

O átomo de hidrogênio

Prof. Luiz T. F. Eleno

Departamento de Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena
Universidade de São Paulo



2019

Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

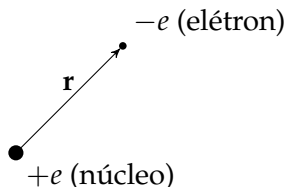
Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

O átomo de hidrogênio

Energia potencial

- Vamos considerar o seguinte **modelo** para o átomo de hidrogênio:



- o **núcleo** é composto de um próton (de carga $+e$), **fixo na origem**
 - ▶ a **aproximação de núcleo fixo** é justificada pela grande diferença entre as massas: $m_{\text{núcleo}} \gg m_{\text{elétron}}$: quase todo o momento se concentra no elétron e $\therefore \mathbf{p}_{\text{núcleo}} \approx 0$
 - ▶ no entanto, **viola o princípio da incerteza!!!** (Por quê?)
- o **elétron** (de carga negativa, $-e$) sente o **potencial eletrostático (de Coulomb)** do núcleo (de carga positiva, $+e$) dado por

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

que depende apenas da distância $r = |\mathbf{r}|$ entre o núcleo e o elétron

- Constantes:
 - ▶ e : unidade de carga elementar, $e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$
 - ▶ ϵ_0 : permissividade do vácuo, $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
 - ▶ m : massa de repouso do elétron, $m = 9,10938 \times 10^{-31} \text{ kg}$
 - ▶ M : massa de repouso do próton, $M = 1,67262 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ($= 1836,15m$)
- Unidade auxiliar: $1 \text{ eV} = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ J}$

Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

Solução da equação de Schrödinger tridimensional

em coordenadas esféricas para um potencial radial

- Antes de começar a atacar o problema, vamos recapitular o que vimos na última aula:
- Para qualquer **potencial radial** (ou seja, que depende apenas da distância, e não da direção), as soluções da ESIT (autoestados) em coordenadas esféricas são dadas em forma separável por

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

sendo $Y_l^m(\theta, \phi)$ um **harmônico esférico**, dado por

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

com $l = 0, 1, 2, \dots, m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l$ ($2l+1$ possíveis valores de m), P_l^m são as funções associadas de Legendre,

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m, & m > 0 \\ 1, & m \leq 0 \end{cases}$$

e $R(r)$ vem da **equação radial**:

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

com

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

e a normalização impõe que

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1$$

Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

Equação radial

para o átomo de hidrogênio

- A equação radial para o átomo de hidrogênio, usando o potencial de Coulomb, fica:

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

- Queremos buscar os estados ligados, para os quais $E < 0$
- Em primeiro lugar, vamos simplificar a notação. Definindo a grandeza

$$k = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}$$

(como $E < 0 \Rightarrow k$ é real) reescrevemos a equação radial como

$$\frac{1}{k^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} \frac{1}{kr} + \frac{l(l+1)}{(kr)^2} \right] u(r)$$

Equação radial

para o átomo de hidrogênio

- Vamos fazer agora

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

e

$$\rho = kr$$

de forma que

$$\frac{du}{dr} = k \frac{du}{d\rho}, \quad \frac{d^2u}{dr^2} = k^2 \frac{d^2u}{d\rho^2}$$

e portanto

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

- Vamos buscar uma solução para essa equação diferencial ordinária (EDO) usando **série de potências**
 - ▶ esse método é o que chamamos de **método algébrico** na aula sobre o oscilador harmônico
 - * naquela aula, eu disse que ainda veríamos o método — chegou a hora 😊

Comportamento assintótico

para $\rho \rightarrow \infty$

- Primeiramente, vamos estudar o comportamento assintótico das soluções $u(\rho)$ para $\rho \rightarrow \infty$ e para $\rho \rightarrow 0$
- Para $\rho \rightarrow \infty$, o termo em colchetes se torna praticamente 1:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] = 1$$

e a EDO se torna

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = u$$

que tem por solução geral

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

- Porém, e^{ρ} diverge para $\rho \rightarrow \infty$ e portanto devemos impor

$$B = 0$$

- Então

$$u(\rho) \sim e^{-\rho}$$

para grandes valores de ρ .

Comportamento assintótico

para $\rho \rightarrow 0$

- Para $\rho \rightarrow 0$, o termo com ρ^2 (o termo centrífugo) domina:

$$\left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \approx \frac{l(l+1)}{\rho^2}$$

e a EDO fica aproximadamente

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u$$

cujas soluções gerais (verifique!) são

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}$$

- Mas ρ^{-l} diverge para $\rho \rightarrow 0$, o que nos impõe a condição

$$D = 0$$

e a solução assintótica para $\rho \rightarrow 0$ fica

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1}$$

Solução em série de potências

levando em conta o comportamento assintótico

- Com base no que vimos, vamos tentar uma solução na forma

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$$

para a EDO original

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

na esperança de que seja possível obter $v(\rho)$ de alguma maneira.

Resolvendo para $v(\rho)$

- A EDO é

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

- Vamos calcular a derivada segunda de u em relação a ρ usando nossa proposta de solução:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$$

$$\frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1-\rho)v(\rho) + \rho \frac{dv}{d\rho} \right]$$

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

- Substituindo isso na EDO encontramos uma nova EDO a ser resolvida para achar $v(\rho)$:

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

Série de potências

Vamos buscar a função $v(\rho)$ na forma de uma série de potências:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j$$

- Precisamos então determinar os coeficientes c_j da série de forma a satisfazer a EDO

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

- Vamos calcular as derivadas de $v(\rho)$:

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=1}^{\infty} j c_j \rho^{j-1}, \quad \frac{d^2 v}{d\rho^2} = \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1) c_j \rho^{j-2}$$

- Mas veja **(esse passo é crucial!)** que podemos também escrever

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j, \quad \frac{d^2 v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1}$$

- o motivo dessa troca é escrever as somas na EDO usando sempre a mesma potência de ρ
 - ▶ (ficará mais claro no próximo slide)

- Vamos agora substituir as derivadas na EDO:

$$\rho \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^{j-1} + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j - 2\rho \sum_{j=1}^{\infty} jc_j\rho^{j-1} + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j\rho^j = 0$$

- Podemos juntar tudo dentro de uma única soma:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \{j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + [\rho_0 - 2(l+1)]c_j\} \rho^j = 0$$

- Para que essa equação seja sempre verdade (para qualquer ρ), é preciso que todos os coeficientes da soma se anulem independentemente, ou seja, precisamos impor

$$j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + [\rho_0 - 2(l+1)]c_j = 0$$

ou seja, chegamos à **equação recursiva**

$$\boxed{c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j}, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

- Usando-a, começando com c_0 (que pode ser determinado pela condição de normalização), encontramos os outros coeficientes:

$$c_1 = \frac{2(l+1) - \rho_0}{2l+2} c_0, \quad c_2 = \frac{2(2+l) - \rho_0}{2(3+2l)} c_1, \quad \dots$$

Comportamento assintótico da série

- Precisamos checar agora o comportamento assintótico da série para grandes valores de ρ , pois a solução precisa continuar a ser quadrado-integrável (ou seja, normalizável) e não pode divergir para $\rho \rightarrow \infty$
- Para essa condição, os coeficientes que dominam a série são aqueles em que j é grande (maiores potências de ρ)
- Nesse caso (j grande), os coeficientes c_{j+1} da série

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j$$

são aproximadamente dados por

$$c_{j+1} \approx \frac{2j}{j(j+1)} c_j = \frac{2}{j+1} c_j$$

- Considerando por um instante que essa expressão é exata, é fácil encontrar o coeficiente c_j (para qualquer j) em função de c_0 :

$$c_1 = \frac{2}{1} c_0, \quad c_2 = \frac{2}{2} \frac{2}{1} c_0, \quad c_3 = \frac{2}{3} \frac{2}{2} \frac{2}{1} c_0$$

ou seja,

$$c_j = \frac{2^j}{j!} c_0$$

Comportamento assintótico da série

- Mas, se os coeficientes da série $v(\rho)$ são

$$c_j = \frac{2^j}{j!} c_0,$$

a série propriamente dita é

$$v(\rho) = c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho}$$

(a última igualdade vem da expansão em série de Taylor da função exponencial $e^{2\rho}$)

- Então a função $u(\rho)$ seria, nesse caso,

$$u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^{\rho},$$

que diverge para grandes valores de ρ

- Só há uma maneira de acabar com o problema: **truncar a série** em algum valor máximo de j
 - ▶ ou seja, não podemos deixar que a soma vá de $j = 0$ até $j \rightarrow \infty$, mas apenas até algum j_{max}
- ou seja, deve haver um certo j_{max} tal que

$$c_{j_{max}+1} = 0$$

(e a partir daí todos os coeficientes automaticamente se anulam)

- Com isso, garantimos que $u(\rho)$ seja normalizável (pois $v(\rho)$ será um polinômio com um número finito de termos, que sempre vai a infinito “mais lentamente” que uma exponencial)

Truncando a série

- Se há um certo $j = j_{\max}$ tal que

$$c_{j_{\max}+1} = 0,$$

isso significa que

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

que é sempre satisfeita se

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

- Se defirmos n como

$$n = j_{\max} + l + 1,$$

teremos

$$\rho_0 = 2n$$

- n é o chamado **número quântico principal**

- ▶ Porém, há vários slides sabemos que ρ_0 define a energia:

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2}$$

e portanto podemos indexar as energias com o número quântico n :

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

Energias (autovalores)

- Por outro lado, podemos também escrever, usando a definição de ρ_0 :

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

ou ainda

$$k = \frac{1}{an}$$

em que

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

é o chamado **raio de Bohr**: $a = 5,29177 \times 10^{-11} \text{ m} = 0,529177 \text{ \AA}$

- A energia pode então ser escrita como

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

ou

$$E_n = -\frac{13,605698 \text{ eV}}{n^2}$$

- Essa é a famosa **fórmula de Bohr**, obtida (usando um método totalmente diferente e intuitivo) em 1913 (a equação de Schrödinger só surgiu em 1924).

Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

Números quânticos

- Sabemos que tanto j_{max} quanto l são inteiros não negativos: $0, 1, 2, \dots$
- Da relação

$$n = j_{max} + l + 1$$

temos que

os valores permitidos de n são $n = 1, 2, 3, \dots$

- ▶ $n = 0$ não é permitido (por quê?)
- ▶ se $n = 1$, a expressão fornece $j_{max} = -l$, que só pode ser satisfeita se $l = 0$
- ▶ se $n = 2$, a expressão fornece $j_{max} = 1 - l$, que só pode ser satisfeita se $l = 0$ ou $l = 1$
- ▶ se $n = 3$, a expressão fornece $j_{max} = 2 - l$, que só pode ser satisfeita se $l = 0$ ou $l = 1$ ou $l = 2$
- ▶ $\Rightarrow$

para qualquer n , os valores permitidos de l são $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

l	Símbolo
0	s
1	p
2	d
3	f

- ▶ **Notação espectroscópica:**

- Já havíamos visto que

os valores permitidos de m são $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$

Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

Autovalores e degenerescência

- Vimos que as energias (autovalores) E_n são escritas em função do número quântico n :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- ▶ as energias dependem apenas de n
- $\Rightarrow$ Existem estados de mesma energia E_n mas com diferentes valores de l e m
- $\Rightarrow$ **Os autovalores são degenerados** (mais de um estado com a mesma energia)
- Qual é a **degenerescência** $d(E_n)$ de uma energia (autovalor) E_n ?
 - ▶ Para n dado, existem n possíveis valores de l ($0, 1, \dots, n-1$)
 - ▶ Para l dado, existem $2l+1$ possíveis valores de m ($-l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$)
 - ▶ Com isso, a degenerescência é

$$d(E_n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Exercício

11. Deduza a relação acima para $d(E_n)$. *Dica:* lembre da soma de uma progressão aritmética.

Autoestados

para montar a solução completa

- Vamos recapitular: a solução da equação radial é

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

sendo

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$$

com

$$\rho = kr,$$

$$k = \frac{1}{an}$$

e

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{j_{max}} c_j \rho^j,$$

com

$$j_{max} = n - l - 1$$

e os coeficientes c_j dados por

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j$$

na qual

$$\rho_0 = 2n$$

- Como a solução radial depende de n e l , vamos indexá-la como $R_n^l(r)$
- Além disso, sabemos que a solução completa para os autoestados depende também dos harmônicos esféricos:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

em que

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

sendo

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m, & m > 0 \\ 1, & m \leq 0 \end{cases}$$

e P_l^m as funções associadas de Legendre

- Cuidado: ainda não nos preocupamos em normalizar a solução radial:

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = an \int_0^\infty |u(\rho)|^2 d\rho = 1$$

- Vejamos alguns exemplos

→

Alguns autoestados do átomo de hidrogênio

estado fundamental

- Vamos montar algumas soluções para o átomo de hidrogênio
- Começando pelo **estado fundamental**: $n = 1$
 - ▶ esse autoestado não é degenerado, pois $l = m = 0$ é a única opção
 - * o estado é representado por $1s$
- De um dos exercícios da aula passada, sabemos que

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

- Além disso, como $n = l = 0$, sabemos que $j_{max} = 0$ e portanto $v(\rho) = c_0$ e logo

$$u(\rho) = c_0 \rho e^{-\rho}$$

- c_0 vem da normalização:

$$a \int_0^\infty |u(r)|^2 dr = a |c_0|^2 \int_0^\infty \rho^2 e^{-2\rho} d\rho = \frac{a |c_0|^2}{4} = 1$$

de modo que $c_0 = 2/\sqrt{a}$ e portanto

$$R_1^0(r) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-r/a}$$

- $\Rightarrow$ O autoestado ψ_{100} então é

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

Alguns autoestados do átomo de hidrogênio

primeiros estados excitados

- Vamos agora para o **primeiro estado excitado**, com $n = 2$, que na verdade são quatro estados, pois podemos ter
 - ▶ $l = 0$, e portanto $m = 0$
 - ▶ $l = 1$, com $m = -1, 0$ ou 1

$n = 2$ e $l = 0 \rightarrow 2s$

- aqui $j_{max} = 1$
- $c_1 = -c_0$, então $v(\rho) = c_0(1 - \rho)$
- Com isso

$$u(\rho) = c_0 \rho (1 - \rho) e^{-\rho}$$

e logo

$$R_2^0(r) = \frac{c_0}{2a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

(que ainda precisa ser normalizado)

$n = 2$ e $l = 1 \rightarrow 2p$

- temos $j_{max} = 0$,
- portanto

$$v(\rho) = c_0$$

- Com isso

$$u(\rho) = c_0 \rho^2 e^{-\rho}$$

e logo

$$R_2^1(r) = \frac{c_0}{4a^2} r e^{-r/2a}$$

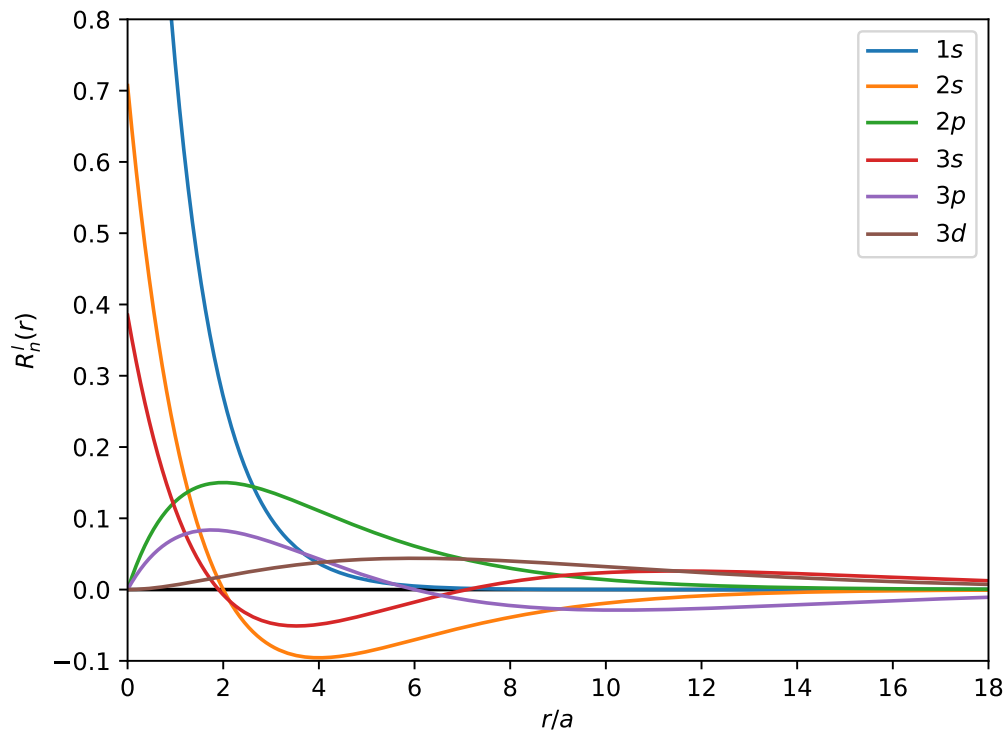
(falta normalizar)

Exercício

12. Normalize as funções radiais encontradas acima e monte as autofunções ψ_{200} , ψ_{210} , ψ_{211} e ψ_{21-1} .
13. Monte a autofunção normalizada ψ_{300} . Quantos e quais autoestados têm a mesma energia E_3 ?

Algumas soluções da equação radial

para o átomo de hidrogênio



Plano de aula

- 1 O átomo de hidrogênio
 - Potencial de Coulomb
- 2 Recapitulando...
 - Solução da equação de Schrödinger tridimensional
- 3 Equação radial
 - Comportamento assintótico
 - Solução em série de potências
 - Truncando a série
- 4 Energias (autovalores)
- 5 Números quânticos
- 6 Autovalores e autoestados
 - Autovalores e degenerescência
 - Autoestados
- 7 A solução completa para os autoestados
 - Mais sobre a série $v(\rho)$
 - Gráficos de densidade de probabilidade
 - O espectro do hidrogênio

Mais sobre a série $v(\rho)$

- A série de potências $v(\rho)$ foi bastante estudada pelos matemáticos
- À parte a normalização, ela é dada por

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)$$

sendo

$$L_{q-p}^p(x) = (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^p L_q(x)$$

um **polinômio associado de Laguerre** e

$$L_q(x) = e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q)$$

o q -ésimo **polinômio de Laguerre**

Exercícios

14. Usando as expressões acima, obtenha:

- os quatro primeiros polinômios de Laguerre;
- $v(\rho)$ para $n = 5$ e $l = 2$;
- resolva novamente o item anterior, mas usando a fórmula recursiva.

A solução completa para os autoestados

- Juntando tudo o que vimos até aqui, a solução completa para os autoestados normalizados é

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = A R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

(com A dado pela normalização) o que fornece

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-r/na} \left[L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right)\right] Y_l^m(\theta, \phi)$$

- Nem tentaremos deduzir essa equação usando a condição de normalização!
- Mas você pode verificar que são ortonormais:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

- ▶ não poderia ser diferente, pois são autofunções de um operador hermitiano (o hamiltoniano)
- ▶ repare que podemos simplificar a notação da integral tripla para

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} d\mathbf{r} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

- As energias (autovalores) são

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,605698 \text{ eV}}{n^2}$$

sendo

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,529177 \text{ \AA} \quad \text{o raio de Bohr}$$

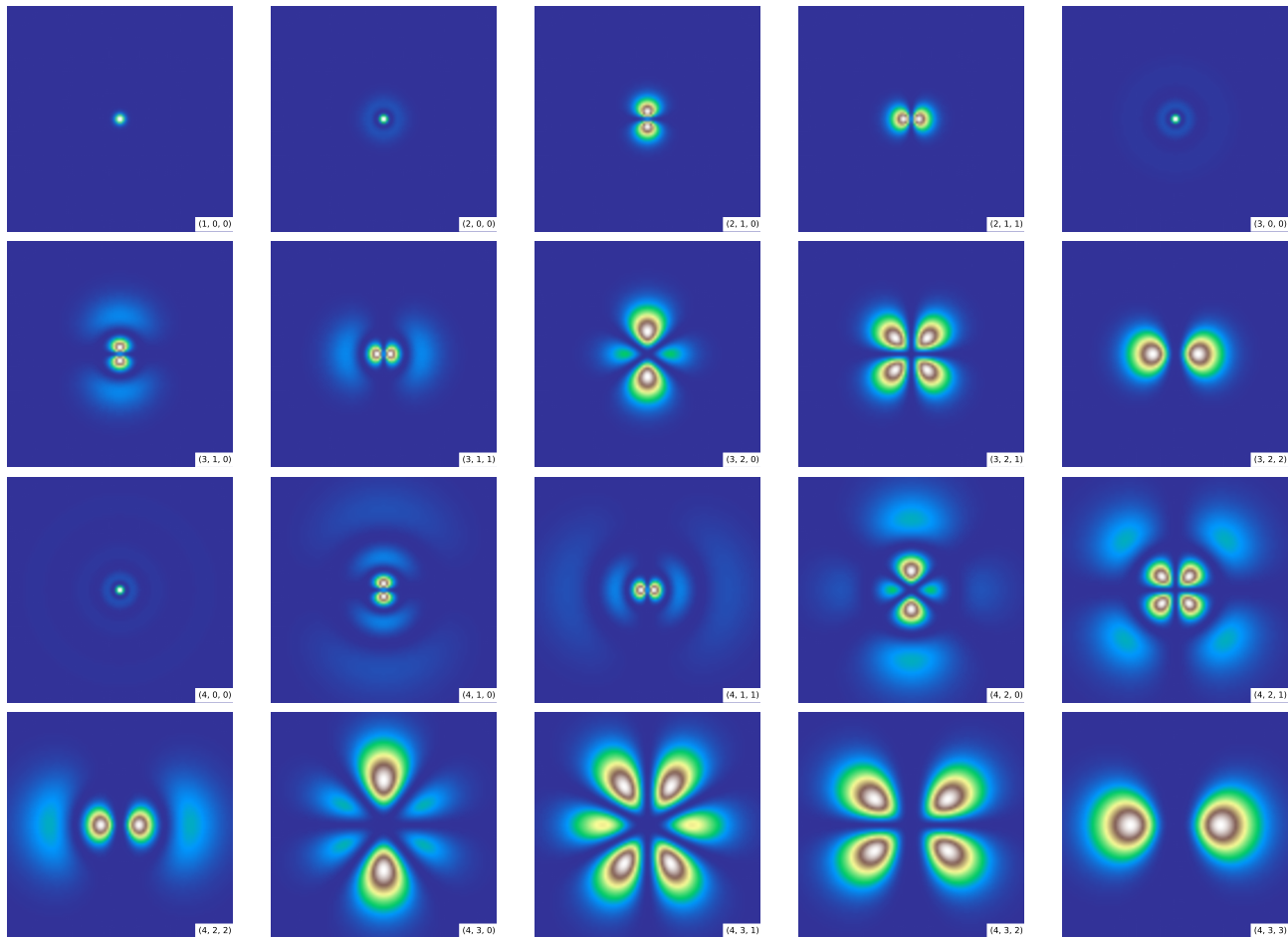
Gráficos de densidade de probabilidade

- No próximo slide, estão representados alguns gráficos de **densidade de probabilidade**,

$$\psi_{nlm}^* \psi_{nlm} = |\psi_{nlm}|^2$$

para alguns valores de (n, l, m)

- ▶ é comum também encontrar o termo **densidade eletrônica**
- o “brilho” é proporcional a $|\psi_{nlm}|^2$
- As figuras representam a densidade no plano xz (ou qualquer outro plano vertical pela origem)
 - ▶ você deve imaginá-las girando sobre o eixo vertical (z) que passa pelo centro de cada figura
- Todas as imagens foram geradas em python (usando `numpy`, `scipy` e `matplotlib`)
 - ▶ código-fonte no *Google Classroom*
- Repare que, para n crescente, é cada vez mais provável encontrar o elétron mais afastado do núcleo
- Repare também nos “nós” que aparecem à medida em que n aumenta



O espectro do hidrogênio

- Considere o elétron do átomo de hidrogênio em um dos estados estacionários
- Se ele ganha ou perde energia (por exemplo, iluminando-o, ou fazendo-o colidir com outra partícula), ele pode sofrer uma **transição** (um “salto”) para algum outro estado estacionário.
- As diferenças de energia são sempre dadas por

$$E_{\gamma} = E_i - E_f = 13,6 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \text{ eV}$$

- De acordo com a teoria de Planck, a energia de um fóton é proporcional à sua frequência ν :

$$E_{\gamma} = h\nu$$

- O comprimento de onda é $\lambda = c/\nu$ e portanto

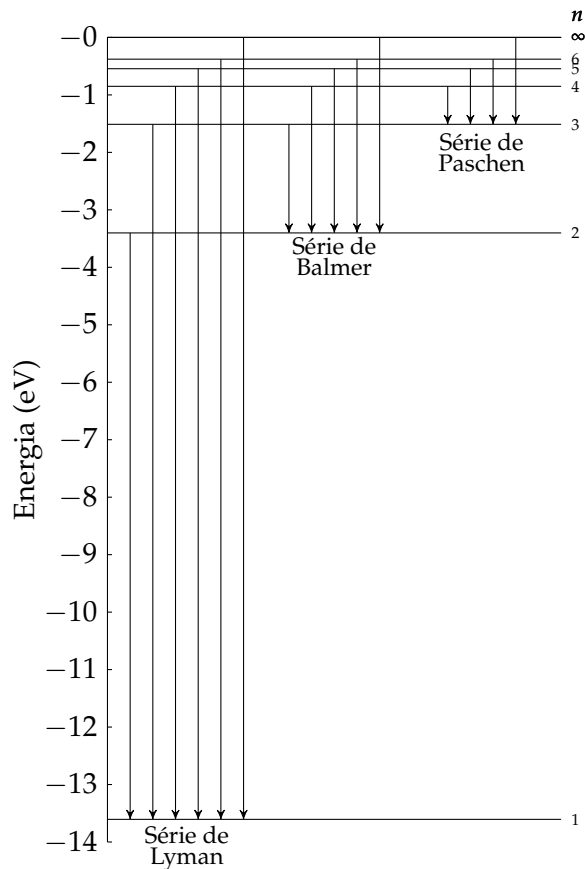
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

onde

$$R = \frac{\hbar}{4\pi m c a^2} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

é a **constante de Rydberg**

- Transições entre estados diferentes são agrupadas em **séries** (Lyman, Balmer, Paschen, ...)



Exercícios

15. Calcule $\langle r \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ para um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio. Expresse a resposta em termos do raio de Bohr.
16. Calcule $\langle x \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ para um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio. *Dica:* não precisa integrar de novo: use a simetria, sabendo que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$
17. Calcule $\langle x^2 \rangle$ para o estado excitado com $n = 2, l = 1, m = 1$. *Atenção:* esse estado não é simétrico em x, y, z . Use $x = r \sin \theta \cos \phi$.
18. Qual é o valor mais provável de r no estado fundamental do hidrogênio? A resposta não é zero! *Dica:* escreva primeiramente a probabilidade de encontrar o elétron entre r e $r + dr$.
19. Um átomo de hidrogênio é preparado na seguinte combinação linear inicial de estados estacionários:

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{211}(r) + \psi_{21-1}(r)] .$$

- (a) Monte $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Simplifique o máximo que puder.
 - (b) Calcule o valor esperado da energia potencial, $\langle V \rangle$. (Ela depende de t ?) Obtenha tanto a fórmula quanto o valor em eV.
20. Considere o estado ψ_{321} .
 - (a) Construa a função de onda.
 - (b) Calcule o valor esperado de r^s nesse estado. Para qual intervalo de s (positivo e negativo) o resultado é finito?

Exercícios

21. Considere o estado ψ_{433} .

- (a) Construa a função de onda.
- (b) Calcule o valor esperado de r nesse estado.

22. (a) Utilize a fórmula recursiva para confirmar que, quando $l = n - 1$, a parte radial da função de onda toma a forma

$$R_n^{n-1}(r) = N_n r^{n-1} e^{-r/na}$$

e determine a constante N_n por integração direta.

- (b) Calcule $\langle r \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ para os estados da forma $\psi_{n(n-1)m}$.
- (c) Demonstre que a “incerteza” em r nesses estados, ou seja, σ_r , é

$$\sigma_r = \frac{\langle r \rangle}{\sqrt{2n+1}}.$$

- (d) Note que o espalhamento diminui com o aumento de n . Nesse sentido, o sistema “começa a parecer clássico,” com “órbitas” circulares identificáveis para n grande. Esboce a parte radial da função de onda para diversos valores de n , ilustrando essa observação.

23. Qual é a probabilidade de que um elétron no estado fundamental do hidrogênio seja encontrado dentro do núcleo?

- (a) Primeiro calcule a resposta exata, considerando que o raio do núcleo é b .
- (b) Use valores experimentais, $b \approx 10^{-15}$ m e $a \approx 0,5 \times 10^{-10}$ m para obter uma estimativa numérica. A grosso modo, isso representa a “fração do tempo que o elétron gasta dentro do núcleo”

Exercícios

24. Aplique o teorema do virial para o átomo de hidrogênio e demonstre que

$$\langle T \rangle = -E_n; \quad \langle V \rangle = 2E_n$$

25. A **função de onda no espaço do momento** (independente do tempo) em três dimensões é uma generalização da equação já vista:

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})/\hbar} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

(a) Calcule função de onda no espaço do momento para o estado fundamental do hidrogênio. *Dica:* use coordenadas esféricas, escolhendo o eixo z na direção de $\mathbf{p}$. Resposta:

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2a}{\hbar} \right)^{3/2} \frac{1}{[1 + (ap/\hbar)^2]^2}$$

- (b) Use $\varphi(\mathbf{p})$ para calcular $\langle p^2 \rangle$ no estado fundamental do hidrogênio.
(c) Qual é o valor esperado da energia cinética nesse estado? Expresse a resposta como múltiplo de E_1 e verifique se ela é coerente com o teorema do virial.