

## Física Atômica e Molecular

### FOLHA 2: TRATAMENTO QUÂNTICO DOS ÁTOMOS HIDROGENÓIDES ; MOMENTO ANGULAR EM MECÂNICA QUÂNTICA

1. Representar  $\Psi_{100}$  (parte radial),  $\Psi_{100}^2$  e  $r^2 \Psi_{100}^2$  em função de  $r$  para um átomo hidrogenóide.
2. Calcular as densidades de probabilidade na origem dos estados com  $n=1,2,3$ . Analisar os resultados obtidos.
3. Calcular o valor expectável de  $r$  ( $\langle r_{nl} \rangle$ ) nos estados quânticos com  $n=1,2$  para o átomo de hidrogénio e comparar com o modelo de Bohr. Calcular também o valor mais provável de  $r$  nesses estados. Comentar.
4. Considerar um átomo de hidrogénio no estado fundamental.
  - (a) Calcular o valor expectável das energias potencial e cinética.
  - (b) Representar graficamente a energia potencial  $V$  e a energia total  $E$  em função de  $r$ , onde  $r$  é a distância do electrão ao núcleo.
  - (c) Mostrar que existe uma probabilidade não nula de encontrar o electrão numa região classicamente proibida, isto é, numa região onde a energia potencial é superior à energia total. Explicar este resultado.
5. Mostrar que as funções de onda para as orbitais  $1s$  ( $\Psi_{100}$ ) e  $2s$  ( $\Psi_{200}$ ) de um átomo hidrogenóide satisfazem à condição de ortogonalidade.
6. Calcular a probabilidade de um electrão numa orbital  $2s$  ter  $r$  menor que  $a_0$ .
7. Considerar um átomo hidrogenóide num estado próprio do Hamiltoniano  $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ , na ausência de qualquer campo exterior.
  - (a) Calcular o valor expectável de  $L^2$  e de  $L_z$ , respectivamente  $\langle L^2 \rangle$  e  $\langle L_z \rangle$ .
  - (b) Verificar que  $\langle L_x \rangle$  e  $\langle L_y \rangle$  são nulos.
  - (c) Uma vez que o átomo está sujeito a um potencial com simetria esférica, não há nenhuma direcção privilegiada no espaço. Como se explica então que o valor expectável de  $L_z$  seja diferente do de  $L_x$  e de  $L_y$  ?
8. A função de onda de um átomo hidrogenóide é dada por

$$\psi = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/(3a_0)} \cos \theta$$

Determinar os números quânticos  $n$ ,  $\ell$  e  $m$ .

9. Considerar o átomo de hidrogénio num estado  $\Psi_{210}$ .

O momento dipolar do átomo é dado por  $\vec{d} = -e\vec{r} = -e(x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k})$ , onde  $e$  é a carga do electrão e  $\vec{r}$  é o vector posicional do electrão em relação ao núcleo. Mostrar que  $\langle x \rangle = \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0$ , isto é, o átomo não tem momento dipolar permanente.

10. Considerar um átomo de hidrogénio cuja função de onda  $\Psi(\mathbf{r})$  é dada pela seguinte sobreposição de funções próprias do Hamiltoniano  $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$  :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{14}} [2\psi_{100}(\mathbf{r}) - 3\psi_{200}(\mathbf{r}) + \psi_{322}(\mathbf{r})]$$

- (a) Qual é a probabilidade de encontrar o sistema no estado
- fundamental ?
  - $\psi_{200}$  ?
  - $\psi_{322}$  ?
  - noutro estado diferente dos anteriores ?
- (b) Qual é o valor
- da energia total ?
  - de  $\langle L_z \rangle$  ?
  - de  $\langle L^2 \rangle$  ?
11. Considerar um átomo de trítio no estado fundamental. O núcleo de trítio  ${}^3H$  é instável e decai para  ${}^3He$ , com a emissão de um electrão. Este decaimento é muito rápido quando comparado com os decaimentos atómicos característicos. Podemos considerar que a emissão do electrão proveniente do decaimento beta é instantânea e que este abandona o átomo sem perturbar o electrão exterior ao núcleo. Assim, há uma súbita duplicação da atracção coulombiana entre o electrão atómico e o núcleo. Determinar a probabilidade de encontrar o ião  $He^+$
- no estado fundamental  $1s$ .
  - em qualquer estado que não o fundamental (probabilidade total para a excitação ou ionização).
  - no estado  $2s$ .
  - num estado com  $\ell \neq 0$ .
12. O electrão e o protão num átomo de hidrogénio interagem não só através da interacção eléctrica mas também através da interacção gravitacional. Usando teoria de perturbações, determinar o erro relativo que é cometido ao desprezar a força gravitacional no cálculo da energia do estado fundamental do átomo de hidrogénio. A constante gravitacional é  $G = 6.672 \times 10^{-11} \text{Nm}^2\text{Kg}^{-2}$ .
13. Pauli e Peierls foram os primeiros a sugerir, em 1931, que a diferença de volume nuclear entre isótopos pode dar origem a diferenças na energia dos níveis atómicos. Esse efeito isotópico pode ser estimado usando um modelo simples e calculando a correcção de primeira ordem à energia, em teoria de perturbações independente do tempo.

Suponha então que a carga nuclear está distribuída uniformemente dentro de uma esfera de raio

$$R = r_0 A^{1/3} ,$$

onde  $A$  é o número de massa do núcleo e  $r_0$  é uma constante cujo valor aproximado é  $r_0 \simeq 1.2 \times 10^{-15} \text{m}$ . Suponha ainda que o hamiltoniano não perturbado  $H_0$  é o hamiltoniano de um átomo hidrogenóide constituído pelo termo de energia cinética e pelo termo de interacção de Coulomb entre o electrão e o núcleo, considerado pontual.

- (a) Calcule, neste modelo, a energia potencial  $V(r)$  e mostre que a perturbação  $H'$  é dada por

$$H' = \begin{cases} \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)2R} \left( \frac{r^2}{R^2} + \frac{2R}{r} - 3 \right) & r \leq R \\ 0 & r \geq R \end{cases} .$$

- (b) Mostre que a correcção de  $1^a$  ordem para a energia,  $\Delta E$ , é dada por

$$\Delta E \simeq \begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi}{5} R^2 |\psi_{n00}(0)|^2 , & \ell = 0 \\ 0 & \ell \neq 0 \end{cases} .$$

Considere que para  $r \leq R$  se pode escrever  $R_{n\ell}(r) \simeq R_{n\ell}(0)$ .

- (c) Mostre ainda que, para dois isótopos cuja distribuição de carga tem raios  $R$  e  $R + \delta R$ , a energia de um nível atómico de número quântico  $n$  difere  $\delta E$  tal que,

$$\begin{aligned}\delta E &\simeq \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} R^2 |\psi_{n00}(0)|^2 \frac{\delta R}{R} \\ &\simeq \frac{e^2}{5\pi\epsilon_0} R^2 \frac{Z^4}{a_0^3 n^3} \frac{\delta R}{R} .\end{aligned}$$

- (d) De acordo com as observações experimentais o isótopo com maior raio tem um valor de energia mais elevado. O resultado anterior é consistente com essas observações? Espera que esta correcção seja mais significativa para o estado fundamental ou para um estado excitado com  $n$  mais elevado? E se estiver a comparar átomos diferentes?
14. As funções de onda de átomos hidrogenóides de momento angular elevado merecem uma atenção particular pela sua dependência, quer angular, quer radial. Em particular, evidenciam um efeito de "barreira centrífuga" que se traduz numa deslocação da densidade de probabilidade radial para fora de regiões de baixo  $r$ . Para  $n = 3$ , por ex., o estado  $3s$  é descrito como mais "penetrante" que um estado  $3p$  e um  $3p$  como mais penetrante que um estado  $3d$ .

Em átomos multieletrónicos o conceito de penetração é importante. Consideremos o caso de um átomo de sódio. Do ponto de vista do electrão de valência, os electrões em camadas fechadas desempenham essencialmente o efeito de ecran do campo de Coulomb devido ao núcleo. Em média, constituem uma densidade de carga negativa que tende a reduzir a acção atractiva do potencial nuclear. Num átomo neutro - tal como o Na ( $Z=11$ ) - o estado fundamental consiste de um *core* esfericamente simétrico (núcleo + 10 electrões) rodeado por um electrão num estado idêntico ao estado  $3s$  do átomo de hidrogénio. Num modelo desse tipo, o electrão exterior tem uma energia potencial dada por

$$V(r) = -Z(r) \frac{e^2}{r}$$

onde

$$Z(r) \rightarrow \begin{cases} 11 & r \rightarrow 0 \\ 1 & r \rightarrow \infty \end{cases} .$$

- (a) Considerar o estado  $n = 3$  do hidrogénio. Calcular a densidade de probabilidade radial dos estados  $3s$ ,  $3p$  e  $3d$  para  $r = 0.5a_0$  e  $r = a_0$ . Comentar os resultados.
- (b) Representar graficamente as funções  $-11e^2/r$  e  $-e^2/r$ . Representar  $V(r)$  de forma aproximada, sabendo que  $Z(r) \sim 1$  para  $r \geq 3a_0$  ou  $4a_0$ .
- (c) Usando os resultados da alínea (a), dizer qual dos estados do electrão exterior nos átomos de sódio (i.e.  $3s$ ,  $3p$  ou  $3d$ ) seria o mais afectado (e o menos afectado) pelo facto de o potencial não ser um potencial "puro" de Coulomb para todo o  $r$ . Justificar.
- (d) Determinou-se espectroscopicamente que a energia de ligação do electrão exterior é de 5.12 eV para o estado  $3s$ , 2.10 eV para o estado  $3p$  e 1.50 eV para o estado  $3d$ . Estes resultados são consistentes com as conclusões sobre a penetração relativa destes estados? Justificar.
- (e) Usar a expressão da energia para um átomo de um electrão e determinar a carga efectiva  $Z'$  para cada um dos estados com a energia indicada na alínea anterior. Comentar os resultados.

v.s.f.f.

Funções de onda angulares:  $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi};$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi};$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}.$$

Funções de onda radiais:  $R_{nl}(r)$

$$R_{10} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}};$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}};$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \frac{Zr}{a_0};$$

$$R_{30} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left( 27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right);$$

$$R_{31} = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0};$$

$$R_{32} = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2}.$$

sendo  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}; \quad n \geq 1 \quad \alpha > 0$$

$$\int x^m e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \left( x^m - \frac{m}{\alpha} x^{m-1} + \frac{m(m-1)}{\alpha^2} x^{m-2} - \dots + (-1)^m \frac{m!}{\alpha^m} \right)$$