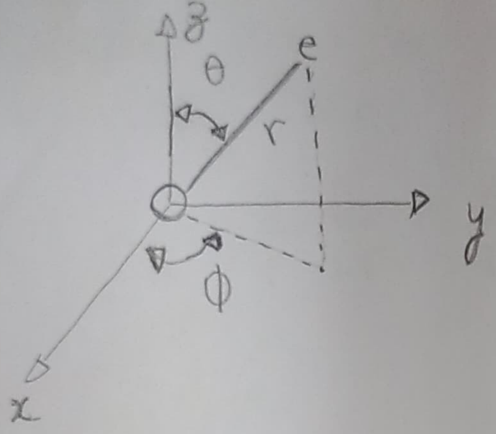
ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

VII

- PROBLEMAS CUJO POTENCIAL É ESFÉRICO SÃO TRATADOS NO SISTEMA DE COORDENADAS ESFÉRICAS POLARES:



O POTENCIAL AO QUAL O ELÉTRON ESTÁ SUJEITO POR CONTA DO NÚCLEO SOMENTE DEPENDE DE r

- VAMOS ASSUMIR QUE O CENTRO DE MASSA ESTÁ NO CENTRO DO SISTEMA DE COORDENADAS E VAMOS NOS CONCENTRAR NO MOVIMENTO DO ELÉTRON RELATIVO AO NÚCLEO (PROBLEMA DE DOIS CORPOS → 2 PROBLEMAS DE UM CORPO). NESTE CASO:

$$\mu = \frac{m_p \cdot m_e}{m_p + m_e}$$

MAS, $m_p \gg m_e$. ENTÃO:

$$\boxed{\mu} \approx \frac{\cancel{m_p} \cdot m_e}{\cancel{m_p}} = \boxed{m_e}$$

← EQUIVALENTE A COLOCAR O NÚCLEO NO CENTRO DO SISTEMA DE COORDENADAS

- OPERADOR HAMILTONIANO DO PROBLEMA ELETRÔNICO:

$$H = \underbrace{\frac{1}{2}\mu v_x^2 + \frac{1}{2}\mu v_y^2 + \frac{1}{2}\mu v_z^2}_{\text{ENERGIA CINÉTICA DO ELÉTRON } (\mu \approx m_e)} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\text{ENERGIA DE ATRAÇÃO ELÉTRON-NÚCLEO}}$$

ONDE:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

- REESCREVENDO:

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(-\hbar^2 \nabla_e^2\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

- LEMBRANDO QUE, EM COORDENADAS ESFÉRICAS POLARES, ∇_e^2 É DADO POR:

$$\nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\underbrace{\left(\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)}$$

$\Lambda^2 \Rightarrow$ LEGENDRIANO (SOMENTE OPERA SOBRE AS VARIÁVEIS θ E ϕ).

- EQUAÇÃO BÁSICA DA MECÂNICA QUÂNTICA:

$$\hat{H}\,\Psi_i(r,\theta,\phi) = E_i\,\Psi_i(r,\theta,\phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)\Psi(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi(r,\theta,\phi) = E\Psi(r,\theta,\phi)$$

- MULTIPLICANDO CADA TERMO POR $-\frac{2\mu}{\hbar^2}$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)\Psi(r,\theta,\phi) + \frac{Z\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}\Psi(r,\theta,\phi) = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}\Psi(r,\theta,\phi) \quad (1)}$$

EQUAÇÃO DIFERENCIAL PARCIAL

- SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS (VAMOS SEPARAR A VARIÁVEL r DAS OUTRAS DUAS, θ E ϕ):

$$\boxed{\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)}$$

- SUBSTITUINDO NA EQ. 1:

$$Y\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2Y}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2}\Delta^2 Y + \frac{Z\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}RY = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}RY$$

- DIVIDINDO CADA TERMO PELO PRODUTO $R(r)Y(\theta,\phi)$ E MULTIPLICANDO POR r^2:

$$\underbrace{\frac{r^2}{R}\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2r}{R}\frac{dR}{dr}}_{} + \underbrace{\frac{1}{Y}\Delta^2 Y}_{} = \underbrace{-\left(\frac{Z\mu e^2 r}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2} + \frac{2\mu r^2 E}{\hbar^2}\right)}_{}$$

ESTE TERMO SOMENTE DEPENDE DE θ E ϕ

$\Downarrow$

$\boxed{\text{CONSTANTE}}$

$\Uparrow$

ESTES TERMOS SOMENTE DEPENDEM DE r

- A EQUAÇÃO QUE DEPENDE DE θ E ϕ É IDÊNTICA À EQUAÇÃO DO ROTOR RÍGIDO. SOLUÇÃO:

$$\boxed{\Delta^2 Y = -l(l+1)\,Y}$$

$$\boxed{m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l}$$

$Y(\theta,\phi) \Rightarrow$ HARMÔNICOS ESFÉRICOS

MULTIPLICAR O OPERADOR POR UMA CONSTANTE NÃO ALTERA OS AUTOVALORES E AUTOVETORES.
$c\Delta^2 Y = c(-l(l+1))Y$

- ENTÃO:

$$\boxed{\frac{r^2}{R}\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2r}{R}\frac{dR}{dr} = -\left(\frac{Z\mu e^2 r}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2} + \frac{2\mu r^2 E}{\hbar^2}\right) + l(l+1)}$$

- MULTIPLICANDO POR $R(r)$ E DIVIDINDO POR r^2

$$\boxed{\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \left(-\frac{Z\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r} - \frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0}$$

EQUAÇÃO DIFERENCIAL ORDINÁRIA DE 2ª ORDEM, LINEAR, HOMOGÊNEA E COM COEFICIENTES NÃO-CONSTANTES $\Rightarrow$ SOLUÇÃO POR EXPANSÃO EM SÉRIES DE POTÊNCIAS (APÓS TRANSFORMAÇÃO DAS VARIÁVEIS)

• SOLUÇÃO:

$$\boxed{E = -\frac{Z^2}{2n^2}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}} \qquad \boxed{E(u.a) = -\frac{Z^2}{2n^2}}$$

EXPRESSÃO IDÊNTICA À OBTIDA NO MODELO DE BOHR

NÚMEROS QUÂNTICOS / NA SOLUÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO SURGEM NATURALMENTE TRÊS NÚMEROS QUÂNTICOS. UM QUARTO NÚMERO QUÂNTICO É TAMBÉM POSTULADO). A FAIXA DE VALORES É RESTRITA PARA TER FUNÇÕES DE ONDA ACEITÁVEL

① NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL (n)

$$\boxed{n = 1, 2, 3, \cdots}$$

A ENERGIA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO SOMENTE DEPENDE DESTE NÚMERO QUÂNTICO

② NÚMERO QUÂNTICO DE MOMENTO ANGULAR ORBITAL (ℓ)

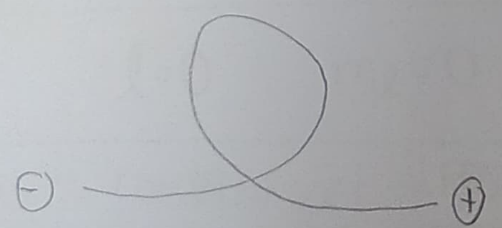
$$\boxed{\ell = 0, 1, 2, \cdots, n-1}$$

ESTE NÚMERO É RESPONSÁVEL PELA QUANTIZAÇÃO DO MOMENTO ANGULAR DO ELÉTRON EM UM ORBITAL (CONCEITO DIFERENTE DE ÓRBITA)

③ NÚMERO QUÂNTICO DE MOMENTO MAGNÉTICO ORBITAL (m_ℓ)

$$\boxed{m_\ell = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \cdots, 0, \cdots, \ell-2, \ell-1, \ell}$$

ESTE NÚMERO DEFINE O MOMENTO MAGNÉTICO DE UM ELÉTRON EM UM ORBITAL.



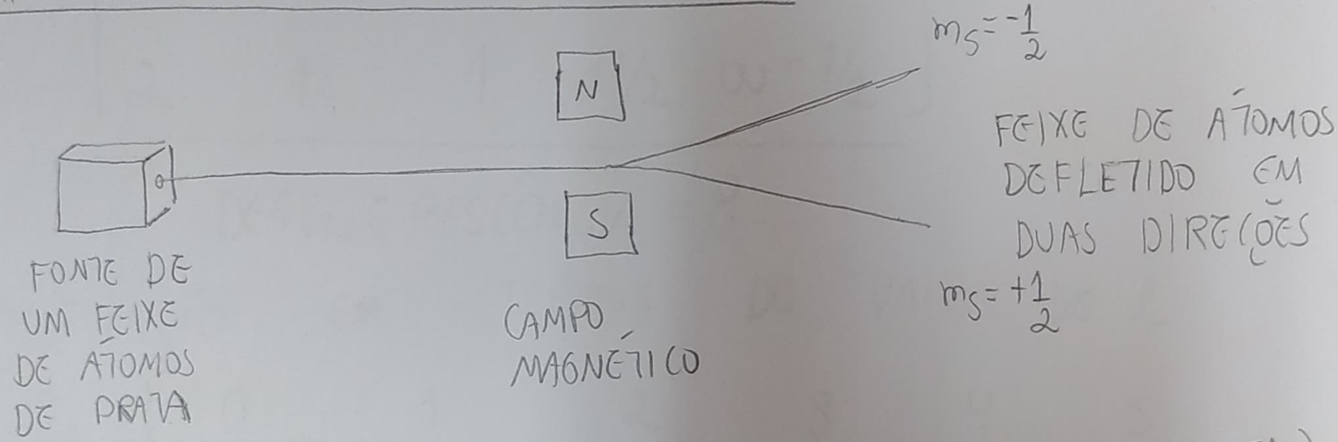
FLUXO DE ELÉTRONS EM UMA ESPIRAL PRODUZ UM CAMPO MAGNÉTICO

④ NÚMERO QUÂNTICO DE SPIN DO ELÉTRON (m_s)

$$\boxed{m_s = +1/2 \quad \text{OU} \quad -1/2}$$

- ESTE NÚMERO QUÂNTICO DEVE SER POSTULADO PARA EXPLICAR CERTOS EXPERIMENTOS (EX: EXPERIMENTO DE STERN-GERLACH) E DEFINE O MOMENTO MAGNÉTICO INTRÍNSECO DO ELÉTRON

EXPERIMENTO DE STERN-GERLACH (1921)



$Ag (Z=47)$ $[Kr]\,4d^{10}\,5s^1$ (UM ELÉTRON DESEMPARELHADO EM UM ORBITAL S ($\ell=0$; $m_\ell=0$))

- PARA EXPLICAR OS RESULTADOS DESTE EXPERIMENTO É NECESSÁRIO ASSUMIR QUE O ELÉTRON DESEMPARELHADO POSSUI UM MOMENTO MAGNÉTICO INTRÍNSICO QUE SOMENTE PODE ASSUMIR DOIS VALORES.

ESTADO FUNDAMENTAL

- CORRESPONDE AO ESTADO DE MENOR ENERGIA DE UM SISTEMA. PARA O HIDROGÊNIO ESTE ESTADO APRESENTA $n=1$:

$$\boxed{n=1 \quad \ell=0 \quad m_\ell=0 \quad m_s=+1/2 \text{ OU } -1/2}$$

HÁ DUAS COMBINAÇÕES POSSÍVEIS DOS 4 NÚMEROS QUÂNTICOS. LOGO, ESTE ESTADO É DUPLAMENTE DEGENERADO

• ESTADOS EXCITADOS: ESTADOS DE MAIOR ENERGIA QUE O ESTADO FUNDAMENTAL. EX: $n=2$

CAMADA: CONJUNTO COM MESMO n

n	ℓ	m_ℓ	m_s
2	0	0	$+1/2$ OU $-1/2$
2	1	-1	$+1/2$ OU $-1/2$
2	1	0	$+1/2$ OU $-1/2$
2	1	1	$+1/2$ OU $-1/2$

SUBCAMADAS: CONJUNTOS COM MESMOS VALORES DE n E ℓ

DEGENERESCÊNCIA = 8

• CODIFICAÇÃO EM TERMOS DO VALOR DE ℓ:

ℓ	0	1	2	3	4	5
LETRA	s	p	d	f	g	h

FUNÇÕES DE ONDA (NORMALIZADAS)

• ORBITAL: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS PROBABILIDADES DE ENCONTRAR O ELÉTRON NO ESPAÇO, ASSOCIADAS COM $|\psi(r,\theta,\phi)|^2$.

• AS FUNÇÕES DE ONDA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO SÃO DADAS POR PRODUTOS:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi) = \underbrace{R(r)}_{\text{PARTE RADIAL}}\ \underbrace{Y(\theta,\phi)}_{\text{PARTE ANGULAR (HARMÔNICOS ESFÉRICOS)}}$$

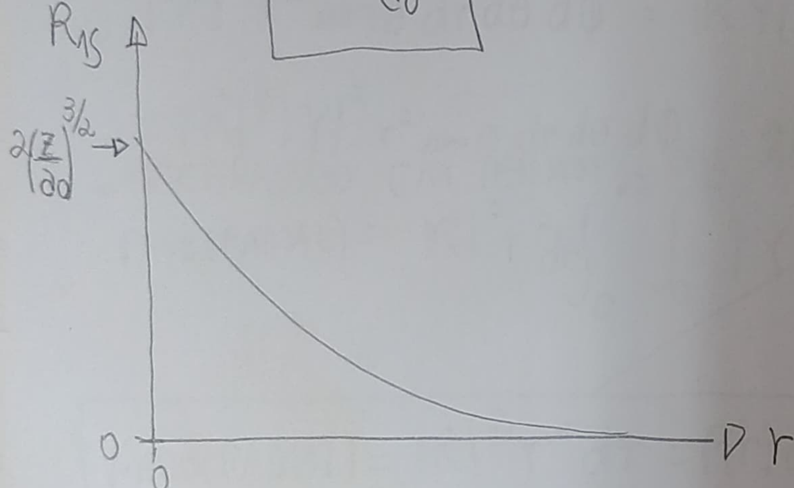
ORBITAIS DO TIPO S

- TODOS ESTES ORBITAIS APRESENTAM $l=0$ E $m_l=0$. NESTE CASO, $Y(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} = CTE$. DESTA FORMA, TODOS OS ORBITAIS S SÃO ESFÉRICOS

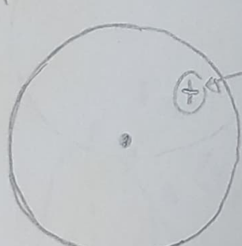
$\boxed{1S}$

$$\Psi_{1S} = \boxed{R_{1S}}\,\boxed{Y(l=0; m_l=0)} = \boxed{2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}} \cdot \boxed{\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}}$$

ONDE $\boxed{\rho = \frac{Zr}{a_0}}$



- RESOLVENDO A EXPRESSÃO $|\Psi_{1S}|^2 = CTE$, OBSERVA-SE QUE OS PONTOS QUE SATISFAZEM TAL CONDIÇÃO SE DISTRIBUEM EM UM SUPERFÍCIE ESFÉRICA



SINAL DA FUNÇÃO Ψ_{1S} DENTRO DESTE VOLUME ESFÉRICO

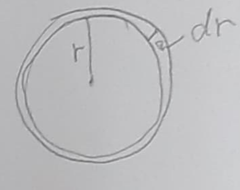
- COMO $|R_{1S}|^2$ APRESENTA MAIORES VALORES NO NÚCLEO $(r=0)$ E $Y(l=0; m_l=0)$ É CONSTANTE, A MAIOR PROBABILIDADE DE ENCONTRAR O ELÉTRON ACONTECE NA POSIÇÃO DO NÚCLEO.

RESULTADO DE VÁRIAS MEDIDAS DA POSIÇÃO DO ELÉTRON EM Ψ_{1S}

• PROBABILIDADE DE ENCONTRAR O ELÉTRON EM CASCAS ESFÉRICAS COM ESPESSURA INFINITESIMAL (FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL):

$$|\Psi|^2 \underbrace{dx\,dy\,dz}_{d\tau} \Rightarrow$$ PROBABILIDADE DE ENCONTRAR O ELÉTRON NUM VOLUME INFINITESIMAL AO REDOR DO PONTO x, y, z

EM COORDENADAS ESFÉRICAS POLARES:



$$|\Psi|^2 r^2 \,\text{sen}\,\theta \, dr\, d\theta\, d\phi = |RY|^2 r^2 \,\text{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$= |R|^2 |Y|^2 r^2 \,\text{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

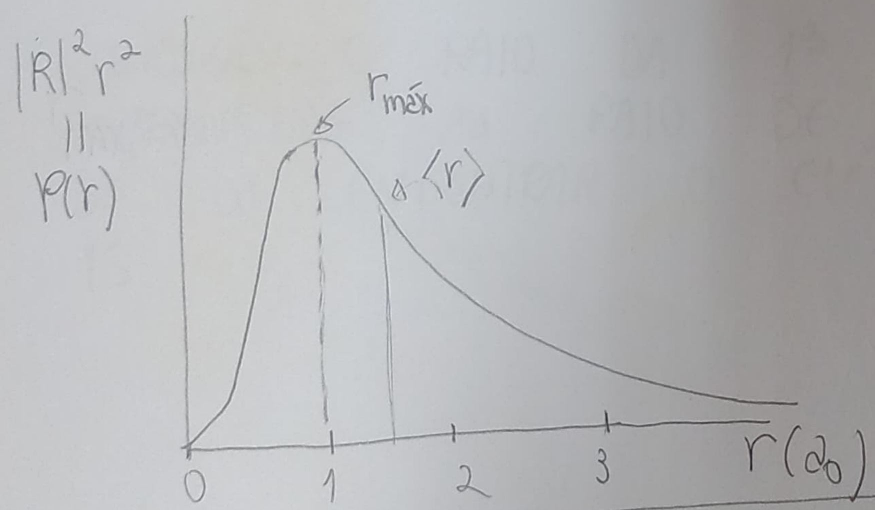
• INTEGRANDO EM TERMOS DOS ÂNGULOS: 1

$$\text{PROB(RADIAL)} = |R|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |Y|^2 \,\text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi$$

HARMÔNICOS ESFÉRICOS NORMALIZADOS

$$\boxed{\text{PROB(RADIAL)} = |R|^2 r^2 dr = P(r)\,dr}$$

$$\text{PROB(RADIAL)}_{1S} = 2^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-2\rho} r^2 dr = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr$$



$$r_{MÁX,\,PROB} \quad \boxed{\frac{d}{dr}\{|R|^2 r^2\} = 2r|R|^2 + r^2 \frac{d|R|^2}{dr} = 0}$$

CONDIÇÃO DE MÁXIMO, MÍNIMO OU PONTO DE INFLEXÃO

$r_{MÁX, PROB}$ $\boxed{2r \cdot 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \cdot 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{d}{dr} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}}$

$$8r\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} + 4r^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot \left(\frac{-2Z}{a_0}\right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} = 0$$

$$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot \left(8r - \frac{8r^2 Z}{a_0}\right) = 0$$

SOLUÇÕES

$\boxed{r \to \infty}$ (NÃO É UM PONTO DE MÁXIMO)

$$8r - \frac{8r^2 Z}{a_0} = 0 = \left(1 - \frac{rZ}{a_0}\right) 8r$$

$\boxed{r = 0}$ (NÃO É UM PONTO DE MÁXIMO)

$\frac{rZ}{a_0} = 1$ $\boxed{r = 1 a_0}$

CONCLUSÃO: O RAIO DA 1ª ÓRBITA DE BOHR CORRESPONDE AO RAIO DE MAIOR PROBABILIDADE DE ENCONTRAR O ELÉTRON NO ORBITAL 1S.

EX: ENCONTRE O RAIO MÉDIO PARA O ELETRON NO ESTADO FUNDAMENTAL DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

$$\langle r \rangle = \int \psi_{1s}^* \, r \, \psi_{1s} \, d\tau$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{1s}^* Y_{1s}^* \, r \, R_{1s} Y_{1s} \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\phi \, d\theta \, dr$$

VAMOS DEMONSTRAR:

① $$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{1s}^* \, r \, R_{1s} \, r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \operatorname{sen}\theta \, Y_{1s}^* Y_{1s} \, d\theta \, d\phi$$

∘ MAS $\boxed{Y_{1s} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}}$ E $\boxed{R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}}$ $\boxed{\rho = \frac{Zr}{a_0}}$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{1s}^* \, r \, R_{1s} \, r^2 dr \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right) \underbrace{\int_0^\pi \operatorname{sen}\theta \, d\theta}_{} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{}$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{1s}^* \, r \, R_{1s} \, r^2 dr \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right) \left(-\cos\theta \Big|_0^\pi\right) \cdot 2\pi$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{1s}^* \, r \, R_{1s} \, r^2 dr \, \boxed{\cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right) \cdot -(-1-1) \cdot 2\pi}$$ ①

$$\boxed{\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{1s}^* \, r \, R_{1s} \, r^2 dr} = \int_0^\infty 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^3 dr$$

$$\langle r \rangle = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^3 dr$$

$$\boxed{\int_0^\infty x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad n > -1, \; q > 0}$$

$$\boxed{\langle r \rangle} = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot 3! \cdot \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^4 = \frac{6}{4}\left(\frac{a_0}{Z}\right) = \boxed{\frac{6}{4} a_0 = \frac{3}{2} a_0}$$

DE FORMA GERAL, PARA ÁTOMOS HIDROGENOIDES:

$$\boxed{\langle r \rangle = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right\} \frac{a_0}{Z}}$$