fourier $\psi(\vec{p})$, obtendo assim a função no espaço de momentum. O que veremos nessa seção é o interessante método devido a Egil A. Hylleraas³, no qual ele determina a função de onda $\psi(\vec{p})$ diretamente do espaço de momentum para o caso do átomo de hidrogênio.

Vamos escrever o Hamiltoniano na seguinte forma (aqui estará subentendido que devemos sempre aplicar sobre uma função de onda):

$$p^2 - 2mE = \frac{2m e^2}{r} \quad (II - 1)$$

Multipliquemos pelo lado direito por r

$$(p^2 - 2mE) r = 2m e^2 \quad (II - 2)$$

e quadremos

$$(p^2 - 2mE) r \cdot (p^2 - 2mE) r = 4m^2 e^4 \quad (II - 3)$$

Usando o fato de que os operadores p e r satisfazem a uma álgebra não comutativa $[\vec{p}, \vec{r}] = \frac{\hbar}{i}$ podemos calcular

$$r(p^2 - 2mE) = (p^2 - 2mE) r + i\hbar 2(\vec{p} \cdot \vec{r}) \frac{1}{r} + (i\hbar) \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (II - 4)$$

* Mestre em Física Teórica e Professor do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina.

** Professor do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina.

Inserindo (II - 4) em (II - 3), obtemos:

$$(p^2 - 2m E)^2 r^2 + (p^2 - 2m E) [2ih \bar{p} \cdot \bar{r} + 2 (ih)^2] = 4m^2 e^4 \quad (II - 5)$$

Lembrando que no espaço de momentum

$x_i = ih \frac{\partial}{\partial p_i}$, a equação (5) pode ser escrita na seguinte forma:

$$(p^2 - 2m E) \left[\frac{\partial^2}{\partial p_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_z^2} \right] + (p^2 - 2m E)$$

$$2 \left[p_x \frac{\partial}{\partial p_x} + p_y \frac{\partial}{\partial p_y} + p_z \frac{\partial}{\partial p_z} + 1 \right] +$$

$$16 \pi m R \hbar = 0 \quad (II - 6)$$

Introduzindo-se coordenadas polares no espaço de momentum p, θ, ϕ essa equação é facilmente separável. A parte angular será novamente dada pelos harmônicos esféricos

$$(p^2 - 2m E) \left[\frac{d^2}{dp^2} + \frac{2}{p} \frac{d}{dp} - \frac{\ell(\ell+1)}{p^2} \right] + (p^2 - 2m E)$$

$$\left[2p \frac{d}{dp} + 2 \right] + 16 \pi m R \hbar = 0 \quad (II - 7)$$

Pelos processos usuais, podemos obter os níveis de energia $E = (-) \frac{R \hbar}{n^2}$ com

$$R \hbar = \frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad h = 2 \pi \hbar$$

e a função de onda (solução) será:

$$\psi_{n\ell m} = \frac{\xi}{(\xi^2 + 1)^{\ell+2}} P_{n-1/2}^{\ell+1/2} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 + 1} \right) P_{\ell}^m(\theta) e^{im\phi} \quad (II - 8 - a)$$

onde

$$\xi = \frac{p}{\sqrt{(-)2mE}} = \frac{np}{me^2} \quad (II - 8 - b)$$

OBS.: Note-se que as soluções obtidas acima coincidem com as de Podolski e Pauling⁴, obtidas através do cálculo da transformada de Fourier da função de onda no espaço de configuração (Ver equação A-12 no apêndice).

3. O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO E O OSCILADOR HARMÔNICO MULTIDIMENSIONAL

Nas seções precedentes, estudamos o átomo de hidrogênio no espaço de configuração e no espaço de momentum, respectivamente. Vamos estudar aqui uma interessante conexão entre o átomo de hidrogênio e um oscilador harmônico multidimensional. Dada a mesma simetria esférica de um potencial coulombiano e um

potencial do tipo oscilador harmônico, a parte angular de ambos será a mesma, ou seja, tipo harmônicos esféricos. Assim, a conexão se fará na parte radial da equação de Schroedinger, que, essencialmente, permite calcular os níveis de energia. Fazendo-se convenientes mudanças de variáveis, pode-se obter os níveis de energia do potencial Coulombiano, em termos dos níveis de energia do oscilador harmônico multi-dimensional².

A parte radial da equação de Schroedinger para os estados ligados ($E < 0$) do átomo de hidrogênio, de acordo com a seção (II) é escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m r^2} - \frac{Ze^2}{r} - E_H \right] \phi(r) = 0 \quad (III - 1)$$

Vamos definir um argumento (adimensional)

$$r = \left(\frac{\hbar^2}{8mE_H} \right)^{1/2} \xi = \xi_0 \xi \quad (III - 2)$$

de maneira que a equação (III - 1) torna-se:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{(-8mE_H)}{\hbar^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2m\xi^2} \hbar^2 - \frac{(-8mE_H)}{\hbar^2} - \frac{Ze^2}{\xi \xi_0} - E_H \right\} \phi(\xi_0 \xi) = 0 \quad (III - 3)$$

ou

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{2\lambda - 1}{\xi} \frac{d}{d\xi} + \frac{\lambda(\lambda - 2) - 4\ell(\ell + 1)}{\xi^2} - \xi^2 - \frac{Ze^2}{\xi_0 E_H} \right\}$$

$$u(\xi) = 0 \quad (III - 4)$$

onde foi feita a transformação de variável $\xi = \xi^2$ e, posteriormente, substituindo na equação obtida a função de onda

$$\phi(\xi_0 \xi) = \xi^\lambda u(\xi).$$

Atribuindo para λ o valor $\lambda = 2\ell + 2 - L$, onde L é um inteiro que pode assumir valores entre 0 e $2\ell + 1$, a equação anterior torna-se

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{N - 1}{\xi} \frac{d}{d\xi} - \frac{L(L + N - 2)}{\xi^2} - \xi^2 + \frac{2Ze^2}{\hbar} \left(\frac{2m}{-E_H} \right)^{1/2} \right\} u(\xi) = 0 \quad (III - 5)$$

onde $N = 2\lambda$.

Vejam agora a equação radial para o oscilador harmônico isotrópico N -dimensional de massa M , frequência e momento angular, respectivamente iguais a ω e L .

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{N - 1}{\xi} \frac{d}{d\xi} - \frac{L(L + N - 2)}{\xi^2} - \xi^2 + \frac{2E}{\hbar\omega} \right]$$

$$u(\xi) = 0 \quad (III - 6)$$

onde ζ é um argumento adimensional definido como

$$\zeta = \left[\frac{m\omega}{\hbar} \right]^{1/2} r$$

As dimensionalidades são limitadas inferiormente pelo valor $N = 2$, correspondendo a um valor $L = 2\ell + 1$ e superiormente por $L = 0$, quando N toma seu maior valor $N = 4\ell + 4$.

Os níveis de energia do átomo de hidrogênio são obtidos tomando-se o valor para $L = 0$, o que mostra, neste caso, a correspondência com os níveis do oscilador harmônico $(4\ell + 4)$ dimensional, os quais são invariantes sob rotações no espaço $(4\ell + 4)$ dimensional. Os níveis deste oscilador serão da forma:

$$E_{OHm} = \hbar\omega (2\ell + 2 + 2n), n = 0, 1, 2... \quad (III - 7)$$

e as correspondentes energias do átomo de hidrogênio para um dado ℓ serão dadas por:

$$\frac{2Ze^2}{\hbar} \left(\frac{2m}{-E_H} \right)^{1/2} = \frac{2E_{OHm}}{\hbar\omega} \approx 4(\ell + n + 1), \quad (III - 8)$$

$$E_{H}(\ell, n) = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 (\ell + n + 1)^2}, \quad (III - 9)$$

onde vemos a equivalência entre o número quântico n , definido para caracterizar os níveis do oscilador harmônico, e o número quântico radial do átomo de hidrogênio.

APÊNDICE - 1

A equação de Schroedinger estacionária para o átomo de hidrogênio é:

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \psi = E_T \psi \quad (I - 3)$$

onde E_T é a energia total do sistema e $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ uma função dependente das coordenadas retangulares do núcleo e do elétron.

Se definirmos as coordenadas relativas (x, y, z) e as coordenadas do C.M. (X, Y, Z) por:

$$x = x_1 - x_2; \quad y = y_1 - y_2; \quad z = z_1 - z_2 \quad (A - 1)$$

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M}; \quad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{M}; \quad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{M}$$

uma importante simplificação pode ser feita, obtendo-se assim uma nova forma para a equação (I - 3)

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi = E_T \psi \quad (A - 2)$$

onde

$$\nabla_{C.M.} = \left[\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right], \quad \nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right] e$$

$\mu = -\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ é a massa reduzida. A equação (A - 2) é

separável, tendo por solução uma função na forma de um produto de funções:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (A - 3)$$

as funções $\Phi(\vec{R})$ e $\psi(\vec{r})$ satisfazem respectivamente as equações:

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{C.M.}^2 \Phi(\vec{R}) = E_{C.M.} \Phi(\vec{R}) \quad (A - 4 - a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (A - 4 - b)$$

onde M é a massa total $(m_1 + m_2)$.

A primeira dessas equações tem por solução

$$\Phi(\vec{R}) = Cte e^{(i/\hbar) \vec{P} \cdot \vec{R}} \quad (A - 5)$$

que é uma função de onda plana. Portanto, $\Phi(\vec{R})$ representa o movimento do centro de massa, tal como uma partícula de massa $M = m_1 + m_2$, com energia $E = \frac{p^2}{2M}$. Vamos analisar com

mais detalhes a equação (A - 4 - b). Uma vez que o potencial

$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{r}$ é de natureza central, as coordenadas esféricas

são as mais apropriadas ao problema e, nestas coordenadas o laplaciano ∇^2 é:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\text{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{Sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (A - 6)$$

Comparando a parte angular de (A - 6) com a expressão do operador L^2 em coordenadas esféricas.

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\text{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{Sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (A - 7)$$

podemos escrever a equação (A - 4 - b) na forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (A - 8)$$

Como L^2 contém somente a parte angular e $[L^2, H] = 0$ podemos tomar soluções da equação (A - 8) na forma:

$$L^2 \psi(\vec{r}) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 \psi(\vec{r})$$

onde

$$L^2 F(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 F(\theta, \phi).$$

A função $\psi(\vec{r})$ satisfaz então a seguinte equação diferencial:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell + 1) \hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right]$$

$$\psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (A - 9)$$

A parte angular $F(\theta, \phi)$ que satisfaz as equações

$$L^2 F(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 F(\theta, \phi) \quad e L_z F(\theta, \phi) = m\hbar F(\theta, \phi)$$

são dadas em termos dos harmônicos esféricos $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$; e as funções de onda para o átomo de hidrogênio serão dados por:

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \tag{A-10}$$

onde $R_{n\ell}$ é uma função radial para o átomo de hidrogênio e satisfaz a equação (A-9), n é o número quântico radial e $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos.

A forma geral para $R_{n\ell}$ é a seguinte:

$$R_{n\ell} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2r}{n^3}} \Lambda_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{n} \right) \tag{A-11}$$

e os níveis de energia são dados por:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (n = +1, +2, \dots) \tag{A-12}$$

Os níveis de energia para o átomo de hidrogênio são, portanto,

os mesmos da Teoria de Bohr, determinados experimentalmente, pela série de Balmer. Finalmente, a função de onda total para o átomo de hidrogênio será:

$$\psi_{n\ell m} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2r}{n^3}} \Lambda_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{n} \right) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \tag{A-13}$$

onde:

$\Lambda_{k(t)}^{\alpha}$ são as funções de Laguerre

$$\Lambda_{k(t)}^{\alpha} = \Gamma(\alpha+1) \binom{k+\alpha}{k}^{-1/2} e^{-t/2} t^{\alpha/2} L_{k(t)}^{(\alpha)}$$

e $L_{k(t)}^{(\alpha)}$ são os polinômios de Laguerre: (A-14)

$$L_{k(t)}^{(\alpha)} = \sum_{\nu=0}^k \binom{k+\alpha}{k} \frac{(-t)^{\nu}}{\nu!} \tag{A-15}$$

ABSTRACT

The problem of hydrogen atom is discussed here. Firstly the solution is presented without considering the spin of the interacting particles; secondly it is presented a momentum-space solution for this problem. It is also discussed the connection between the radial equation for the Coulomb potential and the radial equation for the multidimensional harmonic oscillator.

BIBLIOGRAFIA

- | | |
|---|---|
| <p>1. POWELL J.L. & CRASEMAN, B.
<i>Quantum mechanics.</i> New York, Addison Wesley, s.d.</p> <p>2. BERGMAN, D. & FRISHMAN, Y.
<i>A relation between the hydrogen atom and multidimensional harmonic oscillators.</i> <i>J. math. Phys.</i>, 6: 1.885-1.931, s.d.</p> | <p>3. HYLLERAAS, E.A. <i>Die Wellengleichung des Keplerproblems im Impulsraum.</i> <i>Z. Phys.</i>, 74: 1.931, s.d.</p> <p>4. PODOLSKY, B. & PAULING, L. <i>The momentum distribution in hydrogen like atom.</i> <i>Phys. Rev.</i>, 34 (109): 1.929, s.d.</p> |
|---|---|