

O Átomo de hidrogénio

O conceito de átomo como sendo a mais pequena porção indivisível de matéria foi introduzido no ano 450 antes de Cristo mas, só em 1808, Dalton propôs um modelo atómico em que os átomos são utilizados como os tijolos de que toda a matéria é constituída. Neste modelo os átomos não podem ser criados, destruídos ou divididos pelo que teve de ser abandonado quando Thomson em 1897 descobriu o electrão. O modelo foi então progressivamente refinado surgindo em 1904 os modelos do pudim de ameixas e o modelo saturniano. No primeiro os átomos eram considerados como sendo constituídos por uma matriz (massa) positiva onde se dispersavam electrões (ameixas) para garantir a electroneutralidade, enquanto no segundo existia um cerne positivo (saturno) orbitado por anéis de electrões.

Em 1911 Rutherford lançou o seu modelo orbital (núcleo positivo e electrões em orbitas circulares à volta deste) que no entanto possuía algumas limitações óbvias que lhe limitaram o tempo de vida a uns meros dois anos:

- Os electrões são cargas eléctricas e uma orbita circular é equivalente a um movimento uniformemente acelerado pelo que os electrões deveriam radiar energia acabando virtualmente por colapssar no núcleo.
- Os espectros de emissão deveriam ser espectros contínuos pois todas as energias (raios de orbitas) são admissíveis. Ora todos os dados conhecidos apontavam para espectros de emissão de riscas bem definidas como por exemplo a série de Balmer (visível) do átomo de hidrogénio (1885):



Este fenómeno era reproduzido nas séries de Lyman (UV) (1906-1914), Paschen (IV) (1908) e posteriormente nas séries de Brackett (1922) e Pfund (1924).

Em 1913 Moseley descobria o protão (o neutrão só viria a ser descoberto por Chadwick em 1932 recebendo o Nobel em 1935) e nesse mesmo ano Bohr publicava o seu modelo atómico “quântico”:

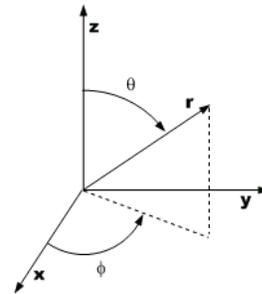
- O modelo planetário de Rutherford está essencialmente correcto. No entanto, apenas as orbitas cujo momento angular mvr seja múltiplo da constante universal $h/2\pi$ são permitidas.
- Um electrão apenas pode ganhar ou perder energia saltando de uma órbita permitida para outra. Nesse processo absorverá ou emitirá energia de acordo com a relação de Planck $\Delta E = h\nu$.

O modelo atómico de Bohr foi prontamente aceite embora falhasse na previsão dos espectros de átomos pesados e não explicasse o desdobramento das riscas em presença de campos eléctricos ou magnéticos. A descoberta deste último efeito já tinha conduzido à atribuição de um Nobel a Zeeman em 1902.

Thomson recebeu o Nobel em 1906 e Bohr em 1922. Rutherford recebeu o Nobel da Química em 1908.

Schrödinger em 1926 apresentou a resolução da sua equação para o átomo de hidrogénio. A solução da equação de Dirac (em que o spin aparece explicitamente) só foi conseguida em 1928 (Dirac, Gordon e Darwin).

Tal como Schrödinger vamos começar por transformar a equação de ondas expressa em coordenadas cartesianas numa equação equivalente em coordenadas polares. Neste novo sistema de coordenadas é possível efectuar uma separação de variáveis, o que significa que a complicada função $\psi(r, \theta, \phi)$ pode ser factorizada num produto de 3 funções $R(r)P(\theta)Q(\phi)$.



A resolução da componente azimutal da função de onda conduz à expressão

$$Q(\phi) = \exp(\pm im\phi)$$

O parâmetro m fica limitado, por imposição das condições fronteira, ao conjunto dos números inteiros. Este número que impõe uma condição de quantificação à função de onda é conhecido por n° quântico *magnético* por a energia só depender dele quando se aplicam campos magnéticos.

A equação da co-latidade tem como solução um conjunto de funções matemáticas conhecidas por *Polinómios de Legendre* dependentes de dois parâmetros m e l com valores no domínio dos números inteiros. A condição de normalização aplicada à solução da co-latidade contém o termo $(l-|m|)!$. Ora como o factorial não pode ser negativo $l \geq |m|$, ou seja m fica limitado ao intervalo $[-l, +l]$. Como a equação da co-latidade se identifica com a equação de valores próprios do momento angular, este número quântico l ficou conhecido como nº quântico *angular*.

Finalmente a resolução da parte radial da função de onda tem soluções que se identificam com os polinómios de Laguerre cuja normalização contém o termo $(n-l-1)!$ o que implica que $n > l$.

Curiosamente, em ausência de campos magnéticos (internos ou externos), a energia só depende do número quântico n que, por isso, se chama de *principal*.

$$E = R_H \frac{1}{n^2}$$

A Tabela seguinte apresenta as primeiras soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio.

n	l	m	$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm}$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos(\theta)$
2	1	± 1	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin(\theta) e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos(\theta)$
3	1	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin(\theta) e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} (3\cos^2(\theta) - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2(\theta) e^{\pm 2i\phi}$

Por forma a simplificar a escrita as orbitais serão denominadas de acordo com o seu nº quântico angular l :

$l=0$ *s* (*sharp*)

$l=1$ *p* (*principal*)

$l=2$ *d* (*diffuse*)

$l=3$ *f* (*fundamental*)

As figuras seguintes mostram a representação gráfica das respectivas funções:

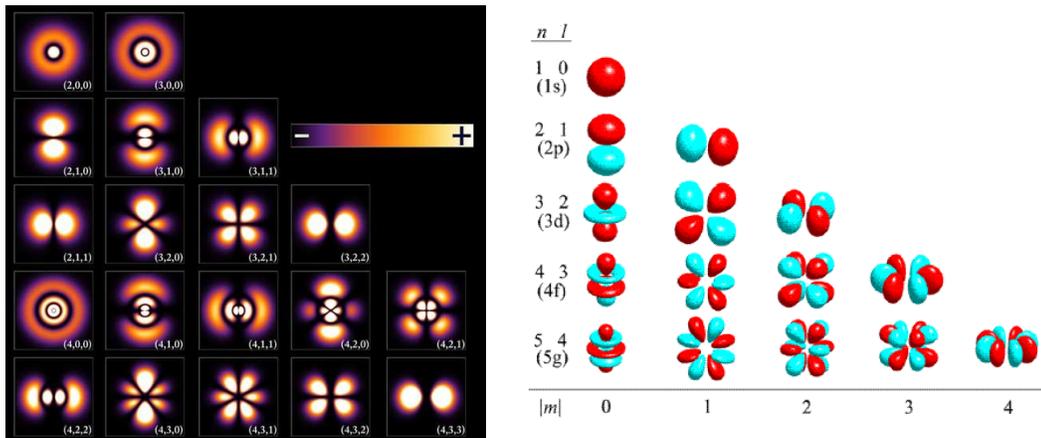


Fig. 1 – funções de distribuição de densidade de probabilidade

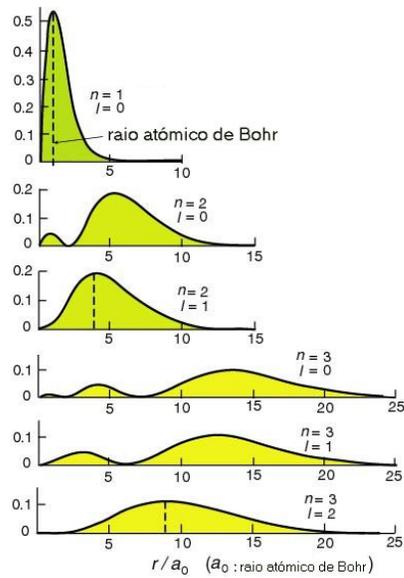


Fig. 2 – Densidade de probabilidade radial

Conclusões:

- i) A função de densidade de probabilidade radial apresenta um máximo absoluto em $r = a_0 n^2$ que será utilizado como *raio atômico*.
- ii) A função de densidade de probabilidade radial apresenta $n-l$ máximos e $n-l-1$ nodos significando que as orbitais de menor nº quântico angular são mais penetrantes que as de maior nº quântico angular l .
- iii) Quanto maior l menor o raio atômico (curvas amarelas).