



UNILAB

UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA

AFRO-BRASILEIRA

INSTITUTO DE EXATAS E DA NATUREZA - ICEN

CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MIDANA BAIAL SAMBÚ

ESTRUTURA FINA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

ACARAPE

2021

MIDANA BAIAL SAMBÚ

ESTRUTURA FINA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Instituto de Exatas e da Natureza - ICEN da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Philipe Macedo Braga

ACARAPE

2021

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Sambú, Midana Baial.

S187e

Estrutura fina do átomo de hidrogênio / Midana Baial Sambú. -
Redenção, 2021.
66f: il.

Monografia - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas e da
Natureza, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia
Afro-Brasileira, Redenção, 2021.

Orientador: Prof. Dr.º João Philipe Macedo Braga.

1. Hidrogênio - Análise. 2. Estrutura. 3. Mecânica Quântica.
I. Título

CE/UF/BSCA

CDD 538

MIDANA BAIAL SAMBÚ

ESTRUTURA FINA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Instituto de Exatas e da Natureza - ICEN da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro- Brasileira, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciatura em Física.

Aprovada em:

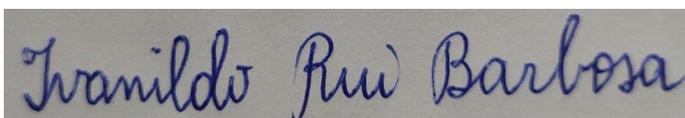
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Philipe Macedo Braga (Orientador)
Universidade da Integração Internacional da
Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dr. Levi Rodrigues Leite
Universidade da Integração Internacional
da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Ivanildo Rui Barbosa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico esta vitória à toda minha família por acreditar em mim e por esperar ansiosamente este momento da vitória, em especial, ao meu Pai, à minha mãe, aos meus irmãos e as minhas irmãs. Em fim, para qualquer alma humana que acredita na minha capacidade de vencer o obstáculo e para todos aqueles que têm sede de conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Começo por agradecer as duas pessoas que me conceberam a vida, Fernando Baial Sambú e Isabel Da Silva Branco, por todos ensinamentos, todo carinho, toda proteção e educação. Ainda os agradeço pela demonstração de confiança de terem me deixado ir ziguezaguear pelo mundo e o mais importante pela liberdade de escolha que me deram.

Agradeço à Universidade da Integração Internacional e da Lusofonia Afro-Brasileira - UNILAB, pela oportunidade que me deram para estudar e também pelo apoio financeiro durante esses quatro anos da minha estadia nessa instituição. Aos professores, pelas aprendizagens, pelo encorajamento, ensinamentos e por terem contribuído para o desenvolvimento reflexivo do meu cérebro. E ainda os agradeço por toda experiência vivida nesses anos. Ao meu orientador, João Philipe Macedo Braga, pela sugestão do tema e por ter aceito colaborar e direcionar este trabalho e meus planos de estudo. Ainda o agradeço pelos conselhos, pela paciência, atenção, dedicação e liberdade que me deu para produzir este trabalho.

Aos meus familiares que de forma direta e indireta me apoiaram. Os agradeço pelo apoio incondicional mostrado esses anos longe da casa e das suas convivências. Aos amigos que no momento difícil fizeram-se presentes, em especial para o Ivanildo Rui Barbosa. Aos meus colegas da turma pela amizade e todo aprendizado que alcançamos ao longo desses anos, pela motivação e encorajamento de prosseguir no curso.

Por fim, agradecer a mim por aceitar o desafio sentir que iria superá-lo apesar de todo obstáculo e limitações. Por me mostrar que o impossível só não torna possível se não acreditássemos em nós mesmo e na nossa capacidade de realizações de feitos que desafie a nossa mente.

“Seja corajoso, seja curioso, seja determinado,
supere as possibilidades. É possível.”

(Stephen Hawking)

RESUMO

O presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivo estudar e analisar as energias do átomo de hidrogênio quando é levada em conta dois mecanismos: os efeitos relativísticos e a interação do momento angular orbital com o spin do elétron (acoplamento spin-órbita), mostrar assim a solução do átomo de hidrogênio, devido a essas pequenas perturbações, e como são as linhas espectrais do átomo de hidrogênio fazendo essas pequenas correções nas energias. Mecanismos que não foram levados em conta no átomo de Bohr e também na solução de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Esses dois modelos foram incapazes de prever uma estrutura fina no espectro de linhas do átomo de hidrogênio. Usamos o método da teoria da perturbação independente de tempo, um método útil para avaliar pequenas perturbações do sistema, para fazer correções nas energias do átomo de hidrogênio. Após as análises constatamos que os dois mecanismos são responsáveis pelo aparecimento da estrutura fina nas linhas espectrais do átomo de hidrogênio, desdobrando os níveis em multipletos de estados com energias ligeiramente diferentes. A equação da energia é determinada por número quântico principal, n , e por j , que carrega número quântico secundário, l , diferentemente dos resultados de Bohr e Schrödinger em que a energia fica totalmente determinada por n .

Palavras-chave: Átomo do Hidrogênio. Estrutura fina. Mecânica Quântica.

ABSTRACT

The present work of the conclusion of the course has how objective to study and to analyse the energies of the hydrogen atom when is take in account two mechanisms: the relativistic effects and the interaction of the orbital angular momentum with the electron spin (coupling spin-orbital), to show so the hydrogen atom solution, due to that little perturbation, and how are the spectral lines of the hydrogen atom making that little correction in the energies. Mechanisms that weren't taken in account in Bohr atom and also in Schrödinger solution for hydrogen atom. That two models were unable to predict a fine structure in the hydrogen atom spectral lines. We used time-independent perturbation theory method, a method useful for to rate little perturbation, for to do correction in the hydrogen atom energies. After the analysis we check that the two mechanisms are responsible for appearance of the fine structure in the spectral lines of the hydrogen atom, unfolding levels in multiplet states with energies slightly different. The energy equation is determined for main quantum number, n , and for j , carrying secondary quantum number, l , differently of Bohr equation and Schrödinger equation where energy stays totally determined for n .

Keywords: Hydrogen Atom. Fine Structure. Quantum Mechanics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro de Energia do Hidrogênio	13
Figura 2 – Diagrama de Espectro de Energia	14
Figura 3 – Estrutura Fina do Hidrogênio	15
Figura 4 – Átomo de hidrogênio	18
Figura 5 – Poço quadrado infinito não perturbado	28
Figura 6 – Poço quadrado infinito perturbado	29
Figura 7 – Energia perturbada	36
Figura 8 – Átomo de Hidrogênio. Elétron 'parado'.	49
Figura 9 – Níveis de energia de hidrogênio com estrutura fina	57
Figura 10 – Níveis de energia de hidrogênio até $n = 4$	66

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alpha
λ	Lambda
β	Beta
ψ	Psi
μ	Mi
ν	Ni
ρ	Rô
ϕ	Fi
∇	Nabla
γ	Gama

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Breve História do Átomo e Espectro do Hidrogênio	12
1.2	Estrutura Fina	15
1.3	Objetivos e a visão geral dos próximos capítulos	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Solução do Átomo de Hidrogênio	18
2.2	Teoria de Perturbação independente do tempo	27
2.2.1	<i>Teoria de perturbação não degenerada</i>	28
2.2.1.1	<i>Teoria de primeira ordem</i>	30
2.2.1.2	<i>Energias de segunda ordem</i>	33
2.2.2	<i>Teoria de perturbação degenerada</i>	34
2.2.2.1	<i>Degenerescência dupla</i>	35
2.2.2.2	<i>Degenerescência de ordem superior</i>	40
3	CÁLCULO DA ESTRUTURA FINA	42
3.1	Estrutura Fina	42
3.1.1	<i>Correção relativística</i>	42
3.1.2	<i>Acoplamento Spin-Órbita</i>	49
3.1.3	<i>A equação da estrutura fina</i>	54
3.1.4	<i>Equação da energia com a estrutura fina</i>	56
3.1.5	<i>Espectro da energia com a estrutura fina</i>	57
4	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICES	63
	APÊNDICE A – Demonstração da energia de Bohr	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve História do Átomo e Espectro do Hidrogênio

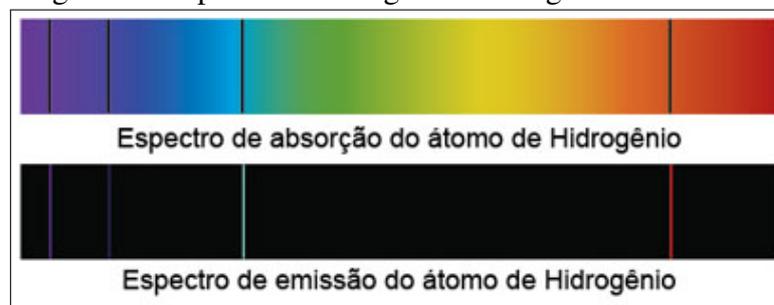
O estudo sobre o conceito do átomo começou desde antiguidade quando os antigos filósofos gregos, Leucipo e seu discípulo Demócrito, na tentativa de explicar a origem de todas as coisas, propõe a concepção da teoria atômica chamada de atomismo. Para os atomistas, os átomos seriam indivisíveis (pois é esse o significado dessa palavra em grego). Além de indivisíveis, também seriam rígidos e impenetráveis [1]. Eles deveriam ser, também, eternos. Esse conceito foi defendido por grandes cientistas da época como Newton (na época do renascimento), e Dalton, na sua Teoria Atômica da Matéria. Os átomos tornaram-se um conceito físico relevante com o desenvolvimento da Química posterior a Dalton e, em particular, o desenvolvimento da Química no século XIX. No entanto, já se suspeitava que o átomo tivesse uma estrutura mais detalhada [1]. Assim, a ideia de que o átomo era indivisível dominou até final do século XIX quando o J.J. Thompson descobriu os elétrons 1897 e isso mostrou a possibilidade de “partir” o átomo. Portanto, a existência do elétron remetia os cientistas para o entendimento da questão da estrutura dos átomos [1]. Isso mudou a visão dos cientistas de modo que começaram a dar os passos para essa direção. Em 1898, o Thompson propôs o seu modelo atômico. No seu modelo o átomo seria composto de elétrons distribuído numa esfera que também continha partículas positivas uniformemente distribuídas. Modelo que ficou conhecido como pudim de ameixa [1].

No início do século XX, Rutherford mostrou que um átomo é formado de um núcleo pequeno e denso, onde residem os prótons (cargas positivas) e igual número de elétrons (cargas negativas), habitando a periferia [1]. Ele chegou a esta conclusão a partir de experiência feita. Na sua experiência ele bombardeou átomos com partículas α (núcleo de hélio). Logo depois das experiências de Rutherford, percebeu-se que a estrutura do núcleo seria um pouco mais complexa do que pareceria à primeira vista [1]. O modelo de Rutherford acabou por ser abandonado pela razão óbvia: como elétron é uma partícula eletricamente carregada, ele sofre ação de uma força quando submetido ao potencial atrativo do núcleo e, conseqüentemente, desenvolve uma aceleração [2]. Assumindo uma trajetória eletrônica circular a aceleração seria, nesse caso, centrípeta, o que por si só não implica na “queda” do elétron no núcleo. No entanto, é um fato bem estabelecido e justificado pelo eletromagnetismo clássico que qualquer partícula eletricamente carregada e acelerada emite energia na forma de radiação. Assim, devido à radiação emitida, o elétron perderia mais e mais energia até finalmente cair no núcleo: o átomo

de Rutherford seria, desta forma, instável [2].

Este problema difícil, o da estabilidade do átomo, na verdade levou à formulação de um modelo simples da estrutura atômica. Uma característica básica deste modelo, bastante bem sucedido, proposto por Niel Bohr em 1913, era a previsão do espectro da radiação emitida por certos átomos [3]. Ele postulou que os elétrons podem se mover entre órbitas subindo e descendo na escala, como se galgassem os degraus de uma escada, ideia essa conhecida por quantização proposta por Planck em 1900 [3]. Esses passos são conhecidos como saltos ou pulos quânticos. A diferença de energia entre os orbitais é adquirida ou perdida com o elétron absorvendo ou emitindo luz de uma frequência correspondente. Dessa maneira, Bohr pode descrever o conjunto de energias do hidrogênio, o átomo mais simples, com um elétron orbitando um único próton. Essas energias se encaixavam bem nas linhas espectrais do hidrogênio[3]. Portanto, é apropriado nesse momento descrever algumas das principais características desse espectro. A Figura 1 mostra a parte do espectro do hidrogênio atômico que está aproximadamente dentro da região de comprimento de onda de luz visível. Vemos que o espaçamento em comprimentos de ondas entre as linhas adjacentes do espectro diminui continuamente à medida que o comprimento de onda das linhas diminui.

Figura 1 – Espectro de Energia do Hidrogênio



Fonte: unicamp.br

Cerca de 1880, começaram os estudos quanto aos espectros de emissão dos átomos. Na época, muitos cientistas estudavam as linhas ou raios observados no espectro do átomo de hidrogênio, submetido à baixa pressão, quando uma corrente elétrica passava sobre ele [4]. A luz que é emitida pelos átomos consiste em linhas de frequência características, a que se dá o nome de espectros de frequências [5]. A regularidade óbvia do espectro do Hidrogênio fez com que muita gente obter uma fórmula empírica que representasse o comprimento de onda das linhas. Tal fórmula foi descoberta em 1885 por Johann Balmer. Ele encontrou a equação simples capaz de prever o comprimento de onda das nove primeiras linhas da série que em conhecida na época

[6].

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (1.1)$$

onde $n = 3, 4, 5 \dots$.

Isto desencadeou uma busca de fórmulas empíricas similares que se aplicariam a séries de linhas que pudessem ser identificados na distribuição complicada de linhas que constituem os espectros de outros elementos. A maior parte desse trabalho foi feita por Rydberg em 1890 [6].

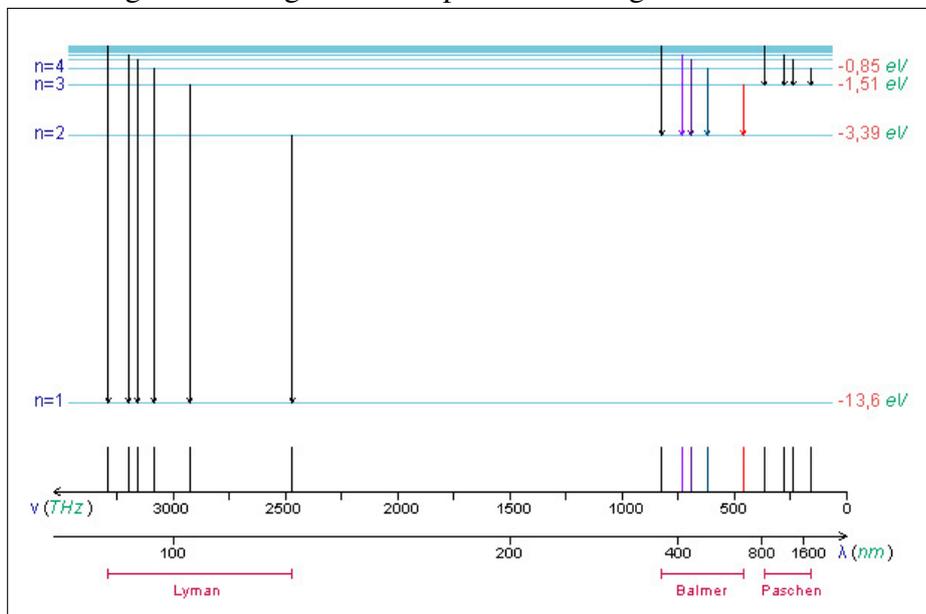
Em 1913, Niels Bohr desenvolveu um modelo que apresentava concordância quantitativa precisa com o espectro de hidrogênio [6]. Em seu modelo, ele mostrou que a energia do espectro do hidrogênio em qualquer estado é dado por:

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}, \quad (1.2)$$

onde $n = 1, 2, 3 \dots$ e $Z = 1$ para átomo de hidrogênio.

A equação (1.2) mostra que os valores de energia são quantizados. O modelo de Bohr é chamado de modelo atômico quântico.

Figura 2 – Diagrama de Espectro de Energia



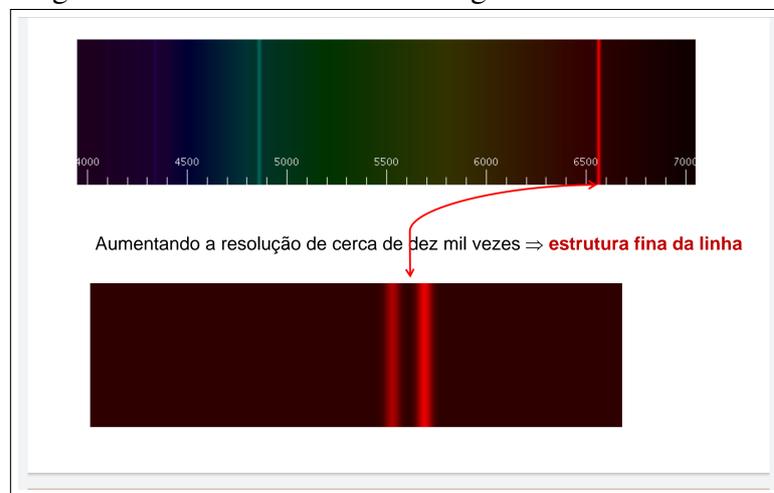
Fonte: [if.ufrgs.br/modelo de Bohr](http://if.ufrgs.br/modelo%20de%20Bohr)

O modelo atômico de Bohr foi prontamente aceito, embora falhasse na previsão dos espectros de átomos pesados e não explicasse o desdobramento das riscas em presença de campos elétricos ou magnéticos. A Figura 2 mostra o diagrama de espectro de energia de hidrogênio.

O seu modelo foi substituído no final dos anos 1920 por versões da mecânica quântica. Elas acomodaram as propriedades ondulatórias de um elétron e trataram a órbita como uma espécie de nuvem de probabilidade – uma região do espaço onde há alguma probabilidade de o elétron estar. Não é possível saber exatamente onde o elétron está em determinado instante [3].

Schrödinger em 1926 apresentou a resolução da sua equação para o átomo de hidrogênio [7]. Usando a mecânica quântica ele chegou no mesmo resultado para espectro de energia de átomo de hidrogênio, diferente de Bohr que usou a física clássica e física quântica para chegar na equação 1.2 para a energia (Apêndice A).

Figura 3 – Estrutura Fina do Hidrogênio



Fonte: unicamp.br/atomo de Bohr-Sommerfeld

Análises adicionais mostraram que essas linhas espectrais não eram puras, mas tinham estruturas finas. Vista em resolução realmente alta, uma linha do hidrogênio se revelava como duas linhas próximas, não uma [3], como mostra a Figura 3. Algo que, em 1892, Michelson observou e notou que a linha hidrogênio não tem um comprimento de onda único, mas consistia, na verdade, de duas linhas separadas por $0,14 \text{ \AA}$. Esta foi a primeira observação da estrutura fina do hidrogênio [8]. Os níveis de energia dos átomos mono-eletrônicos (hidrogênio, por exemplo), são, na verdade, uma excelente aproximação, por causa dos efeitos dinâmicos adicionais de origem relativística, que tem pouca influência se comparadas a energia potencial colombiana [9].

1.2 Estrutura Fina

Em princípio, quando observamos as linhas espectrais do Átomo de Hidrogênio de fora parecem ser uma única linha para cada comprimento de onda. No entanto, se observadas com alta resolução espectral nota-se um aspecto interessante e curioso nessas linhas. Verifica-se,

pois, que cada uma delas é, na verdade, um conjunto de linhas escuras muito próximas ou múltiplo. Por exemplo, a linha na região do ultravioleta denominada Lyman α , que ocorre em torno de 121,57 nm, de fato corresponde a duas linhas – um duplo, nos comprimentos de onda $\lambda_1 = 121,56682$ nm e $\lambda_2 = 121,56736$ nm [2]. Uma teoria consistente descrevendo corretamente essa estrutura fina do espectro só pode ser obtida com a inclusão de efeitos relativísticos e do momento angular intrínseco do elétron (spin) [2]. A estrutura fina se deve na verdade a dois mecanismos distintos: movimento relativístico e acoplamento spin-órbita. Eles desdobram os níveis em múltiplos de estados com energias ligeiramente diferentes. Essas estruturas de múltiplos são observados no espectro de emissão de átomos e são evidências diretas do spin do elétron [9]. A estrutura fina é uma pequena perturbação - menor que a energia de Bohr por um fator de α^2 , chamada de constante de estrutura fina [10]. A estrutura fina só é descrita corretamente se for levado em conta os dois mecanismos acima. Descoberta da estrutura fina do átomo de hidrogênio concedeu o Nobel de Física à Willis Eugene Lamb em 1955 [11] - Físico estadunidense nascido em Los Angeles, California, da Stanford University, Stanford, CA [12]. A estrutura fina dos espectros foi explicada quando os cientistas propuseram que os níveis de energias são formados por subdivisões, chamadas de subníveis [13].

1.3 Objetivos e a visão geral dos próximos capítulos

O objetivo deste trabalho é estudar e analisar as energias do átomo de hidrogênio quando é levada em conta os efeitos relativísticos e a interação do momento angular orbital com o spin do elétron (acoplamento spin-órbita), mostrar assim como seria as linhas espectrais do hidrogênio fazendo essas pequenas correções no átomo. As energias do átomo de hidrogênio são responsáveis pelo entendimento de alguns objetos e fenômenos do nosso dia a dia - exemplo, permite-nos uma interpretação da cor no teste da chama, fogos de artifício, lâmpadas de vapor de sódio ou de mercúrio e luminosos de neônio, luz laser [13].

Nos próximos capítulos, faremos uma discussão mais detalhada sobre o átomo de hidrogênio e a estrutura fina. O capítulo 2, apresentamos a solução de átomo de hidrogênio, a solução para espectro de energia do hidrogênio que o Schrödinger chegou, que de forma surpreendente acabaria por ser o mesmo a que o Bohr chegou na sua teoria sobre o átomo, como veremos com mais detalhes no apêndice A. Ainda no mesmo capítulo discutiremos sobre a teoria de perturbação independente de tempo, que é um método aproximativo usado para solucionar o problema que em princípio não tem uma solução analítica, que servirá de alicerce

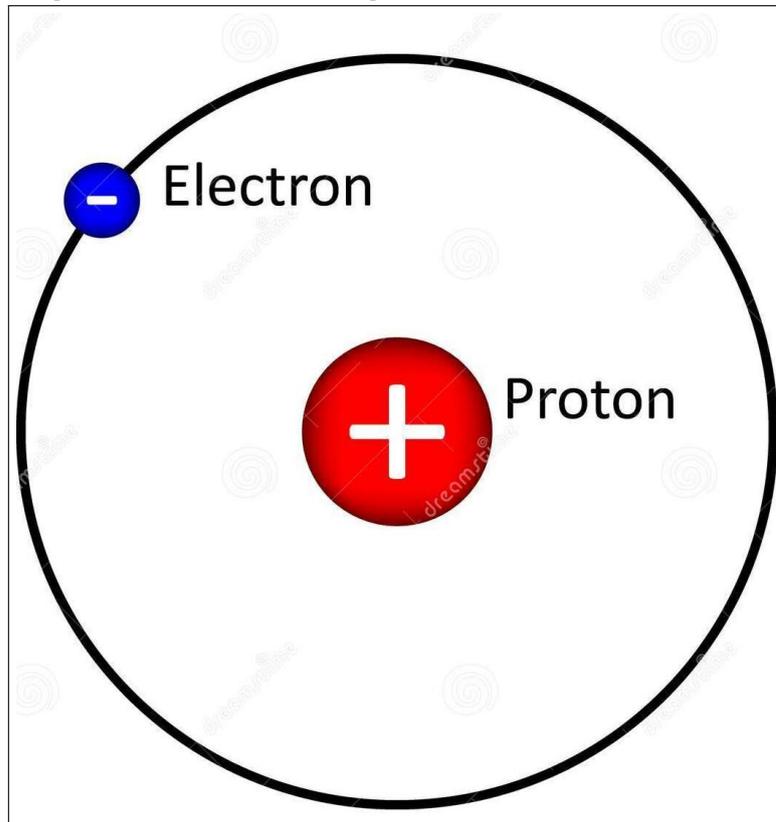
para o nosso estudo da estrutura fina no capítulo posterior. Já no capítulo 3 apresentaremos os cálculos da Estrutura Fina do Hidrogênio trazendo para discussão a correção relativística e acoplamento spin-órbita efeitos que provocam aparecimento das linhas 'secundárias' nos níveis de energia de átomo de hidrogênio e mostraremos como seria a equação de energia de átomo de hidrogênio quando levarmos em consideração esses dois mecanismos em conta no átomo de hidrogênio. No final do trabalho, traremos a conclusão em pormenor. No Apêndice A faremos a demonstração detalhada da energia do átomo de hidrogênio que o Bohr descreveu usando seu modelo semi-clássico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Solução do Átomo de Hidrogênio

Para uma descrição completa do átomo de hidrogênio, devemos descrever os movimentos do próton e do elétron. O núcleo do átomo de hidrogênio é cerca de 2000 vezes mais pesado do que um elétron. Por isso pode ignorar o movimento do núcleo e descrever o átomo simplesmente como elétron movendo-se com energia potencial $V(r)$ [14]. Assim, usaremos a equação de Schrödinger não-relativística e os efeitos magnéticos serão desprezados para fazer a solução da energia do átomo de hidrogênio. A Figura 4 mostra a configuração do átomo de hidrogênio, onde observamos um próton pesado e essencialmente imóvel de carga $+e$ junto de um elétron bem mais leve de carga $-e$ que orbita em torno dele, ligado pela atração mútua de cargas opostas.

Figura 4 – Átomo de hidrogênio



Fonte: google/dreamstime

Pela atração coulombiana, o potencial é:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (2.1)$$

A equação radial é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = Eu(r) \quad (2.2)$$

onde,

$$V_{ef} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$$

é o potencial efetivo com $V(r)$ potencial coulombiano e $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}$ é o termo centrífugo que tende a jogar a o elétron para fora (longe do próton). Substituir a equação (2.1) em (2.2), temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = Eu(r). \quad (2.3)$$

Nosso problema é resolver a equação (2.3) para $u(r)$ e determinar as energias permitidas. Usaremos o método da solução analítica para o oscilador harmônico[10]. Concentraremos as nossas atenções para o caso dos estados ligados discretos (energias negativas, $E < 0$) que representam o átomo de hidrogênio, isto é, o elétron está preso ao núcleo formando assim o átomo. Dividindo por E , ambos os lados da equação (2.3) e trabalhando ela, temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2mE} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2mE} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = u(r) \\ & -\frac{\hbar^2}{2mE} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2mE} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) - u(r) = 0 \\ & -\frac{\hbar^2}{2mE} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2mE} \frac{l(l+1)}{r^2} - 1 \right] u(r) = 0 \\ & -\frac{\hbar^2}{2mE} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{\hbar^2}{2mE} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2mE} \frac{l(l+1)}{r^2} - 1 \right] u(r) = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Como estamos interessados em estados ligados ($E < 0$), então faremos

$$K^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

daí,

$$\frac{1}{K^2} = -\frac{\hbar^2}{2mE} \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) em (2.4):

$$\frac{1}{K^2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 K} \frac{1}{Kr} - \frac{l(l+1)}{K^2 r^2} - 1 \right] u(r) = 0. \quad (2.6)$$

Fazendo mudança de variável na equação 2.6:

$$\rho = Kr \quad (2.7)$$

e

$$\rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 K}. \quad (2.8)$$

Seguem das equações (2.6), (2.7) e (2.8) que

$$\frac{1}{K^2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - 1 \right] u(r) = 0. \quad (2.9)$$

Da equação 2.7 é fácil de mostrar que

$$d\rho^2 = K^2 dr^2$$

$$\frac{1}{d\rho^2} = \frac{1}{K^2} \frac{1}{dr^2}.$$

Fazendo $u(r) = u(\rho)$ e multiplicando ambos os lados por $d^2 u(r)$, daí

$$\frac{1}{K^2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2}.$$

Substituindo esta informação na equação 2.9, temos:

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - 1 \right] u(\rho) = 0. \quad (2.10)$$

A equação (2.10) é uma equação diferencial ordinária (EDO) homogênea da 2ª ordem com coeficiente constante. A sua solução não é trivial. Vamos solucioná-la através de análise assintótica. Quando $\rho \rightarrow \infty$

$$\frac{\rho_0}{\rho} \rightarrow 0$$

$$\frac{l(l+1)}{\rho^2} \rightarrow 0$$

a equação (2.10) fica,

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} - u(\rho) = 0. \quad (2.11)$$

A solução para equação (2.11) é:

$$u(\rho) = Ae^\rho + Be^{-\rho}. \quad (2.12)$$

Porém, a equação (2.12) diverge no termo e^ρ quando $\rho \rightarrow \infty$. Para evitar isso faremos $A = 0$ como forma de eliminar o primeiro termo da equação (2.12). Fazendo isso, a equação (2.12) fica,

$$u(\rho) = Be^{-\rho}. \quad (2.13)$$

Lembrando que ρ carrega r, significa que estamos a supor que a órbita do átomo de hidrogênio poderia vir a ser infinito. Quando isso acontece, o elétron desprende do próton e sairemos do caso de estados ligados para estados espalhados, que não seria o nosso foco. Para contornar isso, removeremos o comportamento assintótico que havíamos colocado. Faremos isso introduzindo uma nova função, $v(\rho)$, na equação (2.13) que nos garantirá que a órbita na irá para infinito. Desprezando a constante B na equação (2.13), temos

$$u(\rho) = e^{-\rho}v(\rho). \quad (2.14)$$

Derivar $u(\rho)$ e substituir na equação (2.10), temos:

$$\begin{aligned} \frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2} &= \frac{d}{d\rho} \frac{d}{d\rho} (e^{-\rho}v(\rho)) \\ \frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2} &= \frac{d}{d\rho} (-e^{-\rho}v(\rho) + e^{-\rho} \frac{dv(\rho)}{d\rho}) \\ \frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2} &= e^{-\rho}v(\rho) - e^{-\rho} \frac{dv(\rho)}{d\rho} + e^{-\rho} \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} - e^{-\rho} \frac{dv(\rho)}{d\rho} \\ \frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2} &= e^{-\rho} \left(\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} - 2 \frac{dv(\rho)}{d\rho} + v(\rho) \right) \\ e^{-\rho} \left[\left(\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} - 2 \frac{dv(\rho)}{d\rho} + v(\rho) \right) + \left(\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - 1 \right) v(\rho) \right] &= 0 \end{aligned}$$

Como $e^{-\rho} \neq 0$ então,

$$\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} - 2 \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \left(\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - 1 + 1 \right) v(\rho) = 0$$

$$\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} - 2 \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \left(\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) v(\rho) = 0.. \quad (2.15)$$

Pelo visto complicamos um pouco nessa nossa tentativa de remover a assíntota, pois a EDO acima não é fácil de resolver também, então usaremos o método de série. Supondo que a solução da equação (2.15) é:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^{j+s}, \quad (2.16)$$

onde C_j é o coeficiente de expansão para ser encontrado. O nosso foco passa em encontrar o valor do coeficiente e a variável s que apareceu na série. Derivar a equação 2.16 e substituir em (2.15), temos:

$$\frac{dv(\rho)}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) C_j \rho^{j+s-1}$$

$$\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+s-1)(j+s) C_j \rho^{j+s-2}$$

daí,

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} (j+s-1)(j+s) C_j \rho^{j+s-2} - 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) C_j \rho^{j+s-1} + \left[\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^{j+s} &= 0 \\ \sum_{j=0}^{\infty} (j+s-1)(j+s) C_j \rho^{j+s-2} - 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) C_j \rho^{j+s-1} + \rho_0 \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^{-1} \rho^{j+s} - l(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^{-2} \rho^{j+s} &= 0 \\ \sum_{j=0}^{\infty} (j+s-1)(j+s) C_j \rho^{j+s-2} - 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) C_j \rho^{j+s-1} + \rho_0 \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^{j+s-1} - l(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^{j+s-2} &= 0. \end{aligned}$$

Juntando os termos iguais, temos:

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+s-1)(j+s) - l(l+1)] C_j \rho^{j+s-2} + \sum_{j=0}^{\infty} [-2(j+s) + \rho_0] C_j \rho^{j+s-1} = 0.$$

Abrindo somatório para $j = 0$ no primeiro termo, temos

$$[(s-1)s - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} + \sum_{j=1}^{\infty} [(j+s-1)(j+s) - l(l+1)] C_j \rho^{j+s-2} + \sum_{j=0}^{\infty} [-2(j+s) + \rho_0] C_j \rho^{j+s-1} = 0.$$

Fazendo no segundo somatório $j = j' - 1$ (para $j = 0 \rightarrow j' = 1$), temos

$$\begin{aligned} [(s-1)s - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} + \sum_{j=1}^{\infty} [(j+s-1)(j+s) - l(l+1)] C_j \rho^{j+s-2} \\ + \sum_{j'=1}^{\infty} [\rho_0 - 2(j'+s-1)] C_{j'-1} \rho^{j'+s-2} = 0. \end{aligned}$$

Evidenciando os somatórios e lembrando que j do primeiro somatório é igual a j' do segundo somatório (substituiremos j' por j), temos:

$$[(s-1)s - l(l+1)]C_0\rho^{s-2} + \sum_{j=1}^{\infty} \{ [(j+s-1)(j+s) - l(l+1)]C_j + [\rho_0 - 2(j+s-1)]C_{j-1} \} \rho^{j+s-2} = 0$$

daí notamos que,

$$(s-1)s - l(l+1) = 0$$

então, $s = -l$ ou $s = l+1$. Também notamos que,

$$[(j+s-1)(j+s) - l(l+1)]C_j + [\rho_0 - 2(j+s)]C_{j-1} = 0$$

$$C_j = \frac{2(j+s-1) - \rho_0}{(j+s-1)(j+s) - l(l+1)} C_{j-1}.$$

Lembrando que $s = l+1$, então,

$$C_j = \frac{2(j+l+1-1) - \rho_0}{(j+l+1-1)(j+l+1) - l(l+1)} C_{j-1}$$

$$C_j = \frac{2(j+l) - \rho_0}{(j+l)(j+l+1) - l(l+1)} C_{j-1}. \quad (2.17)$$

A equação (2.17) é chamada de fórmula de recursão. Ela determina os coeficientes que por sua vez determina equação (2.16). Para valores muito grande de j (que corresponde a ρ muito grande) notamos que o termo

$$\frac{\rho_0}{(j+l)(j+l+1) - l(l+1)} \rightarrow 0$$

e o termo

$$\frac{2(j+l)}{(j+l)(j+l+1) - l(l+1)} \rightarrow \frac{2}{j}.$$

Logo, a equação da recursão fica:

$$C_j = \frac{2}{j} C_{j-1}. \quad (2.18)$$

Para $j = 1$, temos $C_1 = 2C_0$; para $j = 2$, temos $C_2 = C_1 = 2C_0$; para $j = 3$, temos $C_3 = \frac{2}{3}C_2 = \frac{2}{3}C_1 = \frac{4}{3}C_0$...fazendo isso por um longo período nota-se que

$$C_j = \frac{2}{j} \frac{2}{j-1} \frac{2}{j-2} \cdots C_0$$

isto é, o coeficiente posterior é escrito em termo de anterior. Com isto a equação exata é

$$C_j = \frac{2^j}{j!} C_0. \quad (2.19)$$

Substituir a equação (2.19) em equação (2.16) e lembrando que $s = l + 1$, temos:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} C_0 \rho^{j+l+1}$$

$$v(\rho) = C_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j \rho^{l+1}$$

$$v(\rho) = \rho^{l+1} C_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2\rho)^j}{j!}. \quad (2.20)$$

Encontramos uma solução matemática, mas não uma solução física. Ela representa uma situação na qual é menos provável que o elétron esteja perto do próton! Já que suponhamos desde do início que o $\rho \rightarrow \infty$. É sempre mais provável que ele seja encontrado em raios muito grandes. Podemos ter uma ideia observando o que acontece longe do próton – para grandes valores de ρ [15]. Para que $u(\rho)$ da equação (2.14) se permaneça finita quando $\rho \rightarrow \infty$ precisamos que a série que representa $v(\rho)$ termine, então, significa que existe um j_{max} de modo que $C_{j_{max}+1} = 0$. Para que isto aconteça $2(j+l) - \rho_0$ da equação (2.17) tem que ser

$$2(j_{max} + l + 1) - \rho_0 = 0$$

sendo $n = j_{max} + l + 1$ daí,

$$2n - \rho_0 = 0$$

$$\rho_0 = 2n \quad (2.21)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$

Da equação 2.8 vimos que

$$\rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2K}.$$

Igualando isso a equação (2.21), temos

$$2n = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2K}.$$

Isolando K e elevando ambos os lados ao quadrado, temos

$$K = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{n}$$

$$K^2 = \frac{m^2e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^4} \frac{1}{n^2}. \quad (2.22)$$

Igualando a equação (2.22) com inverso da equação (2.5), temos

$$\frac{m^2e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^4} \frac{1}{n^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

daí,

$$E_n = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.23)$$

A equação 2.23 é a energia do átomo do hidrogênio. É o mesmo resultado que o Bohr chegou na sua teoria usando física clássica e teoria quântica. Aqui, porém, é um resultado exato da mecânica quântica. Entretanto esse foi o primeiro grande sucesso da teoria de Schrödinger, poder reproduzir esse resultado a partir de uma equação básica de movimento para o elétron 2.23.[15] Para $n = 1$, temos a energia do estado fundamental de átomo do hidrogênio dado por

$$E_1 = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}. \quad (2.24)$$

Substituindo todos valores das constantes na equação 2.24 vê-se que

$$E_1 = -13,6eV \quad (2.25)$$

daí, a equação 2.23 pode ser escrita como

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad (2.26)$$

$$E_n = \frac{-13,6eV}{n^2}. \quad (2.27)$$

Sendo

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = AY_l^m \frac{e^{(-\rho)}}{r} \sum_{j=0}^{n-l-1} \rho^{j+l+1} \quad (2.28)$$

a função de onda do átomo do hidrogênio, onde A é a constante da normalização da função (para ser encontrada), e

$$Y_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta) \quad (2.29)$$

é o harmônico esférico escrita em termo da função associada de Legendre

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x) \quad (2.30)$$

com $x = \cos\theta$ e $P_l(x)$, polinômio de Legendre, é

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx}\right)^l (x^2 - 1)^l. \quad (2.31)$$

A equação (2.23) não depende de l e m , números quânticos relacionados a momento angular. Isto faz com que os níveis excitados do átomo de hidrogênio sejam degenerados. A degenerescência de energia corresponde ao número de estados com mesma energia. Sabendo que, para cada valor de l existem $(2l + 1)$ valores de m , então, o grau da degenerescência da energia do átomo do hidrogênio com número principal, n , é dado por

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (2.32)$$

Isto nos diz que, por exemplo, para $n = 2$, o elétron estará quatro vezes mais afastado do núcleo do que no estado fundamental [16]. O raio de Bohr é obtido a partir da equação (2.23), reescrevendo ela como:

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2}$$

mas da equação 2.21, temos

$$K^2 = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}.$$

Substituir E_n , temos

$$K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2}$$

$$K^2 = \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{n^2}.$$

O termo entre parenteses é o inverso do raio de Bohr. Assim o raio de Bohr é dado por:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}. \quad (2.33)$$

Substituindo todos valores da constante na equação (2.33), vê-se que

$$a = 0,529 \cdot 10^{-10} m = 0,529 \text{ \AA} \quad (2.34)$$

Å é chamado de Angström. Daí,

$$K = \frac{1}{na}.$$

Logo ρ em termos de raio de Bohr é

$$\rho = \frac{r}{na}. \quad (2.35)$$

No átomo do hidrogênio a energia fica totalmente determinada por n . Então, exceto pelo estado fundamental ($n = 1$), a cada nível de energia correspondem mais de um estado do sistema, isto é, pondo de lado o estado fundamental ψ_{100} todos outros estados partilham as mesmas energias o que faz o átomo do hidrogênio altamente degenerado (como veremos mais na frente). O número quântico n é denominado número quântico principal. A equação (2.23) mostra que as energias não relativísticas dependem apenas n e, assim como o modelo de Bohr, a equação de Schrödinger é incapaz de prever uma estrutura fina no espectro de linhas.

2.2 Teoria de Perturbação independente do tempo

Na mecânica celeste as pequenas alterações na órbita terrestre é devido a atração do Planeta Júpiter. Para fazer uma estimativas dessas pequenas correções, elaborou-se o método aproximativo, que permitia a utilização, como ponto de partida, da órbita terrestre não perturbada, isto é, calculada omitindo-se Júpiter, calculando-se diretamente as modificações que deviam ser introduzidas na órbita não perturbada. O aperfeiçoamento dessa técnica levou até mesmo a descoberta de novos planetas - (Netuno, por exemplo, "traído" pela perturbação que causava na órbita de Urano). A mecânica quântica tomou emprestada a mecânica celeste essa ideia e surgiu assim a teoria das perturbações [14].

A teoria das perturbações visa a partir da solução conhecida de certos problemas, obter uma solução aproximada de problemas que, em algum sentido, são próximos ao problema resolvido [14]. São poucos os problemas em mecânica quântica - seja com Hamiltonianos dependentes ou independente de tempo - que podem ser resolvidos exatamente. Nos outros casos, somos inevitavelmente forçados a recorrer a algum tipo de aproximação [17]. Praticamente cada problema indo além do poço de potencial, do oscilador harmônico ou do átomo de hidrogênio sem spin e campos externos é impossível resolver analiticamente [18]. O método de aproximação que consideraremos aqui é a teoria de perturbação independente do tempo, por vezes conhecida como teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger [17]. O método de perturbação estacionária ou

de perturbação independente do tempo é útil para avaliar pequenas perturbações do sistema, por exemplo, por campos elétricos ou magnéticos externos [18]

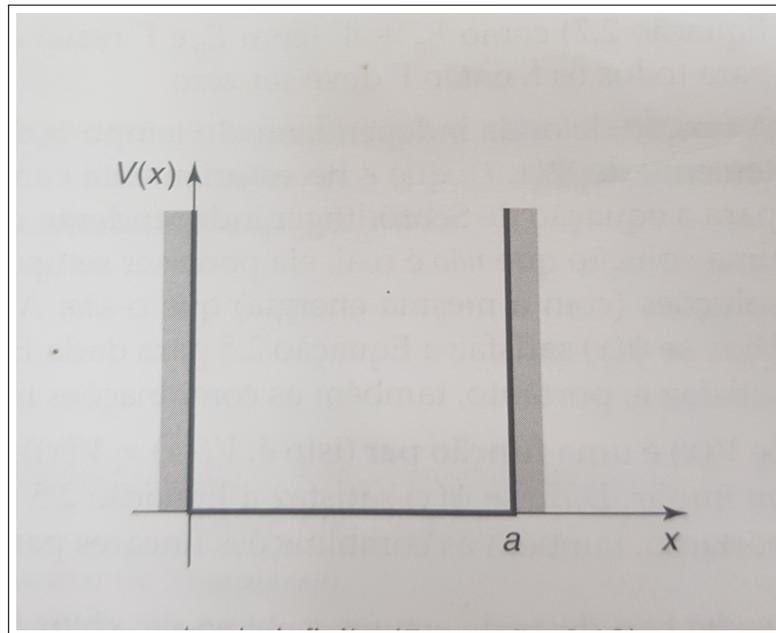
2.2.1 Teoria de perturbação não degenerada

A Figura 5 mostra o poço quadrado infinito de tamanho a . A equação de Schrödinger independente de tempo para esse potencial é:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \quad (2.36)$$

onde H_n^0 forma conjunto de autofunções ortonormais e normalizados com autovalores E_n^0 correspondentes. A Figura 6 mostra o mesmo poço, mas só que agora provocamos uma pequena perturbação de modo que surge um levantamento no poço. Qual seria as novas autofunções com seus autovalores correspondentes? Como perturbamos o poço o potencial muda e torna-se complicado resolver com exatidão a equação de Schrödinger independente do tempo, equação (2.36).

Figura 5 – Poço quadrado infinito não perturbado

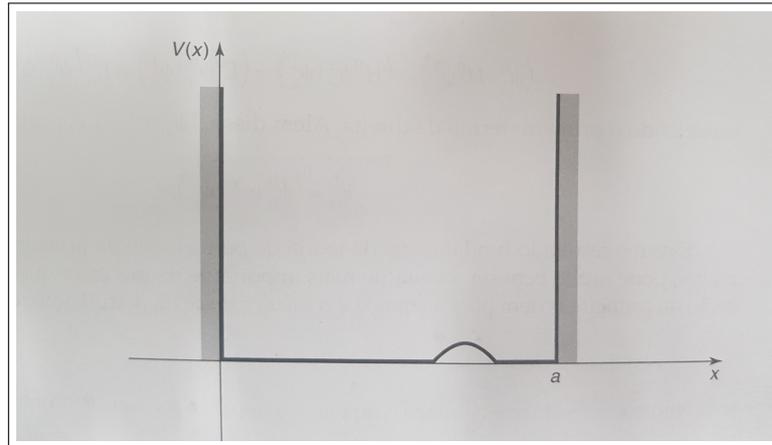


Fonte: Griffiths: Mecânica Quântica 2ª ed.

Para resolver esse problema, vamos supor que ψ_n e E_n são novas autofunções e novos autovalores correspondentes ao nosso problema. A equação de Schrödinger é:

$$H \psi_n = E_n \psi_n, \quad (2.37)$$

Figura 6 – Poço quadrado infinito perturbado



Fonte: Griffiths: Mecânica Quântica 2ª ed.

onde H , o novo hamiltoniano do sistema, é dado por $H = H^0 + \lambda H'$ em que H^0 é o hamiltoniano não perturbado (indicado pelo sub-escrito 0), H' é a perturbação e λ é um número pequeno chamado de parâmetro da perturbação. Escreveremos a nova função de onda e energia em uma expansão em séries

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots \quad (2.38)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (2.39)$$

O expoente indica a ordem de correção e mais na frente veremos a sua utilidade. Substituindo a equação 2.38 e a equação (2.39) na equação (2.37), e lembrando que $H = H^0 + \lambda H'$, temos:

$$(H^0 + \lambda H')(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots).$$

Trabalhando o lado esquerdo da equação acima e desprezando os termos para λ maiores que grau dois (pois λ é pequeno) temos,

$$H^0 \psi_n^0 + \lambda H^0 \psi_n^1 + \lambda^2 H^0 \psi_n^2 + \lambda H' \psi_n^0 + \lambda^2 H' \psi_n^1 + \dots$$

Agora trabalhando o lado direito da mesma equação e desprezando os termos para λ maiores que grau dois temos,

$$E_n^0 \psi_n^0 + \lambda E_n^0 \psi_n^1 + \lambda^2 E_n^0 \psi_n^2 + \lambda E_n^1 \psi_n^0 + \lambda^2 E_n^1 \psi_n^1 + \lambda^2 E_n^2 \psi_n^0 + \dots$$

Juntando e igualando os termos do mesmo grau de expoente de λ , temos

$$H^0 \psi_n^0 + \lambda (H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0) + \lambda^2 (H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1) = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda (E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0) + \lambda^2 (E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0)$$

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0. \quad (2.40)$$

$$H^0 \psi_n^1 + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0. \quad (2.41)$$

$$H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0. \quad (2.42)$$

A equação (2.40) é a menor ordem da perturbação que corresponde ao caso não perturbado (equação (2.36)). A equação (2.41) é a correção da primeira ordem da perturbação. A equação (2.42) é a correção de segunda ordem da perturbação, assim por diante. O parâmetro da perturbação, λ , regula a perturbação e nos manteria cientes das diferentes ordens, normalmente o seu valor varia de zero à um, porque estamos perante uma aproximação. Neste caso, diremos que $\lambda = 1$ [10].

2.2.1.1 Teoria de primeira ordem

Com a equação para correção da primeira ordem, procuraremos a equação fundamental para energia e função de onda para o problema como do poço quadrado infinito perturbado. Fazendo o produto interno com ψ_n^0 em ambos os lados da equação (2.41), temos

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^0 | H^0 \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | H' \psi_n^0 \rangle &= \langle \psi_n^0 | E_n^0 \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | E_n^1 \psi_n^0 \rangle \\ \langle \psi_n^0 | H^0 \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | H' \psi_n^0 \rangle &= E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Da definição de Hermitiano e da ortogonalidade da função de onda

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^0 | H^0 \psi_n^1 \rangle &= \langle H^0 \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle \\ \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle &= 1. \end{aligned}$$

Isto mostra que o primeiro termo a esquerda e primeiro termo a direita são iguais, logo se cancelam, daí a equação (2.43) fica,

$$\langle \psi_n^0 | H' \psi_n^0 \rangle = E_n^1$$

então,

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle. \quad (2.44)$$

Este é o resultado fundamental da teoria de perturbação de primeira ordem para o autovalor das energias. Ele nos dá a correção da primeira ordem da energia a partir do estado não perturbado. É o valor esperado da perturbação no estado não perturbado [10].

Agora vamos a procura da equação que nos garante a correção de primeira ordem para a função de onda. Reescrevendo a equação (2.41), temos

$$\begin{aligned} H^0 \psi_n^1 - E_n^0 \psi_n^1 &= E_n^1 \psi_n^0 - H' \psi_n^0 \\ (H^0 - E_n^0) \psi_n^1 &= -(H' - E_n^1) \psi_n^0. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Olhando bem para equação (2.45) ela equivale a uma equação diferencial não homogênea para a variável desconhecida ψ_n^1 . Ela não é trivial de solucionar. Para tanto escreveremos a solução da EDO em termo de expansão em séries.

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} C_m^n \psi_m^0, \quad (2.46)$$

onde ψ_m^0 constitui conjunto de funções de ondas não perturbadas ortogonais a ψ_n^0 , e C_m^n é o coeficiente de expansão que por agora é desconhecido. No somatório da equação 2.46 não há necessidade de incluir $m = n$, como veremos a seguir abrindo o somatório para $n = m$ (caso restrito) e mantendo os outros termos, temos

$$C_n^n \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} C_m^n \psi_m^0. \quad (2.47)$$

Substituir a equação (2.47) em equação (2.45), vem

$$(H^0 - E_n^0)(C_n^n \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} C_m^n \psi_m^0) = -(H' - E_n^1) \psi_n^0$$

$$C_n^n H^0 \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} C_m^n H^0 \psi_m^0 - C_n^n E_n^0 \psi_n^0 - \sum_{m \neq n} C_m^n E_n^0 \psi_m^0 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0$$

$$C_n^n E_n^0 \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} C_m^n H^0 \psi_m^0 - C_n^n E_n^0 \psi_n^0 - \sum_{m \neq n} C_m^n E_n^0 \psi_m^0 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0.$$

Eliminando os termos semelhantes e colocando o somatório em evidência a equação acima fica,

$$(H^0 - E_n^0) \sum_{m \neq n} C_m^n \psi_m^0 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0.$$

O termo do somatório é a equação (2.46), daí

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^1 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0.$$

Isto mostra que os termos em que $m = n$ não são necessários, logo os descartaremos. Agora que vimos que o somatório faz sentido, vamos voltar ao que queremos encontrar realmente que é C_m^n que por sua vez determinará a equação (2.46). Substituir a equação (2.46) na equação (2.45), temos

$$\sum_{m \neq n} (H^0 - E_n^0) C_m^n \psi_m^0 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0$$

$$\sum_{m \neq n} C_m^n (H^0 \psi_m^0 - E_n^0 \psi_m^0) = -(H' - E_n^1) \psi_n^0.$$

Como ψ_m^0 satisfaz a equação de Schrödinger não perturbada (equação (2.36)) então

$$H^0 \psi_m^0 = E_m^0 \psi_m^0$$

daí,

$$\sum_{m \neq n} C_m^n (E_m^0 \psi_m^0 - E_n^0 \psi_m^0) = -(H' - E_n^1) \psi_n^0$$

$$\sum_{m \neq n} C_m^n (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 = -(H' - E_n^1) \psi_n^0.$$

Fazendo o produto interno com ψ_l^0 em ambos os lados, vem

$$\sum_{m \neq n} C_m^n (E_m^0 - E_n^0) \langle \psi_l^0 | \psi_m^0 \rangle = -\langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \langle \psi_l^0 | \psi_n^0 \rangle. \quad (2.48)$$

Se tomarmos na equação (2.48) $l = n$, o produto do lado esquerdo vai a zero,

$$\langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = 0$$

mas, por outro lado, o segundo termo do produto de lado direito vai à 1 ($\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle = 1$) e retornaremos a equação (2.44). Se tomarmos na equação (2.48) $l = m$ a ordem inverte e a equação (2.48) se torna

$$(E_m^0 - E_n^0) C_m^n = -\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

logo,

$$C_m^n = \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (2.49)$$

Substituindo a equação (2.49) em equação (2.46), vê-se que

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0. \quad (2.50)$$

Na equação (2.50) nota-se que ela é válida enquanto n for diferente de m . Para o caso $n = m$ perde-se a correção para primeira ordem da função de onda (ela dispara ao infinito e perderemos a visão da partícula) e a teoria de perturbação seria inválida. Caso isso aconteça teremos de substituir a teoria de perturbação para o caso degenerada que veremos mais na frente. A equação (2.50) expressa a correção da primeira ordem para a função de onda, ψ_n^1 .

2.2.1.2 Energias de segunda ordem

Dando seguimento a solução do nosso problema, vamos achar agora a equação de correção da segunda ordem para a energia que é o mais longe que iremos nesse nosso estudo. Da equação (2.42), vimos que

$$H^0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0.$$

Fazendo o produto interno com ψ_n^0 , temos

$$\langle \psi_n^0 | H^0 \psi_n^2 \rangle + \langle \psi_n^0 | H' \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle.$$

Usando a definição de hermitiano e da ortogonalidade da função de onda, o primeiro termo da esquerda se cancela com o primeiro termo da direita e o produto de último termo a direita vai à 1, daí, chega-se

$$\langle \psi_n^0 | H' \psi_n^1 \rangle = E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^2$$

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^1 \rangle - E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle \quad (2.51)$$

mas,

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} C_m^n \langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = 0, \quad (2.52)$$

substituindo a equação (2.52) em equação (2.51) e lembrando que o fato de m diferente de n o produto da direita da equação (2.51) vai à zero, logo,

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^1 \rangle. \quad (2.53)$$

Substituindo a equação (2.46) no ket da equação (2.53), temos

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | H' | \sum_{m \neq n} C_m^n \psi_m^0 \rangle$$

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} C_m^n \langle \psi_n^0 | H' | \psi_m^0 \rangle.$$

Substituindo na equação acima a equação (2.49), temos

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

daí,

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (2.54)$$

A equação 2.54 mostra o resultado fundamental da teoria de perturbação de segunda ordem. De novo ela não pode ser usado para funções de ondas que compartilham a mesma energia.

2.2.2 Teoria de perturbação degenerada

Durante nosso estudo da teoria de perturbação não degenerada vimos que a equação (2.50) e a equação (2.54) são válidas para o caso em que as funções de ondas distintas não partilham mesma energia, porém, existe casos em que os estados partilham mesmas energias, exemplo disso é o átomo de hidrogênio, um átomo altamente degenerado[10]. Ao aplicarmos a teoria de perturbação não degenerada para fazer a correção na energia de átomo do hidrogênio seria impossível, algumas vezes, pois elas falham. Para contornar isso usa-se a teoria de perturbação degenerada. Começaremos esse estudo com o caso mais simples, quando dois autofunções partilham da mesma energia, mais na frente estenderemos o estudos para caso mais geral.

2.2.2.1 Degenerescência dupla

Suponha que ψ_a^0 e ψ_b^0 dois estados não perturbados distintos de H^0 com energia E_a^0 e E_b^0 , respectivamente, normalizados e ortogonais

$$H^0 \psi_a^0 = E_a^0 \psi_a^0 \quad (2.55)$$

$$H^0 \psi_b^0 = E_b^0 \psi_b^0 \quad (2.56)$$

$$\langle \psi_a^0 | \psi_b^0 \rangle = 0 \quad (2.57)$$

tal que $E_a^0 = E_b^0 = E^0$

$$H^0 \psi_a^0 = E^0 \psi_a^0 \quad (2.58)$$

$$H^0 \psi_b^0 = E^0 \psi_b^0 \quad (2.59)$$

de modo que a combinação linear dos dois estados produz um estado ψ^0 de H^0 , com o mesmo autovalor E^0 .

$$\psi^0 = \alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0. \quad (2.60)$$

Prova: Aplicando o operador H^0 em equação 2.60

$$H^0 \psi^0 = \alpha H^0 \psi_a^0 + \beta H^0 \psi_b^0$$

$$H^0 \psi^0 = \alpha E^0 \psi_a^0 + \beta E^0 \psi_b^0$$

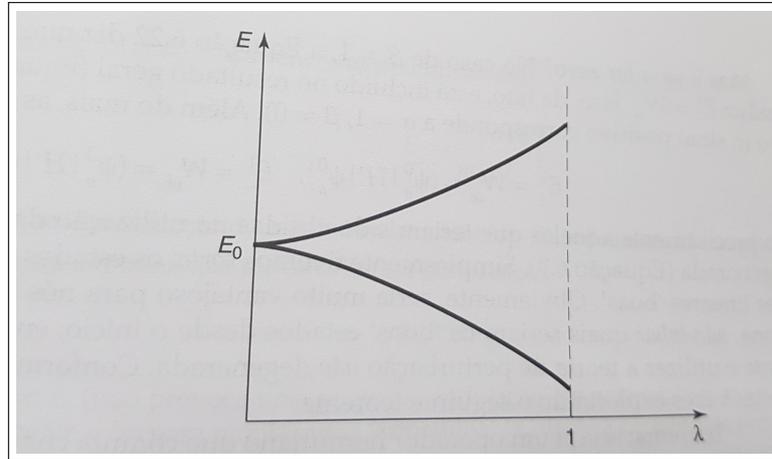
$$H^0 \psi^0 = E^0 (\alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0)$$

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0. \quad (2.61)$$

A figura 7 mostra o comportamento da energia comum dos dois estados quando aplicamos a perturbação. Pela figura percebe-se que há uma divergência na energia, uma

quebra na degenerescência da energia única tornando assim em duas energias na medida que regulamos a perturbação para $\lambda = 1$. Quando paramos de perturbar o sistema, a parte superior

Figura 7 – Energia perturbada



Fonte: Griffiths: Mecânica Quântica - 2ª ed.

(estado superior) da energia divergida reduz a uma combinação linear diferente e ortogonal da combinação linear da parte inferior (estado inferior) da energia divergida, exemplo

$$\alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0$$

para estado superior e

$$\alpha' \psi_a^0 + \beta' \psi_b^0.$$

para estado inferior, sendo que ambos os estados possuem energia E^0 , o problema que aparece é qual estado devemos pegar para resolver nosso problema, pois não sabemos dos dois estados qual constitui uma boa combinação linear. Como temos essa furada, vamos supor que

$$H\psi = E\psi \quad (2.62)$$

é a forma genérica de bons estados (estados cuja combinação linear nos permite fazer a correção da energia dos estados degenerados), onde H é a perturbação dado por $H = H^0 + \lambda H'$, $\psi = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \dots$ e $E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots$. Substituindo isso na equação (2.62) e fazendo o mesmo que fizemos para o caso não degenerado chegamos em

$$H^0 E^0 = E^0 \psi^0$$

$$H^0 \psi^1 + H' \psi^0 = E^0 \psi^1 + E^1 \psi^0. \quad (2.63)$$

Fazendo o produto interno com ψ_a^0 na equação 2.63

$$\langle \psi_a^0 | H^0 \psi^1 \rangle + \langle \psi_a^0 | H' \psi^0 \rangle = E^0 \langle \psi_a^0 | \psi^1 \rangle + E^1 \langle \psi_a^0 | \psi^0 \rangle$$

lembrando que

$$\langle \psi_a^0 | H^0 | \psi^1 \rangle = E^0 \langle \psi_a^0 | \psi^1 \rangle$$

é hermitiano, então o primeiro termo da esquerda se cancela com o primeiro termo da direita, daí

$$\langle \psi_a^0 | H' | \psi^0 \rangle = E^1 \langle \psi_a^0 | \psi^0 \rangle \quad (2.64)$$

Substituindo a equação (2.60) na equação (2.64) e lembrando da ortogonalidade do estado ψ_a^0 e ψ_b^0 equação (2.57), temos

$$\begin{aligned} \langle \psi_a^0 | H' | \alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0 \rangle &= E^1 \langle \psi_a^0 | \alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0 \rangle \\ \alpha \langle \psi_a^0 | H' | \psi_a^0 \rangle + \beta \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle &= \alpha E^1 \langle \psi_a^0 | \psi_a^0 \rangle + \beta E^1 \langle \psi_a^0 | \psi_b^0 \rangle \end{aligned}$$

como $\langle \psi_a^0 | \psi_a^0 \rangle = 1$, e o último termo da direita vai à zero, então

$$\alpha \langle \psi_a^0 | H' | \psi_a^0 \rangle + \beta \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle = \alpha E^1$$

$$\alpha W_{aa} + \beta W_{ab} = \alpha E^1 \quad (2.65)$$

com

$$W_{aa} = \langle \psi_a^0 | H' | \psi_a^0 \rangle$$

e

$$W_{ab} = \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle.$$

Fazendo o mesmo procedimento utilizando ψ_b^0 , chegamos em

$$\alpha W_{ba} + \beta W_{bb} = \beta E^1 \quad (2.66)$$

com

$$W_{ba} = \langle \psi_b^0 | H' | \psi_a^0 \rangle$$

e

$$W_{bb} = \langle \psi_b^0 | H' | \psi_b^0 \rangle.$$

A equação(2.65) e equação (2.66) formam um conjunto de sistema para E^1 que vamos resolver multiplicando W_{ab} em equação (2.66)

$$\alpha W_{ab} W_{ba} + \beta W_{ab} W_{bb} = E^1 \beta W_{ab}$$

$$\alpha W_{ab} W_{ba} + \beta W_{ab} (W_{bb} - E^1) = 0. \quad (2.67)$$

Da equação (2.65), temos

$$\beta W_{ab} = \alpha (E^1 - W_{aa})$$

Substituindo esta informação na equação 2.67, temos

$$\alpha W_{ab} W_{ba} + \alpha (E^1 - W_{aa})(W_{bb} - E^1) = 0$$

$$\alpha [W_{ab} W_{ba} + (E^1 - W_{aa})(W_{bb} - E^1)] = 0$$

sendo $\alpha \neq 0$ então

$$W_{ab} W_{ba} - (E^1)^2 + E^1 W_{bb} + E^1 W_{aa} - W_{aa} W_{bb} = 0$$

$$(E^1)^2 - E^1 (W_{aa} + W_{bb}) + (W_{aa} W_{bb} - W_{ab} W_{ba}) = 0$$

lembrando que

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Usando esta solução quadrática para o nosso problema e lembrando que $W_{ba} = W_{ab}^*$ e $W_{ab} W_{ab}^* = |W_{ab}|^2$, temos

$$E_{\pm}^1 = \frac{1}{2} [W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} + W_{bb})^2 - 4(W_{aa} W_{bb} - |W_{ab}|^2)}]$$

$$E_{\pm}^1 = \frac{1}{2} [W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{W_{aa}^2 + W_{bb}^2 + 2W_{aa} W_{bb} - 4W_{aa} W_{bb} + 4|W_{ab}|^2}]$$

$$E_{\pm}^1 = \frac{1}{2}[W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{W_{aa}^2 + W_{bb}^2 - 2W_{aa}W_{bb} + 4|W_{ab}|^2}]$$

$$E_{\pm}^1 = \frac{1}{2}[W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} - W_{bb})^2 + 4|W_{ab}|^2}]. \quad (2.68)$$

A equação (2.68) é o resultado fundamental da teoria de perturbação degenerada, ela nos dá o valor da correção da energia da primeira ordem quando perturbamos o sistema de dois estados distintos com a mesma energia. As duas raízes correspondem às duas energias perturbadas. O resultado faz todo sentido, uma vez que a mesma energia separou em duas em estados diferentes. Então para qualquer estado que tomamos como sendo 'bons' conseguiremos solucionar o nosso problema, como veremos a partir da simples verificação. Para $\alpha = 0$ e $\beta = 1$ na equação (2.65), temos $W_{ab} = 0$ e $W_{bb} = E^1$; substituindo esta informação na equação (2.68), temos $E_-^1 = E^1 = W_{bb}$. Para $\alpha = 1$ e $\beta = 0$ na equação (2.66), temos $W_{aa} = E^1$ e $W_{ba} = 0$; substituir na equação (2.68), temos $E_+^1 = E^1 = W_{aa}$. Logo,

$$E_+^1 = \langle \psi_a^0 | H' | \psi_a^0 \rangle \quad (2.69)$$

$$E_-^1 = \langle \psi_b^0 | H' | \psi_b^0 \rangle. \quad (2.70)$$

A equação (2.69) e a equação (2.70) são idênticas a equação (2.44). Isto aconteceu porque pegamos uma combinação linear de bons estados, caso contrário a solução seria impossível. Então para fazer a correção da energia da primeira ordem para o caso degenerado basta pegarmos a correção da primeira ordem para o caso não degenerado, desde que estado é bom. O problema agora é adivinhar os bons estados [10]. Para nossa alegria existe um teorema que nos facilita em escolha de bons estados. O teorema diz: Seja A um operador hermitiano que comuta com H^0 e H' . Se ψ_a^0 e ψ_b^0 (as autofunções degeneradas de H^0 são também autofunções de A , com autovalores distintos),

$$A\psi_a^0 = \mu\psi_a^0$$

$$A\psi_b^0 = \nu\psi_b^0$$

então,

$$W_{ab} = 0.$$

Portanto, ψ_a^0 e ψ_b^0 são estados bons para serem usados na teoria de perturbação. Podemos demonstrar a veracidade do teorema fazendo o seguinte:

$$\begin{aligned}
 [A, H'] &= AH' - H'A = 0 \\
 \langle \psi_a^0 | AH' \psi_b^0 \rangle - \langle \psi_a^0 | H'A \psi_b^0 \rangle &= 0 \\
 \langle A \psi_a^0 | H' \psi_b^0 \rangle - \langle \psi_a^0 | H'A \psi_b^0 \rangle &= 0 \\
 \langle \mu \psi_a^0 | H' \psi_b^0 \rangle - \langle \psi_a^0 | H' \nu \psi_b^0 \rangle &= 0 \\
 \mu \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle - \nu \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle &= 0 \\
 (\mu - \nu) \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle &= 0
 \end{aligned}$$

como $\mu \neq \nu \rightarrow \mu - \nu \neq 0$, então

$$\langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle = W_{ab} = 0.$$

O teorema mostra que desde que conseguimos um operador que comuta com o hamiltoniano (não perturbado e perturbado) e que produz autovalores diferentes quando atua no estado diferentes então basta fazermos W_{ab} igual à zero na equação fundamental da teoria de perturbação degenerada (equação (2.68)). Apesar do teorema ser útil ao problema, é bom salientar que nem sempre será fácil encontrar esse operador, mas reduziu imensamente o trabalho. Caso não for possível encontrar o tal operador é só trabalhar a equação (2.68) para solucionar o problema, o que é pouco provável. Logo para solucionar a teoria de perturbação degenerada é buscar os estados bons que constituem boas combinações lineares e para isso basta procurar operador que comuta com hamiltonianos [10].

2.2.2.2 Degenerescência de ordem superior

No estudo de degenerescência dupla podemos escrever a equação (2.65) e a equação (2.66) na forma matricial 2 x 2.

$$\begin{bmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E^1 \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (2.71)$$

em que boas combinações lineares dos estados não perturbados são os autovetores de \vec{W} com autovalores E^1 . Ele é escrito de modo geral como

$$W_{ij} = \langle \psi_i^0 | H' | \psi_j^0 \rangle. \quad (2.72)$$

A equação acima é utilizada quando temos mais de dois estados à n estados. E quando esses n estados partilham a mesma energia buscamos os autovalores de matriz $n \times n$

$$\begin{bmatrix} W_{aa} & W_{ab} & \cdots & W_{an} \\ W_{ba} & W_{bb} & \cdots & W_{bn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & W_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \\ \vdots \end{bmatrix} = E^1 \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.73)$$

Encontrar as 'boas' funções de onda não perturbadas leva à construção de uma base no subespaço que diagonaliza a matriz \vec{W} . A validade do teorema que descrevemos na subseção anterior nos leva à uma diagonalização automática da matriz \vec{W} [10].

3 CÁLCULO DA ESTRUTURA FINA

3.1 Estrutura Fina

No nosso estudo sobre átomo de hidrogênio deixamos de lado dois mecanismos ou elementos que interferem na energia, ainda que de forma muito fraca, provocando uma pequena estrutura nas linhas espectrais do átomo de hidrogênio chamada da estrutura fina. Esses dois mecanismos que levaremos em conta no nosso estudo agora é o movimento relativístico e a interação spin-órbita, responsáveis pela estrutura fina que não foi prevista pela teoria de Bohr e Schrödinger. A estrutura fina é a pequena perturbação provocada por esses dois mecanismos, por isso, usaremos a teoria da perturbação para fazer a correção relativística e acoplamento spin-órbita. Como provaremos, ela é menor em comparação com a energia de Bohr por um fator α^2 dado por [10]

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\hbar c} \approx \frac{1}{137,036} \quad (3.1)$$

chamado de constante da estrutura fina. É uma separação das linhas espectrais em várias componentes diferentes, que é encontrada em todos os espectros atômicos. Pode ser observadas apenas se usarmos equipamentos de resolução muito grande. De acordo com o modelo de Bohr, isto deve significar que o que tínhamos pensado ser único estado de energia do átomo de hidrogênio consiste na realidade de vários estados que têm energias muito próximas [6].

3.1.1 Correção relativística

O Hamiltoniano não relativístico do átomo de hidrogênio é dado por

$$H = T + V(r)$$

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (3.2)$$

onde

$$p = -i\hbar\nabla.$$

Agora nosso objetivo é montar o Hamiltoniano relativístico em que a energia cinética carregará a velocidade da luz, c . Para tal, a energia cinética relativística, atribuível ao movimento,

pode ser obtido partindo da energia relativística total:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}.$$

Chamando $\beta = \frac{v}{c}$, e fazendo expansão em série, temos

$$E \approx mc^2(1 + \frac{\beta^2}{2} + \dots)$$

$$E \approx mc^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \dots$$

onde os demais termos são correções relativísticas que veremos mais na frente. Lembrando que

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

daí,

$$E = mc^2 + T$$

então,

$$T = E - mc^2.$$

Logo, a energia cinética relativística é

$$T = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} - mc^2, \quad (3.3)$$

onde o segundo termo é a energia de repouso. Agora vamos escrever ela em termos de momento relativístico

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} \quad (3.4)$$

eliminando assim a velocidade clássica, v . Elevar a equação 3.4 ao quadrado, temos:

$$p^2 = \frac{m^2v^2}{1 - (\frac{v}{c})^2}$$

somar por m^2c^2 e multiplicar por c^2 , temos

$$p^2c^2 + m^2c^4 = \frac{m^2v^2c^2}{1 - (\frac{v}{c})^2} + m^2c^4$$

$$p^2c^2 + m^2c^4 = \frac{m^2v^2c^2 + m^2c^4[1 - (\frac{v}{c})^2]}{1 - (\frac{v}{c})^2}$$

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = \frac{m^2 v^2 c^2 + m^2 c^4 - \frac{m^2 c^4 v^2}{c^2}}{1 - (\frac{v}{c})^2}$$

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = \frac{m^2 v^2 c^2 + m^2 c^4 - m^2 v^2 c^2}{1 - (\frac{v}{c})^2}.$$

Simplificando os termos semelhantes, chega-se em

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = \frac{m^2 c^4}{1 - (\frac{v}{c})^2}.$$

Da equação (3.3) podemos ver que

$$\frac{m^2 c^4}{1 - (\frac{v}{c})^2} = (T + mc^2)^2$$

daí,

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = (T + mc^2)^2$$

$$T + mc^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

então,

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2. \quad (3.5)$$

No limite relativístico, isto é, para $p \ll mc$ a equação (3.5) se reduz a

$$T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

expressão da energia cinética não relativística que vimos no estudo de átomo de hidrogênio e também no início desta seção. Através de série de expansão em potência podemos verificar isso.

Trabalhando a equação (3.5) um pouco, temos:

$$T = \sqrt{m^2 c^4 \left[\left(\frac{p^2 c^2}{m^2 c^4} \right) + 1 \right]} - mc^2$$

$$T = mc^2 \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2} - mc^2$$

$$T = mc^2 \left[\sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2} - 1 \right].$$

Expandindo a equação acima em série de potência, temos

$$T = mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{mc} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc} \right)^4 + \dots - 1 \right]$$

$$T = mc^2 + \frac{mc^2}{2} \frac{p^2}{m^2 c^2} - \frac{mc^2}{8} \frac{p^4}{m^4 c^4} + \dots - mc^2$$

simplificando termos semelhantes, terms

$$T = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots \quad (3.6)$$

O primeiro termo confirma a expressão para energia cinética não relativística. Já o segundo termo é a correção relativística de menor ordem para o Hamiltoniano. O átomo de hidrogênio é, basicamente, não relativístico, por isso, desprezaremos todos os outros termos. Da equação (3.6) podemos formar o nosso Hamiltoniano perturbado como

$$H'_r = -\frac{p^4}{8m^3 c^2}. \quad (3.7)$$

É de salientar que p é momento relativístico e não o momento clássico. Vamos usar agora a teoria da perturbação não degenerada para solucionar nosso problema, mesmo sabendo que o átomo de hidrogênio é altamente degenerado. Mais na frente explicaremos o por que. A correção da primeira ordem para energia perturbada da primeira ordem é

$$E_r^1 = \langle \psi_n | H'_r | \psi_n \rangle. \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.7) em equação (3.8), vem

$$E_r^1 = -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle \psi_n | p^4 | \psi_n \rangle$$

$$E_r^1 = -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle p^2 \psi_n | p^2 \psi_n \rangle.$$

Lembrando que a equação de Schrödinger independente de tempo para os estados não perturbados diz,

$$H \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\frac{p^2}{2m} \psi_n + V(r) \psi_n = E_n \psi_n$$

daí,

$$p^2 \psi_n = 2m(E_n - V(r)) \psi_n$$

então,

$$E_r^1 = -\frac{4m^2}{8m^3 c^2} \langle (E_n - V(r)) \psi_n | (E_n - V(r)) \psi_n \rangle.$$

Lembrando que a média de um operador em um estado ψ é

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle.$$

Se A for hermitiano, então

$$\langle \psi | A \psi \rangle = \langle A \psi | \psi \rangle.$$

Desse modo, se $E - V(r)$ for hermitiano, então

$$\langle (E_n - V(r)) \psi_n | (E_n - V(r)) \psi_n \rangle = \langle \psi_n | (E_n - V(r)) (E_n - V(r)) | \psi_n \rangle$$

$$\langle (E_n - V(r)) \psi_n | (E_n - V(r)) \psi_n \rangle = \langle \psi_n | (E_n - V(r))^2 \psi_n \rangle.$$

Como $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$, então

$$\langle (E_n - V(r)) \psi | (E_n - V(r)) \psi \rangle = \langle (E_n - V(r))^2 \rangle$$

daí,

$$E_n^1 = -\frac{1}{2mc^2} \langle (E_n - V(r))^2 \rangle$$

$$E_n^1 = -\frac{1}{2mc^2} \langle E_n^2 - 2E_n V(r) + V(r)^2 \rangle. \quad (3.9)$$

A equação (3.9) é a equação geral para correção da primeira ordem da energia relativística. Ela é resolvível se determinarmos o $V(r)$. No nosso estudo o $V(r)$ é

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

então,

$$E_n^1 = -\frac{1}{2mc^2} \left\langle E_n^2 + \frac{2E_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{e^2}{r} \right)^2 \right\rangle$$

$$E_n^1 = -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + \frac{E_n e^2}{2\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle - \frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right]. \quad (3.10)$$

Vamos calcular agora os valores esperados $\frac{1}{r}$ e $\frac{1}{r^2}$.

Para $\frac{1}{r}$: Partindo do teorema do virial, temos

$$\langle V(r) \rangle = 2E_n$$

então, substituindo a energia potencial e a energia de Bohr, temos

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -2 \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2}.$$

Simplificando, chega-se

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Logo, em termo do raio de Bohr, temos

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2}. \quad (3.11)$$

Para $\frac{1}{r^2}$, faremos o seguinte

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{(j_{max} + l + 1)^2}$$

onde $j_{max} + l + 1 = n$. Derivando as duas equações acima em função de l :

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = \frac{2me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{(j_{max} + l + 1)}{(j_{max} + l + 1)^4}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = \frac{2me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{(j_{max} + l + 1)^3}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = 2 \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \right] \frac{1}{n}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = -\frac{2E_n}{n}$$

$$\frac{\partial H}{\partial l} = \frac{\hbar^2}{2m} (2l + 1) \frac{1}{r^2}.$$

Usando o teorema de Feynman-Hellmann

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial l}$$

daí,

$$-\frac{2E_n}{n} = \frac{\hbar^2}{2m} (2l + 1) \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= -\frac{\frac{4mE_n}{2}}{\hbar^2 \left(\frac{2l+1}{2}\right)} \frac{1}{n} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{2m}{\hbar^2 \left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^3} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{1}{n^3} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{1}{a^2 n^3}.\end{aligned}\tag{3.12}$$

Substituir a equação (3.11) e a equação (3.12) em equação (3.10), segue-se

$$E_r^1 = -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + \frac{E_n e^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{an^2} - \frac{e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2} \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{1}{a^2 n^3} \right].$$

Substituindo o raio de Bohr, temos

$$\begin{aligned}E_r^1 &= -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + E_n \frac{me^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} - \frac{m^2 e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^4} \frac{e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2} \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{1}{n^3} \right] \\ E_r^1 &= -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 4E_n \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} - \frac{2m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} \frac{2m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right].\end{aligned}$$

Introduzindo a energia de Bohr, temos

$$\begin{aligned}E_r^1 &= -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 - 4E_n^2 + \frac{4nE_n^2}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} \right] \\ E_r^1 &= -\frac{1}{2mc^2} \left[\frac{4nE_n^2}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} - 3E_n^2 \right]\end{aligned}$$

daí,

$$E_r^1 = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ \frac{4n}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} - 3 \right\}.\tag{3.13}$$

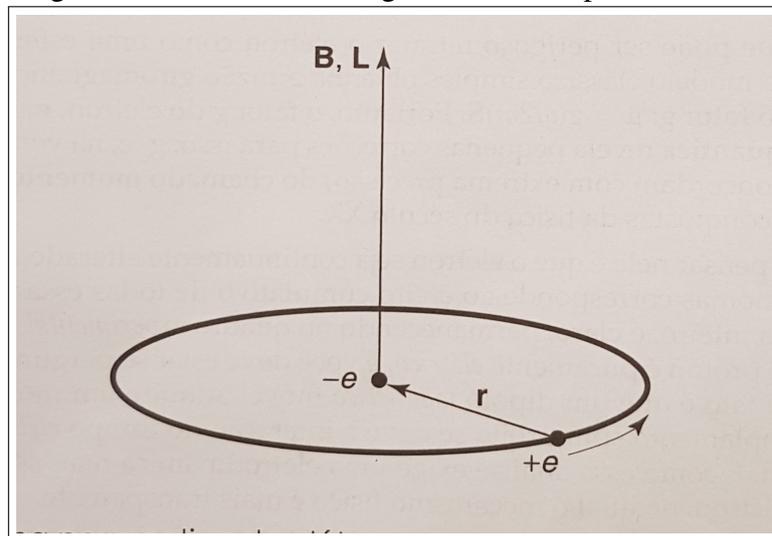
A equação (3.13) é a correção da primeira ordem da energia relativística. Podemos notar que ela é menor que a energia de Bohr, E_n , por fator de cerca de $\frac{E_n}{mc^2} = 2 \cdot 10^{-5}$. Como tínhamos dito, usamos a teoria de perturbação não degenerada, mesmo sabendo que o átomo de hidrogênio é muito degenerado, isto é, os estados partilham mesmas energias o que levaria

a falha na teoria de perturbação não degenerada, porque, por pura sorte, as funções de ondas ψ_{nlm} são os estados 'bons' e vimos no estudo da teoria de perturbação degenerada que quando isso acontece podemos usar a teoria da perturbação não degenerada para solucionar o nosso problema.

3.1.2 Acoplamento Spin-Órbita

Veremos agora como é a interação entre o momento de dipolo magnético do spin e o campo magnético interno de um átomo de hidrogênio. A interação spin-órbita se deve ao campo magnético interno como consequência do momento angular orbital do elétron. Ela é relativamente fraca no átomo de hidrogênio, mas ela é razoavelmente forte em átomos de muitos elétrons. Usaremos a teoria de perturbação não degenerada para solucionar o nosso problema. Pequenos efeitos magnéticos ocorrem porque o próton, do ponto de vista do elétron, é uma carga circulante que produz um campo magnético. Nesse campo o elétron terá uma energia diferente com spin para cima do que com spin para baixo. A energia do átomo será um pouco diferente do que a que iremos calcular [15].

Figura 8 – Átomo de Hidrogênio. Elétron 'parado'.



Fonte: Griffiths: Mecânica Quântica 2ª ed.

A Figura 8 mostra, de ponto de vista do elétron (o elétron encontra-se, efetivamente, localizado dentro de um anel de corrente que produz um campo magnético, 'parado'), um próton em um movimento circular em torno de elétron criando um campo magnético \vec{B} , na mesma direção de momento angular orbital \vec{L} , experimentado pelo elétron. Ele exerce um torque sobre o elétron que gira, tendendo alinhar seu momento magnético, μ , paralelamente à direção do

campo de dipolo magnético.

O hamiltoniano perturbado do sistema é:

$$H' = -\mu \bullet \vec{B}. \quad (3.14)$$

Vamos sair à uma digressão em procura de expressão para o momento de magnético e campo magnético, expressões como veremos, que carregam o momento de spin, \vec{S} e momento orbital \vec{L} , respectivamente, úteis no nosso estudo.

O campo magnético, \vec{B} , em função de momento angular orbital, \vec{L} , é:

$$\vec{B} = \frac{1}{mec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L}$$

com $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$. Lembrando que

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

segue-se que

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

então,

$$\vec{B} = \frac{1}{mec^2} \frac{1}{r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \vec{L}$$

simplificando, chega-se

$$\vec{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{mc^2} \frac{1}{r^3} \vec{L}. \quad (3.15)$$

O momento de dipolo magnético, μ , em termo de momento angular de spin, \vec{S} , é:

$$\mu = \gamma \vec{S}$$

onde γ é a razão giromagnética que em quântica é:

$$\gamma = -\frac{e}{m}$$

daí,

$$\mu = -\frac{e}{m} \vec{S}. \quad (3.16)$$

Substituindo a equação (3.15) e a equação (3.16) na equação (3.14), temos

$$H' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \bullet \vec{L}. \quad (3.17)$$

A análise que fizemos até aqui é no referencial de elétron parado o que não corresponde o caso do nosso estudo, pois sempre estudamos o átomo no referencial do elétron em movimento. Para contornar isso, e colocar no referencial de elétron em movimento (referencial não inercial, pois ele acelera), teremos de fazer uma correção na equação (3.17) introduzindo um fator $\frac{1}{2}$, conhecido como precessão de Thomas (apêndice J - [6]). Fazendo isso, a equação (3.17) toma seguinte rosto:

$$H'_{so} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \bullet \vec{L}. \quad (3.18)$$

A equação (3.18) é o Hamiltoniano devido a interação spin-órbita. Fisicamente, ela ocorre por causa da torque exercido sobre o momento de dipolo magnético do elétron giratório, pelo campo magnético do próton, no quadro de repouso instantâneo do elétron [10].

Quando se considera a interação spin-órbita, não se pode utilizar mais os números quânticos magnético orbital e spin, m_l e m_s , respectivamente, para identificar a função de onda ψ , pois ela não é mais uma autofunção dos operados associados às grandezas dinâmicas L_z e S_z [9]. Isso ocorre porque, quando se aplica o operador acoplado ($\vec{S} \bullet \vec{L}$) na função de onda ψ , obtém-se

$$\vec{S} \bullet \vec{L} \psi = (S_x L_x) \psi + (S_y L_y) \psi + (S_z L_z) \psi.$$

Como os operadores S_z e L_z estão acoplados em último termo da equação acima, não se pode mais adotar as equações de autovalor

$$L_z \psi = m_l \hbar \psi.$$

$$S_z \psi = m_s \hbar \psi.$$

No entanto, ao se perder m_l e m_s como "bons números quânticos", a alternativa é adoção dos números quânticos j e j_z , esses serão, evidentemente, bons números quânticos, visto que j e j_z têm valores definido $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ e $m_j \hbar$, independentemente das indefinições associadas aos momentos angulares orbital e spin [9]. Na presença dessa interação, o Hamiltoniano não comuta nem com \vec{L} nem com \vec{S} . Isso faz com que momentos angulares spin e órbita não sejam conservados separadamente. Mas o Hamiltoniano comuta com módulo dos dois (L^2 e S^2) [10]. O momento angular total é:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (3.19)$$

São quantidades conservativas. Os seus autoestados, L_z e S_z não são 'bons' estados de modo que não se aplica a teoria da perturbação. Por outro lado, os autoestados de L^2 , S^2 , J^2 e J_z o são [10]. Sendo isso verdade podemos trabalhar a equação (3.19) para obter estas quantidades que, correspondem 'bons' estados, comutam com o hamiltoniano perturbado e que nos permitirá usar a teoria da perturbação. Da equação (3.19), temos:

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} \cdot \vec{S})(\vec{L} \cdot \vec{S})$$

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (3.20)$$

lembrando que

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

analogamente,

$$S^2 f = \hbar^2 s(s+1)f$$

$$J^2 f = \hbar^2 j(j+1)f$$

daí, a equação (3.20) fica

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (3.21)$$

Substituindo a equação (3.21) em equação (3.18), temos

$$H'_{so} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

$$H'_{so} = \frac{\hbar^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{r^3} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Da teoria da perturbação não degenerada, vimos

$$E_{so}^1 = \langle \psi_n | H'_{so} | \psi_n \rangle$$

então:

$$E_{so}^1 = \frac{\hbar^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (3.22)$$

Vamos calcular agora $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$. Partindo da relação de Kramers que diz:

$$\frac{s+1}{n^2} \langle r^s \rangle - (2s+1)a \langle r^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] a^2 \langle r^{s-2} \rangle = 0$$

Fazendo $s = -1$ nesta relação, temos

$$-(-2+1)a \langle r^{-2} \rangle - \frac{1}{4} [(2l+1)^2 - 1] a^2 \langle r^{-3} \rangle = 0$$

$$a \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{a^2}{4} [4l^2 + 4l + 1 - 1] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{a}{4} [4(l^2 + l)] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = al(l+1) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle.$$

Igualando isso a equação (3.12), temos

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

daí,

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

então, a equação 3.22 fica

$$E_{so}^1 = \frac{\hbar^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \frac{1}{a^3 n^3}.$$

Sabendo que $s = \frac{1}{2}$ e substituir raio de Bohr, temos

$$E_{so}^1 = \frac{\hbar^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \frac{1}{n^3} \frac{1}{\left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}\right)^3}$$

$$E_{so}^1 = \frac{\hbar^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{m^3 e^6}{64\pi^3 \epsilon_0^3 \hbar^6} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \frac{1}{n^3}.$$

Simplificando, chega-se em

$$E_{so}^1 = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \frac{1}{mc^2} \frac{n[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)}$$

Substituindo a energia de Bohr na equação de cima, temos

$$E_{so}^1 = \frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \right\}. \quad (3.23)$$

A equação (3.23) é a correção da primeira ordem da energia de interação spin-órbita.

É notável, considerando que os mecanismos físicos envolvidos sejam totalmente diferentes, que a correção relativística e o acoplamento spin-órbita sejam da mesma ordem $\frac{E_n^2}{mc^2}$ [10]. O acoplamento spin-órbita causa uma subida e descida nos níveis de energia [9].

3.1.3 A equação da estrutura fina

Agora vamos unir as duas equações para escrever a equação geral de estrutura fina.

Para tal, somaremos a equação (3.13) com a equação (3.23). Feito isso temos,

$$E_{ef}^1 = E_r^1 + E_{so}^1$$

$$E_{ef}^1 = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ \frac{4n}{(l + \frac{1}{2})} - 3 \right\} + \frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \right\}. \quad (3.24)$$

Vamos agora trabalhar somente o segundo termo da equação 3.24. Fazendo $j = l - \frac{1}{2} \rightarrow l = j + \frac{1}{2}$, temos

$$\frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n[j(j+1) - (j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2}) - \frac{3}{4}]}{(j + \frac{1}{2})(j+1)(j + \frac{3}{2})} \right\}$$

$$\frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n[j^2 + j - j^2 - \frac{3}{2}j - \frac{1}{2}j - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}]}{(j + \frac{1}{2})(j+1)(j + \frac{3}{2})} \right\}$$

$$\frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n[j - 2j - \frac{3}{2}]}{(j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2})(j+1)} \right\}$$

$$\frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n[-j - \frac{3}{2}]}{(j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2})(j+1)} \right\}$$

$$\frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{(-n)[(j + \frac{3}{2})]}{(j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2})(j+1)} \right\}$$

simplificando os termos semelhantes, temos

$$-\frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} \right\}$$

assim a equação (3.24) fica,

$$E_{ef}^1 = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ \frac{4n}{(l+\frac{1}{2})} - 3 \right\} - \frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} \right\}$$

daí,

$$E_{ef}^1 = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ \frac{4n}{(j+1)} - 3 \right\} - \frac{(E_n)^2}{mc^2} \left\{ \frac{n}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{4n}{j+1} - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{4n(j+\frac{1}{2})}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})(j+1)} \left[1 + 2(j+\frac{1}{2}) \right] \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})} \left[\frac{1}{(j+1)} + \frac{2(j+\frac{1}{2})}{(j+1)} \right] \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})} \left[\frac{1}{(j+1)} + \frac{2(\frac{2j+1}{2})}{(j+1)} \right] \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})} \left[\frac{1}{(j+1)} + \frac{2j}{(j+1)} + \frac{1}{(j+1)} \right] \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})} \left[\frac{2}{(j+1)} + \frac{2j}{(j+1)} \right] \right\}$$

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{2n}{(j+\frac{1}{2})} \left[2\left(\frac{j+1}{j+1}\right) \right] \right\}$$

logo,

$$E_{ef}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{4n}{(j+\frac{1}{2})} \right\}. \quad (3.25)$$

A equação (3.25) é a energia da estrutura fina do átomo de hidrogênio. O sufixo na energia significa estrutura fina. Juntando ela a energia de Bohr constituem a energia do átomo de hidrogênio completo, como veremos na seção seguinte.

3.1.4 Equação da energia com a estrutura fina

No nosso estudo do átomo de hidrogênio vimos que a energia é dada pela energia de Bohr, isto sem levar em conta o efeito da estrutura fina. Agora juntando esse efeito temos:

$$E_{nj} = E_n + E_{ef}^1 \quad (3.26)$$

Substituir a equação de Bohr (2.23) e a equação da estrutura fina (3.25) na equação (3.26), temos

$$E_{nj} = -\frac{E_1}{n^2} - \frac{E_1^2}{n^4} \frac{1}{2mc^2} \left\{ 3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right\}$$

$$E_{nj} = -\frac{E_1}{n^2} \left\{ 1 + \frac{E_1}{n^2} \frac{1}{2mc^2} \left[3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right] \right\}$$

$$E_{nj} = -\frac{13,6eV}{n^2} \left\{ 1 - \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{n^2} \left[3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right] \right\}$$

simplicando os termos semelhantes, chega-se em

$$E_{nj} = -\frac{13,6eV}{n^2} \left\{ 1 - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right)^2 \frac{1}{4n^2} \left[3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right] \right\}$$

invocando a equação (3.1), temos

$$E_{nj} = -\frac{13,6eV}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] \right\}. \quad (3.27)$$

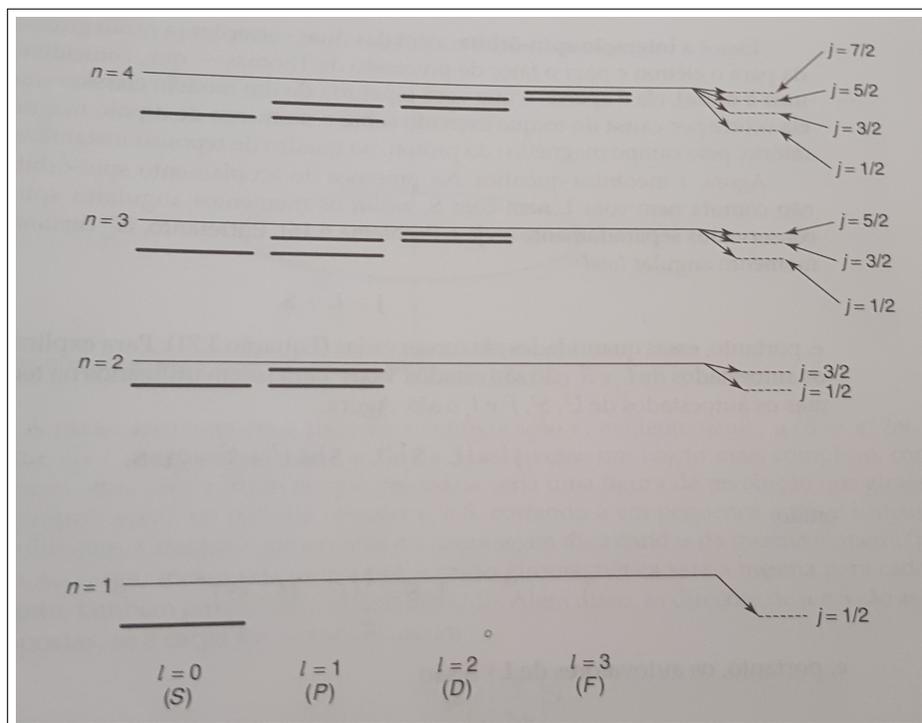
A equação (3.27) é a equação geral da energia do átomo de hidrogênio incluindo a estrutura fina onde α^2 é a equação (3.1). Podemos notar que ela depende tanto de n , número quântico principal, assim como de j que carrega número quântico secundário l , responsável pelo aparecimento da estrutura fina. Sendo $j = l + \frac{1}{2} \dots l - \frac{1}{2}$, para $l \geq 0$. A interação spin-órbita levanta a degenerescência de dois estados j com o mesmo valor de l . Portanto esperamos que os estados de hidrogênio se separem em dubletos[19]. Na próxima seção faremos discussão mais detalhada dessa energia e verificar as linhas espectrais que aparecem devido a esse efeito.

3.1.5 Espectro da energia com a estrutura fina

Vimos na seção anterior que a energia do átomo de hidrogênio com a estrutura fina é dada pela equação (3.27). A estrutura fina quebra a degenerescência em l (isto é, para um n dado, nem todos os diferentes valores permitidos de l carregarão a mesma energia), mas ainda preserva a degenerescência em j [10]. A Figura 9 mostra a configuração do espectro da energia se levarmos em conta a estrutura fina. Nela podemos notar que, para além das riscas que aparecem no átomo de hidrogênio sem a estrutura (átomo de Bohr), como mostra a Figura 10 (apêndice A), apareceram outras linhas devido ao efeito que estes provocam no átomo. Por exemplo, para nível $n = 2$, vê-se que existe dois subníveis que correspondem $j = \frac{1}{2}$ e $j = \frac{3}{2}$ dados a partir de $l = 0$ e $l = 1$, respectivamente. Elas são notáveis se ampliarmos o átomo de hidrogênio utilizando lente de alta resolução.

Os efeitos desses mecanismos na energia são muito fracas que, praticamente, não alteram o valor das energias. Como o átomo de hidrogênio é um sistema fracamente relativístico, por isso considera-se a hamiltoniana como sendo uma hamiltoniana não relativística [20].

Figura 9 – Níveis de energia de hidrogênio com estrutura fina



Fonte: Griffiths: Mecânica Quântica 2ªed.

Na notação usada em química, os valores de n rotulam os chamados orbitais. Os valores de l , o chamados, em sequência, s; p; d e f etc[21], são correspondentes a riscas

secundárias que aparecem no átomo, na Química correspondem aos subníveis. Ainda em Química, n , refere-se nível de energia do elétron, é representado pelas letras K, L, M, N, O, P e Q, indo da camada mais próxima ao núcleo para a mais distante. Assim se explica a estrutura fina em Química.

Além disso, a estrutura da distribuição eletrônica, bem como a estabilidade de toda a matéria conhecida, depende diretamente da influência do spin nestes níveis eletrônicos. Ou seja, É impossível compreender a distribuição eletrônica (em especial a tabela periódica) sem tomar em conta o spin do elétron[21].

4 CONCLUSÃO

O átomo de hidrogênio, devido a sua simplicidade, torna possível a obtenção de resultados matemáticos que concordem com os dados experimentais, de modo que muitos cientistas no século XVIII conseguiram de forma empírica representar diferentes comprimento de onda que o átomo emite, e isso acabaria por ser o grande triunfo de Bohr por formular uma equação geral que descreve a energia do átomo e explica as linhas que aparecem quando o átomo absorve e emite luz em diferentes comprimentos de onda (figura (1)). Foi essa mesma equação que Schrödinger chegou no seu estudo do átomo de hidrogênio utilizando unicamente a mecânica quântica, diferentemente de Bohr que utilizou a física clássica e a física quântica. Ao observar as linhas espectrais do átomo de hidrogênio, à primeira vista, elas parecem ser uma única linha para cada nível de energia, mas fazendo um aumento nessas linhas nota-se que elas não são somente uma linha única para cada nível de energia, mas sim conjunto de linhas que formam multipletos (Figura 3 e Figura 9). Ao estudar o porquê de aparecimento dessas linhas nota-se que elas se devem na verdade a dois mecanismos - o movimento relativístico e a interação do elétron com o seu núcleo (interação spin-órbita). Eles desdobram os níveis em multipletos de estados com energias ligeiramente diferentes. Essas estruturas de multipletos são observados no espectro de emissão dos átomos. Essas linhas são chamadas da estrutura fina. Assim a energia do átomo de hidrogênio é dado pela equação (3.26) e ela depende tanto de número quântico principal n , assim como j que carrega o número quântico secundário l , diferentemente da energia de Bohr (equação (1.2)) que só depende de número quântico principal n . A quebra de degenerescência que existe no átomo de Bohr para n se torna preservada devido a esses efeitos, isto porque apareceu j na equação responsável pela preservação da degenerescência. Devido a fraca influência desses mecanismos no átomo de hidrogênio, a energia permanece praticamente a mesma, eles só fazem aparecer os subníveis em cada nível de energia, como a Química explica através das representações das letras, K, L, M, N, O, P e Q para níveis e s, p, d, e f para subníveis.

REFERÊNCIAS

- [1] MARQUES, Gil da Costa. **Do Que Tudo é Feito?**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p. 116-122, 2010.
- [2] BOURSCHEIDT, Lucas. O Espectro de Energia do Átomo de Hidrogênio: Um Estudo Comparativo Entre as Abordagens Não Relativística e Relativística. 2018. Dissertação (Curso de Física – Habilitação em Materiais e Nanotecnologia)- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, Janeiro de 2018.
- [3] BAKER, Joanne. 50 ideias de física quântica que você precisa conhecer. Tradução: Rafael Garcia. - 1. ed. – São Paulo: Planeta., 2015.
- [4] OLIVEIRA, Ótom Anselmo; FERNANDES, Joana A'arc G. Arquitetura atômica e molecular. Natal (RN) : EDUFRN – Editora da UFRN, 2006. 280 p.
- [5] ARAGÃO, Maria José. História de Física. Rio de Janeiro: Interciência,2006.224p.
- [6] EISBERG, Robert. RESNICK, Robert. Física Quântica. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira de Marta Feijó Barroso. - Rio de Janeiro: Elsevier, 1979 - 35ª reimpressão.
- [7] Disciplinas. Disponível em: <
- [9] LIMA, Carlos R. A. Interação magnética e spin. Notas de aula de estrutura da matéria. Cap.9, 1ª ed. 2005
- [10] GRIFFITHS, David J. Mecânica quântica. Tradução Lara Freitas; revisão técnica Marcelo Mulato. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- [11] Wikipédia. Disponível em: <

- [13] PERUZZO, Francisco M.; CANTO, Eduardo L. Química na abordagem do cotidiano. 4. ed. Vol.1. São Paulo: Moderna, 2006.
- [14] hfleming. Disponível em: <http://www.hfleming.com/qm31.pdf>. Acessado em: 10/02/2020
- [15] FEYNMAN, Richard P.; LEIGHTON, Robert B.; SANDS, Matthew. Lições de física de Feynman [recurso eletrônico] : edição definitiva. tradução Antônio José Roque da Silva, Sylvio Roberto Accioly Canuto.– Dados eletrônicos. – Porto Alegre : Bookman, 2008
- [16] PEIXOTO, Eduardo M. A. O átomo de hidrogênio. Química Quântica. Parte I. Universidade de São Paulo. São Paulo: Química nova, 1978
- [17] SAKURAI, J.J.; NAPOLITANO, Jim. Mecânica Quântica Moderna. Tradução técnica: Sílvia Renato Dahmen.-2ª ed - Porto Alegre: Bookman, 2013.
- [18] COUTEILLE, Ph W. Aulas em Física para pós-graduação: Física Atômica e Molecular. Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos, 2017.
- [19] GALLAS, Jason A. C. Estrutura da matéria II - Spin e estrutura fina e hiperfina. Departamento da Física da UFPB, 58051-970. João Pessoa, PB. 2012
- [20] ZUFFI, Armando V. F. Estrutura hiperfina e Efeito Zeeman para Muônio e Positrônio. 2014
- [21] Mecânica Quântica. June 24, 2013. Disponível em: < [http : //www.uel.br/pessoal/baldiotti/2FIS030.pdf](http://www.uel.br/pessoal/baldiotti/2FIS030.pdf) >. Acessado em: 18/04/2020
- [22] CASTILHO, Caio M. C. Quando e como o Homem começou a "Ver" os átomos!. Revista Brasileira de Ensino de Física. Vol.25.,2013. Instituto de Física. Universidade da Bahia.
- [23] NUSSENZVEIG, Herch Moysés. Curso de Física básica. 1ª ed. vol. 4. São Paulo: Blucher, 1998
- [24] TIPLER, Paul A.; LLEWENLLYN, Ralph A. Física Moderna. Tradução e revisão técnica Ronaldo Sérgio de Biasi.-6ª ed. - Rio de Janeiro: LTC, 2014
- [25] pt.slideshare. Disponível em: < [https : //pt.slideshare.net/AdrianoSilva113/aula – 20 – o – tomo – de – hidrogênio](https://pt.slideshare.net/AdrianoSilva113/aula-20-o-tomo-de-hidrogênio) >. Acessado em: 12/04/2020
- [26] Shankar, Mamamurti. Principles of quantum mechanics. 2nd ed. New York: Springer, 1980

- [27] Gasiorowicz, Stephen. Quantum Physics. 3rd ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2003
- [28] Cohen-Tannoudji, Claude; Diu, Bernard; Laloe, Franck. Quantum Mechanics. New York
Paris: John Willey Hermann, 1977
- [29] Notas de aula de quântica 2.

APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO DA ENERGIA DE BOHR

Nesse apêndice pretendemos demonstrar em detalhes a solução do átomo de hidrogênio feita por Bohr. Assim, considere a Figura 4, onde temos um átomo de hidrogênio constituído de um núcleo de carga $+Ze$ e massa M e um único elétron de carga $-e$ em que $Z = 1$ é o número atômico de hidrogênio. A única força que atua no elétron é a coulombiana e o age para centro do círculo, logo

$$F_e = F_c \quad (\text{A.1})$$

onde F_e é a força elétrica e F_c é a força centrípeta, dadas por

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (\text{A.2})$$

e

$$F_c = m \frac{v^2}{r}, \quad (\text{A.3})$$

respectivamente. Substituindo a equação (A.2) e a equação (A.3) em equação (A.1), temos:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

daí,

$$v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mr}. \quad (\text{A.4})$$

O segundo postulado de Bohr mostra que o momento angular é [6]

$$L = n\hbar.$$

Mas o momento angular também é dado como

$$L = mrv.$$

Logo, igualando as duas equações acima, temos

$$mrv = n\hbar,$$

então,

$$v = \frac{n\hbar}{mr}$$

elevando ao quadrado, chega-se em

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^2}, \quad (\text{A.5})$$

em que $n = 1, 2, 3, \dots$. Da equação (A.5) podemos ver que ao aplicar a restrição em momento angular do elétron automática gerou a restrição na sua velocidade em outras palavras, A quantização do momento angular L do elétron implica a quantização de sua velocidade orbital v . Igualando a equação (A.5) com a equação (A.4), temos:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mr} = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^2}.$$

Isolando o raio, chega-se

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Zme^2} n^2. \quad (\text{A.6})$$

A equação A.6 também mostra a outra consequência da quantização do momento angular do elétron que é a quantização do raio orbital. Na equação (A.6) como o raio é proporcional a quadrado de número quântico n as órbitas não serão igualmente espaçadas, isto é, quanto mais n aumenta maior será o espaçamento entre uma órbita à outra. Substituindo $n = 1$ e os valores dos constantes na equação (A.6), vê-se que o raio de hidrogênio em seu estado fundamental é

$$r = 5,3 \cdot 10^{-11} m = 0,53 \text{ \AA}.$$

Como veremos mais a frente seria o raio que corresponde a energia mínima do elétron. Se substituirmos a equação A.6 em equação A.4, temos

$$\begin{aligned} v^2 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Zme^2} n^2} \\ v^2 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m} \frac{Zme^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2} \\ v &= \sqrt{\frac{Z^2 e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}} \\ v &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Pela equação acima nota-se que a maior velocidade possível no átomo de hidrogênio é quando $n = 1$ que corresponde a

$$v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m/s.}$$

Uma velocidade muito pequena se comparada com a velocidade da luz, para ser mais precisa corresponde 1% da velocidade da luz. Isso mostra reforça a ideia de que o átomo de hidrogênio é basicamente não relativística [6].

Agora vamos analisar a sua energia total, E .

$$E = K + U$$

mas,

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$$K = \frac{1}{2}mv^2$$

então,

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{A.8})$$

Substituindo a equação (A.4) na equação A.8, temos

$$E = \frac{1}{2}m \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mr} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \left(\frac{1}{2} - 1 \right)$$

$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{A.9})$$

A energia total do átomo de hidrogênio é uma quantidade negativa. Substituindo a equação (A.6) em equação (A.9), temos:

$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Zme^2} n^2}$$

$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2Ze^2m}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

daí,

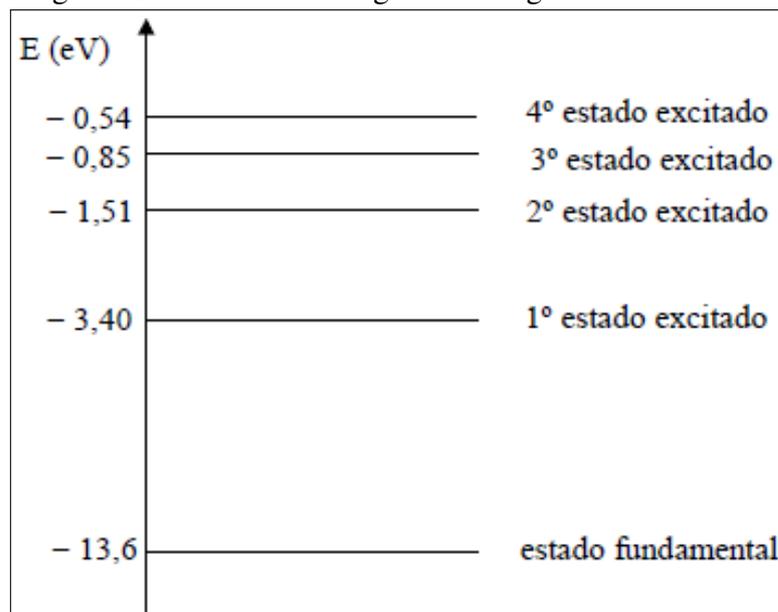
$$E = -\frac{Z^2me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (\text{A.10})$$

A quantização do momento angular do elétron implica na quantização de sua energia total. A equação A.10 é a equação do átomo de hidrogênio. Para estado fundamental $n = 1$

$$E_1 = -13,6eV. \quad (\text{A.11})$$

O modelo de Bohr prevê a quantização dos níveis de energia, conhecida como primeira quantização da mecânica quântica. Como as energias das órbitas estacionárias são definidas com muita precisão, a radiação emitida é monoenergética, isto é, o espectro consiste em linhas características. O diagrama da Figura 10 mostra os níveis de energia do átomo do Bohr. Note que os espaçamentos entre as linhas diminuem com aumento dos níveis, isto é, elas vão ficando cada vez mais próximas uma da outra. Note que o nível de energia mais elevado corresponde ao número quântico $n = \infty$, correspondente à energia total $E = 0$. Nesta situação o elétron encontra-se removido do sistema (sistema não está mais “ligado”), e o átomo de hidrogênio está agora ionizado.

Figura 10 – Níveis de energia de hidrogênio até $n = 4$



Fonte: <https://enem.estuda.com/questoes/?id=379598>