

*Instituto de Física*  
*USP*

*Física V – Aula 39*

**Professora: Mazé Bechara**

# *Aula 39– Átomo de hidrogênio na teoria de Schroedinger*

1. Um pouco mais sobre os estados degenerados em energia. O significado das “camadas s, p e d” da Química.
2. Gráficos das funções de onda radiais para o átomo de hidrogênio.
3. As densidades volumétricas de probabilidade e a simetria esférica em Schroedinger .
4. Os máximos das distribuições volumétricas e seu significado físico.
5. As densidades radiais de probabilidade: **significado e cálculo.**

# Estados degenerados em energia e momento angular no átomo de H (Schroedinger)

## 3. Segundos estados excitados : $n=3$

$\ell=0$  e  $m_\ell=0$  (um estado s);  $\Rightarrow L=0$ ; degenerescência em  $L \rightarrow 2\ell+1=1$ ;  $\psi_{3,0,0}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,0}(r) Y_{0,0}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$

$\ell=1$ :  $m_\ell=0$ ;  $m_\ell=1$ ; e  $m_\ell=-1$  (três estados p)  $\Rightarrow L=2^{1/2}\hbar$ ; degenerescência em  $L \rightarrow 2\ell+1=3$ ; respectivamente

$\psi_{3,1,0}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,1}(r)Y_{1,0}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$ ;  $\psi_{3,1,1}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,1}(r) Y_{1,1}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$

$\psi_{2,1,-1}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,1}(r) Y_{1,-1}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$

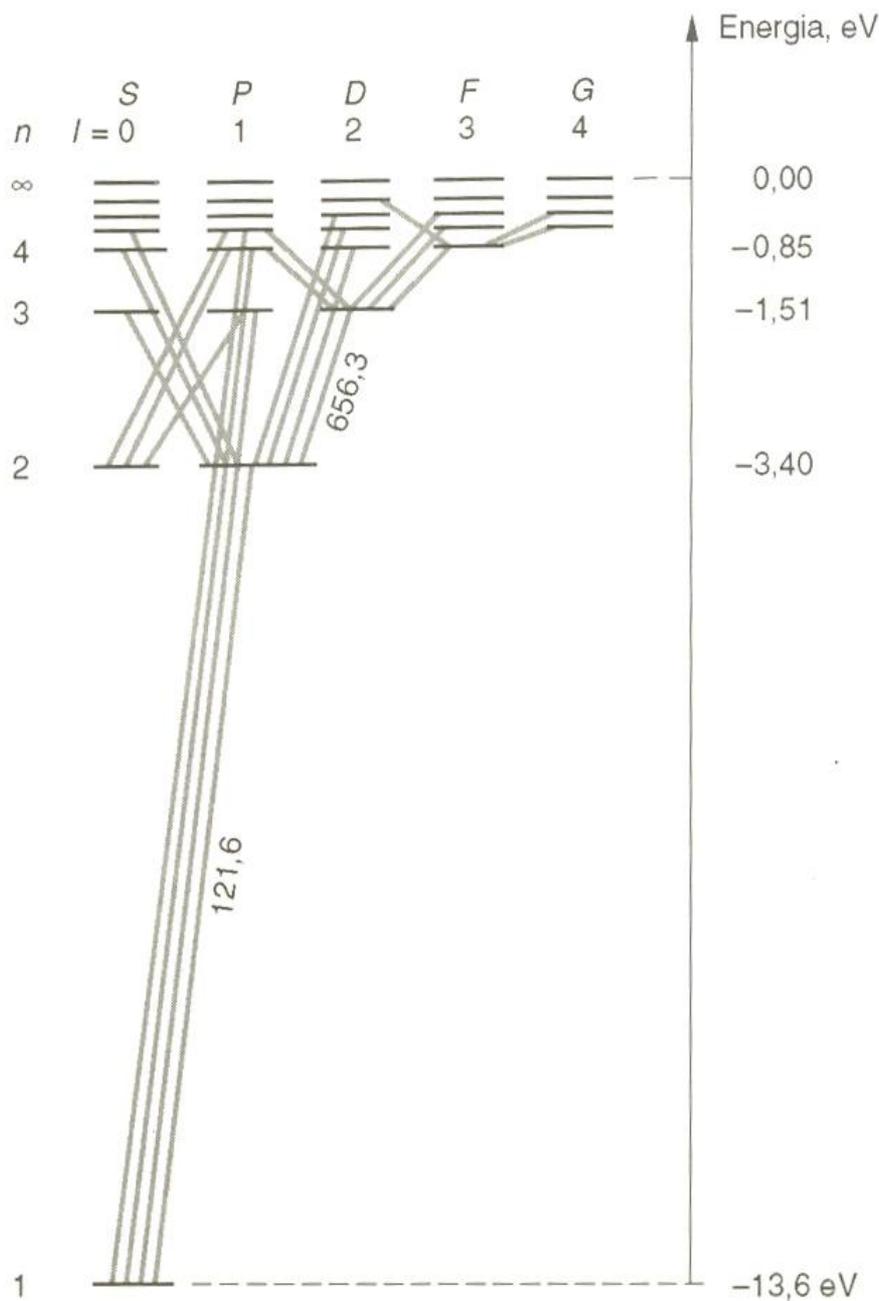
$\ell=2$ :  $m_\ell=0$ ;  $m_\ell=2$ ;  $m_\ell=1$ ;  $m_\ell=-1$ ;  $m_\ell=-2$ ; (cinco estados d)  $\Rightarrow L=6^{1/2}\hbar$ ; degenerescência em  $L \rightarrow 2\ell+1=5$ ; respectivamente:

$\psi_{3,2,0}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,2}(r)Y_{2,0}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$ ;  $\psi_{3,2,2}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,2}(r)Y_{2,2}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$ ;

$\psi_{3,2,1}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,1}(r) Y_{2,1}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$ ;  $\psi_{2,1,-1}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,1}(r) Y_{2,-1}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$

$\psi_{3,2,-2}(r,\theta,\phi,t)=R_{3,2}(r)Y_{2,-2}(\theta,\phi)e^{-iE_3 t/\hbar}$ ;

**Nove diferentes estados com mesma energia  $\rightarrow$  degenerescência na energia  $\rightarrow n^2=9$  .**



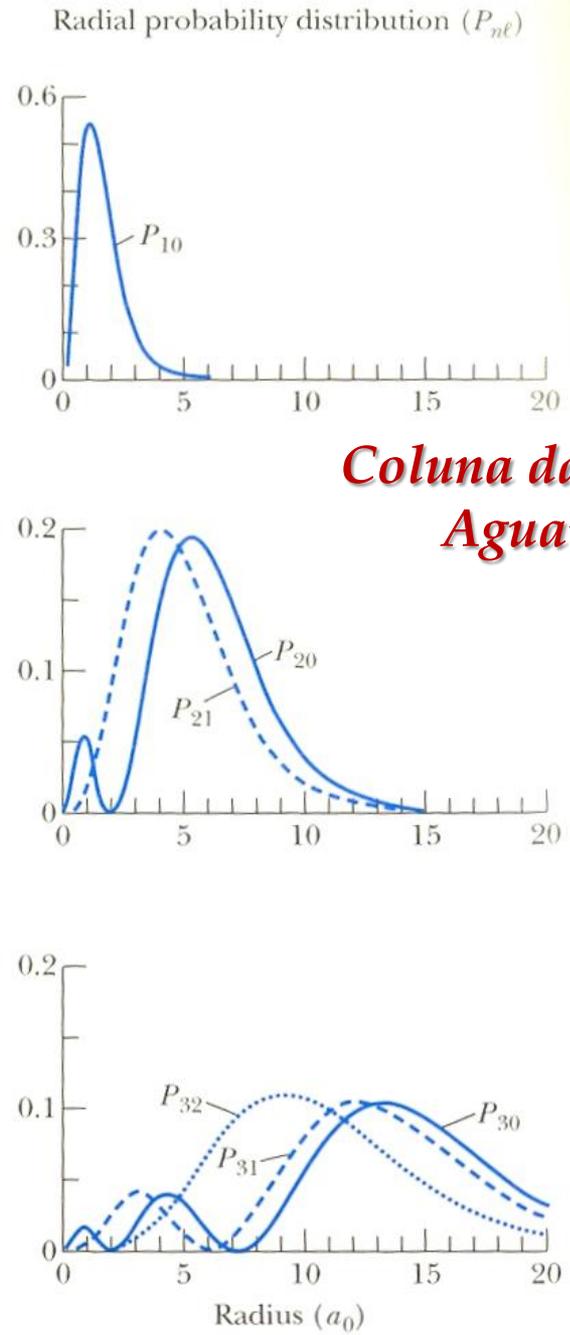
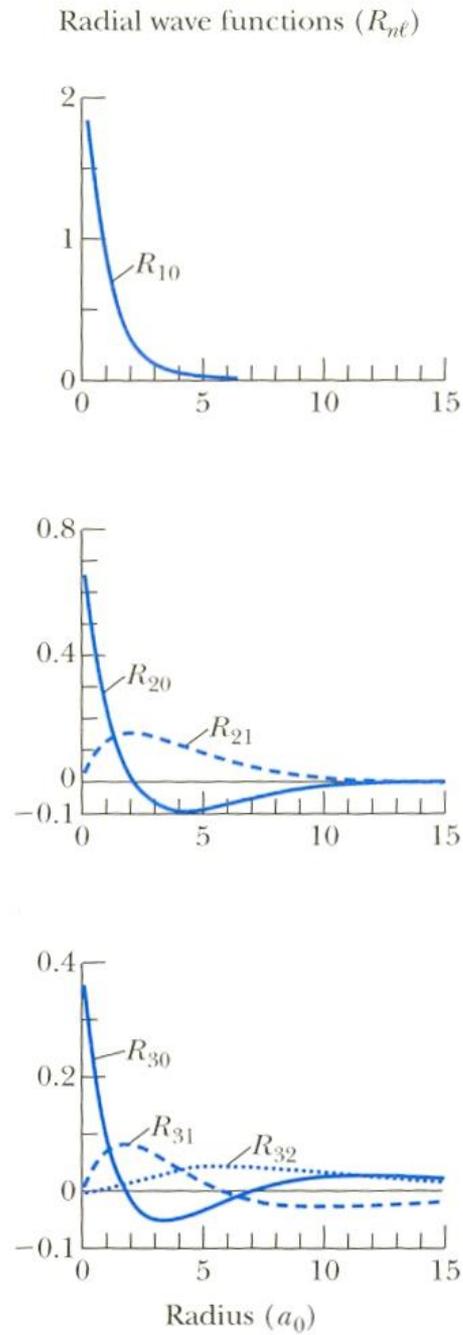
**A degenerescência dos auto-estados de energia:** diferentes estados (diferentes funções de onda) com a mesma energia.

**Nesta figura só estão diferenciados os estados com diferentes  $l$ .** (Há “degenerescência escondida” na componente  $z$  do momento angular orbital.)

**Compare com o modelo de Bohr e a quantização de Wilson-Sommerfeld.**

**Coluna da esquerda.**

A parte radial normalizada  $R_{nl}(r)$  das funções de onda do átomo de hidrogênio



**Coluna da direita:  
Aguarde!**

**Tabela 7-1** Harmônicos esféricos

**Funções reais  
ou imaginárias  
ortonormais**

$l = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$l = 1$	$m = 1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8}\pi} \sin \theta e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4}\pi} \cos \theta$
	$m = -1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8}\pi} \sin \theta e^{-i\phi}$
$l = 2$	$m = 2$	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$
	$m = 1$	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$m = -1$	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
	$m = -2$	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

Nota: Para uma representação tridimensional dos harmônicos esféricos, consulte a página da Internet <http://www.uniovi.es/~quimica.fisica/qeg/harmonics/charmonics.html>

# A densidade volumétrica de probabilidade dos estados estacionários

- Densidade volumétrica de probabilidade é a probabilidade do elétron estar em uma posição em relação ao núcleo (origem) no instante  $t$ , entre  $r$  e  $r+dr$ , entre  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  e entre  $\phi$  e  $\phi+d\phi$  dentro do volume  $dV$ , por unidade de volume  $dV=r^2dr\sin\theta d\theta d\phi$ :

$$\rho_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi) = \frac{dP_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi)}{r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi} = |\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi,t)|^2 = |\varphi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi)|^2$$

- Observe que  $dV$  em coordenadas esféricas depende de  $r$ . Em particular,  $dV=0$  quando  $r=0$ !

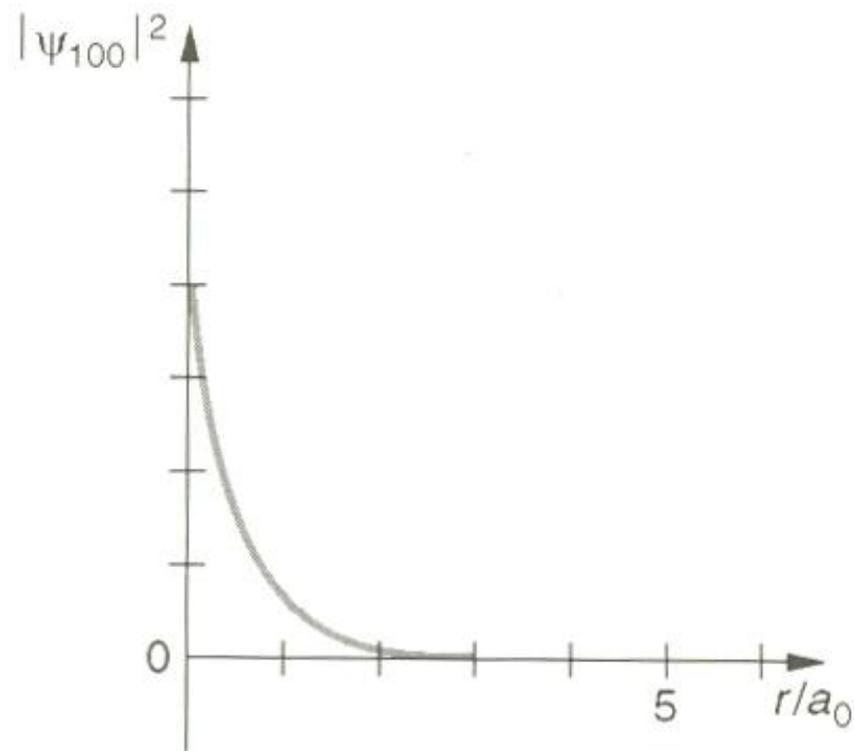
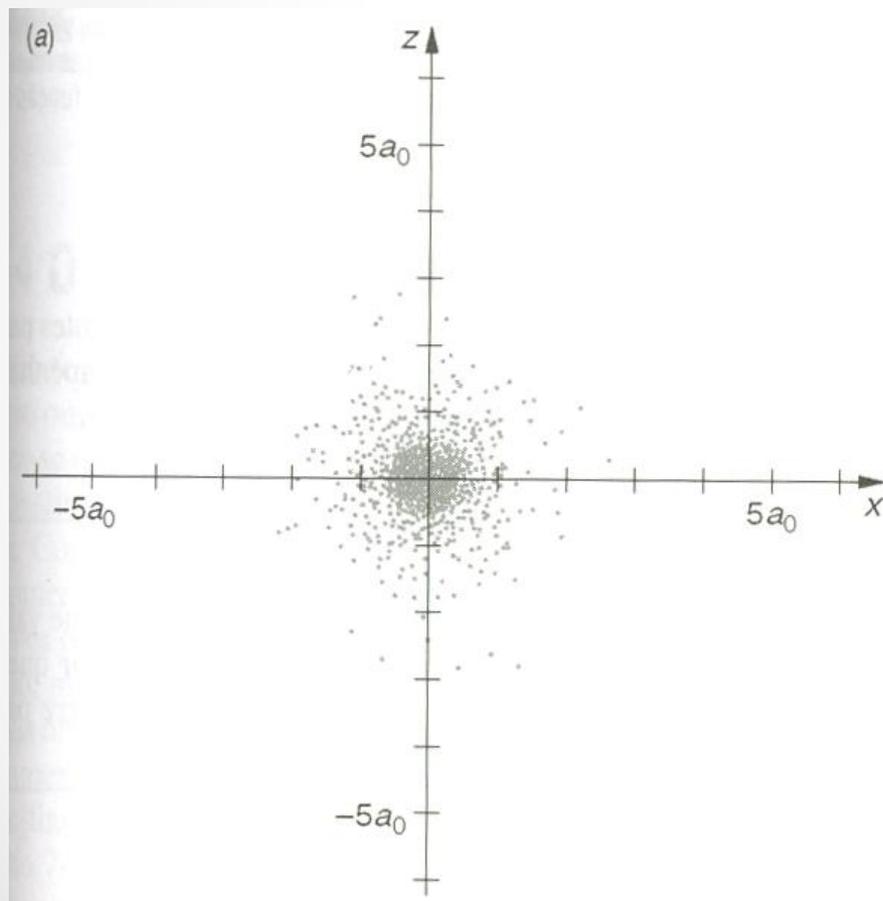
# A densidade volumétrica de probabilidade dos estados estacionários

- Densidade volumétrica de probabilidade é a probabilidade do elétron estar em uma posição em relação ao núcleo (origem) no instante  $t$ , entre  $r$  e  $r+dr$ , entre  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  e entre  $\phi$  e  $\phi+d\phi$  dentro do volume  $dV$ , por unidade de volume  $dV=r^2drsen\theta d\theta d\phi$ :

$$\rho_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi) = \frac{dP_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi,t)}{r^2 dr sen\theta d\theta d\phi} = |\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi,t)|^2 =$$
$$= |\varphi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi)|^2 = |R_{n,\ell}(r)|^2 |Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)|^2 = |R_{n,\ell}(r)|^2 |P_{\ell,m_\ell}(\theta)|^2$$

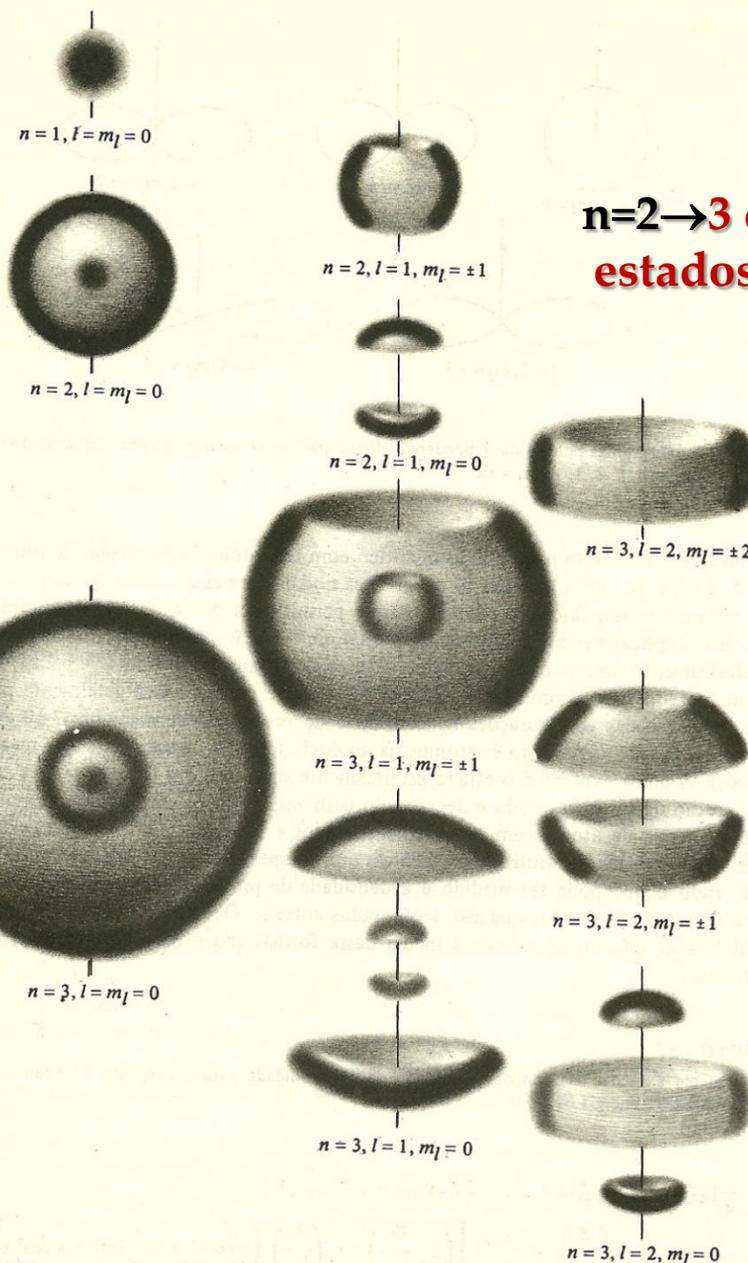
- Observações: 1.  $dP_{n,\ell,m_\ell}(\theta,\phi)$  é a probabilidade de estar em uma certa posição em um certo instante; 2.  $P_{\ell,m_\ell}(\theta)$  é o polinômio associado de Legendre; 3.  $dV$  em coordenadas esféricas depende de  $r$ . Em particular,  $dV=0$  quando  $r=0$ !

# Duas representações da *densidade volumétrica de probabilidade do estado fundamental do átomo de H*



Compare com as posições do elétron em relação ao núcleo no Modelo de Bohr

$n=1 \rightarrow EF$



$n=2 \rightarrow 3$  diferentes primeiros estados excitados

Observe a simetria esférica do potencial sendo reproduzida na probabilidade de estar em todos os diferentes estados de mesma energia.

$n=3 \rightarrow 9$  diferentes segundos estados excitados

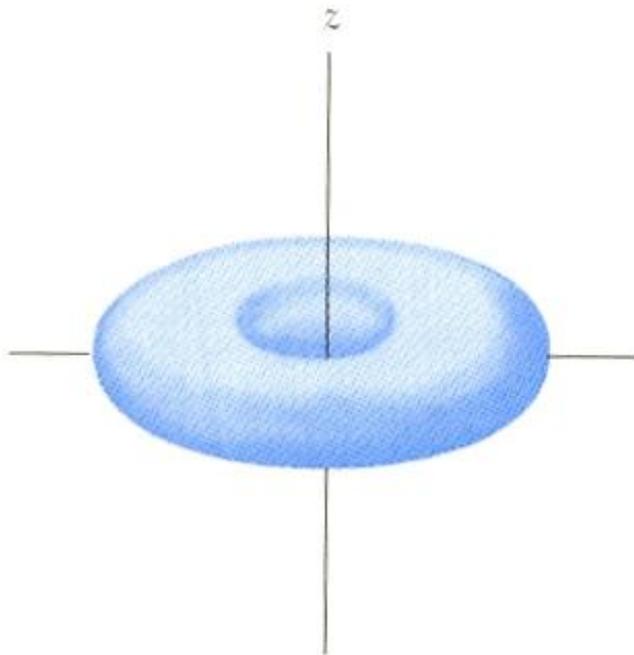
FIGURA 7-10. Uma concepção artística do aspecto tridimensional de várias funções densidade de probabilidade do átomo de um elétron. Para cada um dos desenhos o eixo dos  $z$  está representado por uma linha vertical. Se todas as densidades de probabilidade para um dado  $n$  e  $l$  forem combinadas, o resultado será esféricamente simétrico.

Outra representação espacial da densidade volumétrica de probabilidade: maior probabilidade volume mais "escuro".

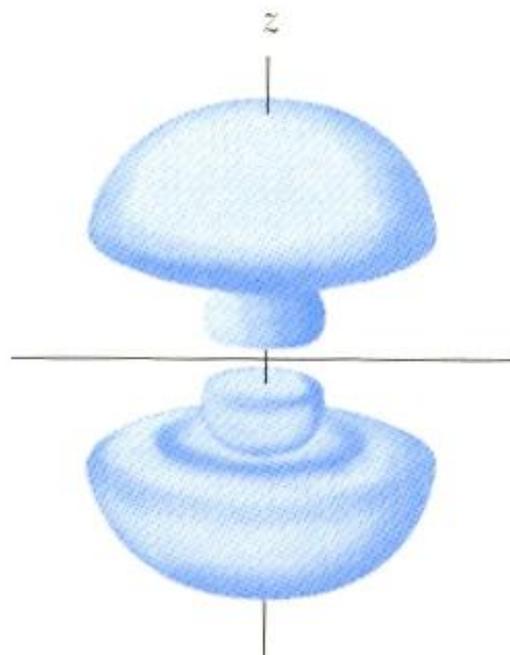
Observe que para cada  $n$ , as probabilidades dos diferentes estados "formam" uma esfera!

# DENSIDADES VOLUMÉTRICAS DE PROBABILIDADE DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

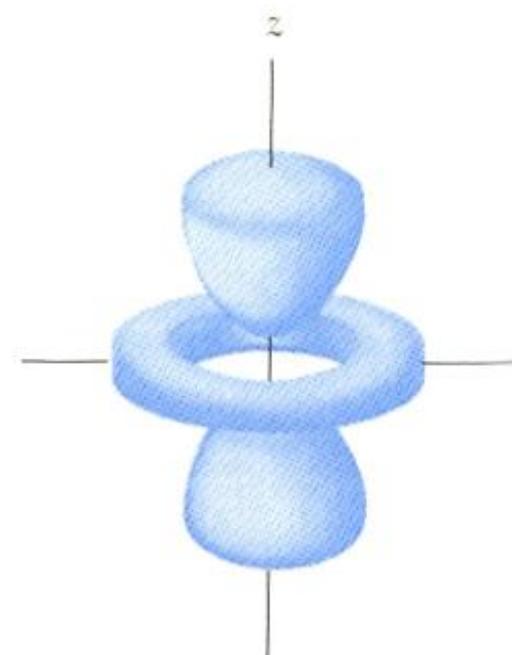
Quais as posições mais prováveis e as menos prováveis nestes estados?



$$\begin{aligned}n &= 2 \\ \ell &= 1 \\ m_\ell &= \pm 1\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}n &= 3 \\ \ell &= 1 \\ m_\ell &= 0\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}n &= 3 \\ \ell &= 2 \\ m_\ell &= 0\end{aligned}$$

Veja mais em: <http://www.itp.uni-hannover.de/~zawischa/ITP/atoms.html>

# Função de onda, energia e densidade volumétrica de probabilidade do EF (H)

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi, t) = \{Y_{0,0}(\theta, \phi)\} [R_{1,0}(r)] e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} = \left\{ \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right\} \left[ \frac{2}{\sqrt{a_o^3}} e^{-\frac{r}{a_o}} \right] e^{-i\frac{\mu}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \right]^2 t}$$

$$E_1 = -\frac{1}{1^2} \frac{\mu}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \right]^2 = -13,60 eV$$

$$a_o = r_B = \frac{4\pi\epsilon_o\hbar^2}{\mu} = 0,529 \text{ \AA}$$

**A densidade volumétrica de probabilidade do EF:**

$$\rho(r, \theta, \phi) = \psi_{100}^*(r, \theta, \phi, t) \psi_{100}(r, \theta, \phi, t) = |Y_{0,0}(\theta, \phi)|^2 |R_{1,0}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}}$$

# Função de onda, energia e densidade volumétrica de probabilidade de um 1º estado excitado do H

$$\psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi, t) = \{Y_{1,1}(\theta, \phi)\} [R_{2,1}(r)] e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} = \left\{-\sqrt{\frac{3}{8}} \text{sen} \theta e^{i\phi}\right\} \left[\frac{1}{2\sqrt{6}a_o^3} \frac{r}{a_o} e^{-\frac{r}{2a_o}}\right] e^{-i\frac{1}{4} \frac{\mu}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o}\right]^2 t}$$

$$E_2 = -\frac{1}{4^2} \frac{\mu}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o}\right]^2 = -3,41 \text{ eV}$$

$$a_o = r_B = \frac{4\pi\epsilon_o \hbar^2}{\mu} = 0,529 \text{ \AA}$$

**A densidade volumétrica de probabilidade de um 1º estado excitado do átomo de H (há outros – calcule!)**

$$\rho_{211}(r, \theta, \phi) = \psi_{211}^*(r, \theta, \phi, t) \psi_{211}(r, \theta, \phi, t) = |Y_{1,1}(\theta, \phi)|^2 |R_{2,1}(r)|^2 = \left\{\frac{3}{8} \text{sen}^2 \theta\right\} \left[\frac{1}{24} \frac{r^2}{a_o^5} e^{-\frac{r}{a_o}}\right]$$

# *A densidade radial de probabilidade*

- Densidade radial de probabilidade é a probabilidade do elétron estar a uma distância entre  $r$  e  $r+dr$  do núcleo, no instante  $t$ , por unidade de  $dr$ :

$$P_{n,\ell,m_\ell}(r) = \frac{dP_{n,\ell,m_\ell}(r)}{dr}$$

- Como chegar nela sabendo a densidade volumétrica de probabilidade?

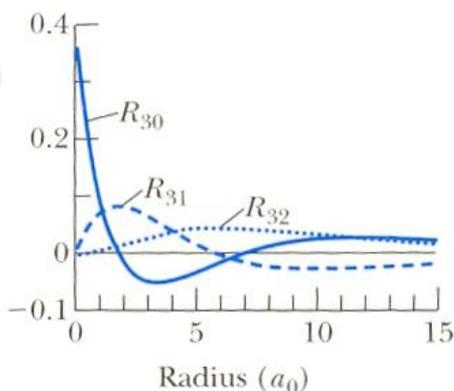
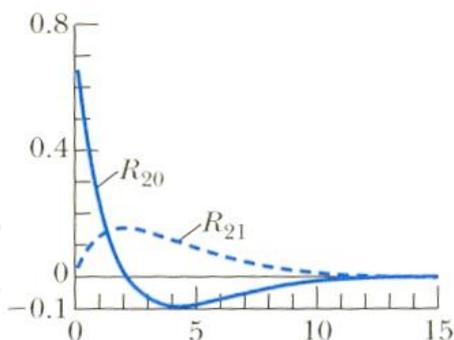
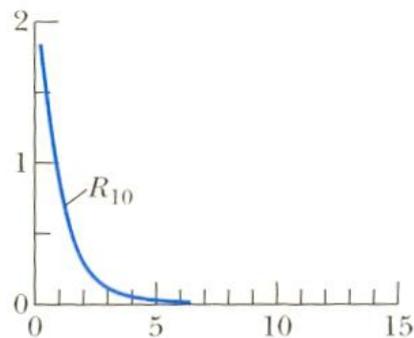
# A densidade radial de probabilidade dos estados do átomo de H

- Densidade radial de probabilidade é a probabilidade do elétron estar a uma distância entre  $r$  e  $r+dr$  do núcleo, no instante  $t$ , dividido por  $dr$ , independente da direção do vetor posição. Assim “se soma” a densidade volumétrica em todas as direções:

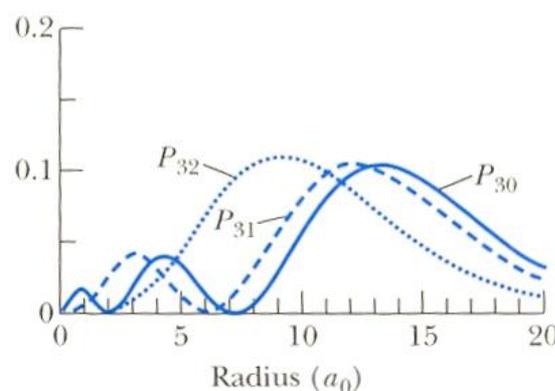
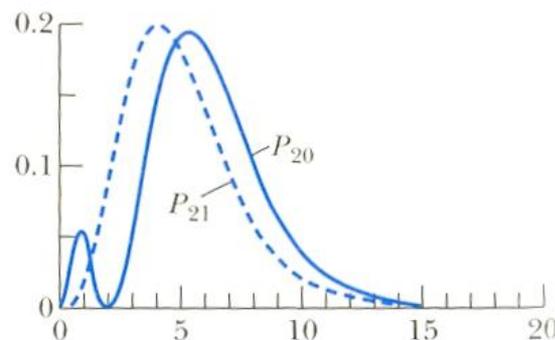
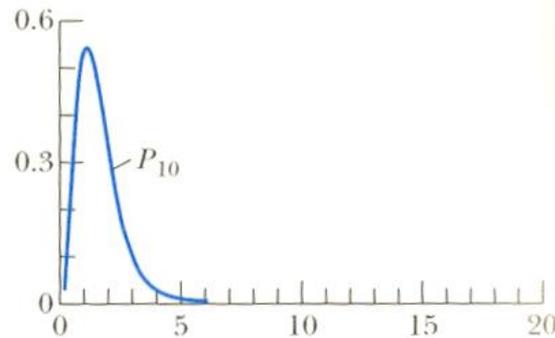
$$\begin{aligned} P_{n,\ell}(r) &= r^2 \iint_{\text{todo } \theta \phi} \rho_{m,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi,t) \sin\theta d\theta d\phi = \\ &= r^2 \iint_{\text{todo } \theta \phi} \psi_{m,\ell,m_\ell}^*(r,\theta,\phi,t) \psi_{m,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi,t) \sin\theta d\theta d\phi = \\ &= r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2 \iint_{\text{todo } \theta \phi} Y_{\ell,m_\ell}^*(\theta,\phi) Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi) \sin\theta d\theta d\phi = r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2 \end{aligned}$$

- Os harmônicos esféricos estão normalizados, na verdade, são ortonormais.

Radial wave functions ( $R_{n\ell}$ )



Radial probability distribution ( $P_{n\ell}$ )



**Densidade radial de probabilidade:** coluna da direita.

Observe que para qualquer  $\ell$  esta densidade é nula. Observe ainda que para o maior valor de  $\ell$  para um certo  $n$ , a densidade radial tem apenas um máximo em  $r$ , coincidente com o raio de Bohr. Para os demais  $\ell$  há mais de um máximo. Maior número de máximos para os menores  $\ell$ s.

As funções normalizadas da parte radial  $R_{n\ell}(r)$ : coluna da esquerda.

Observe que quando  $\ell=0$ , as funções  $R_{n\ell}(r)$  tem um valor máximo em  $r=0$ . E quando  $\ell \neq 0$   $R_{n\ell}(0)=0$ .