

*Instituto de Física*  
*USP*

*Física V – Aula 40*

**Professora: Mazé Bechara**

# *Aula 40– A densidade radial de probabilidade – comparação com átomo de Bohr*

- 1. Aplicação:** o valor mais provável (“raio” mais provável), o menos provável e o valor médio (“raio” médio) da distância do elétron ao núcleo no estado fundamental e para um o auto - estado de energia  $\psi_{2,1,1}(r,\theta,\phi,t)$ : comparação com o raio do Modelo de Bohr para estados “equivalentes”.
- 2. O estado da arte da mecânica quântica para o átomo de H – algumas palavras.**
- 3. Aplicação: Os estados mistos do átomo de H.**

# *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.

# Função de onda, energia e densidade radial do EF do 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 radial de probabilidade do EF:**

$$P_{1,0}(r) = r^2 |R_{1,0}|^2 = r^2 \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}}$$

# O valor mais provável e o valor médio do “raio” do átomo de H no EF

- Determinação dos valores mais provável e menos provável da distância entre o elétron e o núcleo no EF do H (“raio” mais provável e menos provável no EF):

$$\frac{dP_{1,0}(r)}{dr} = 2r \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}} + r^2 \frac{4}{a_o^3} \left(-\frac{2r}{a_o}\right) e^{-\frac{2r}{a_o}} = 0$$

$$r_{-p}(EF) = 0$$

$$r_{+p}(EF) = r_o = r_B$$

- Determinação da **distância média** no movimento relativo (“raio” médio) **do EF do H (refaça)**:

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} P_{1,0}(r) dr = \int_0^{\infty} r r^2 \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}} dr = \frac{3}{2} a_o \equiv \frac{3}{2} r_B$$

- **Pode ser integrado por partes ou usar o valor tabelado:**

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\frac{x}{\alpha}} dx = n! \alpha^{n+1}$$

# Função de onda e densidade radial de um 1º estado excitado do H – raios mais e menos prováveis

$$\psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi, t) = \{Y_{1,1}(\theta, \phi)\} [R_{2,1}(r)] e^{-i\frac{E_{1,1}t}{\hbar}} = \left\{ -\sqrt{\frac{3}{8}} \sin\theta e^{i\phi} \right\} \left[ \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right] e^{-i\frac{1}{42\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 t}$$

**A densidade radial de probabilidade :**

$$P_{2,1}(r) = r^2 |R_{2,1}|^2 = r^2 \left[ \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right]^2 = r^4 \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{24a_0^5}$$

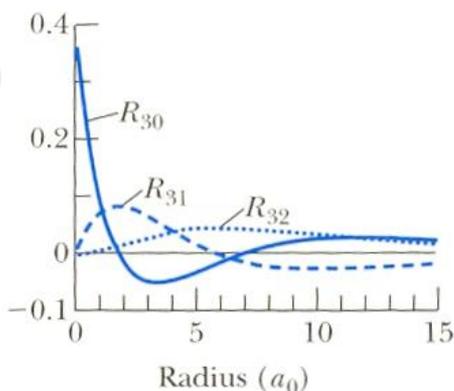
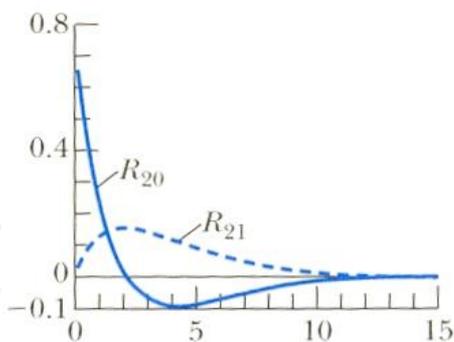
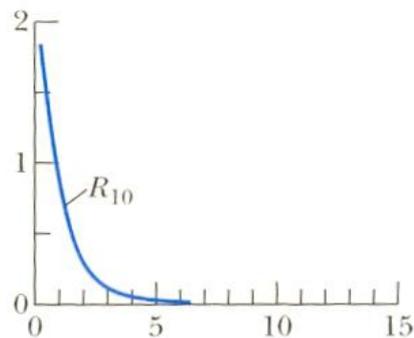
**Máximos e mínimos da densidade radial e os “raios” mais provável e menos provável do mesmo estado (211)**

$$\frac{dP_{2,1}(r)}{dr} = 4r^3 \frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}}{24a_0^5} + r^4 \frac{1}{24a_0^5} \left(-\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0$$

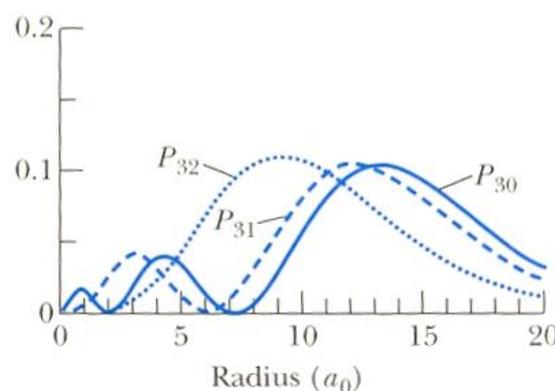
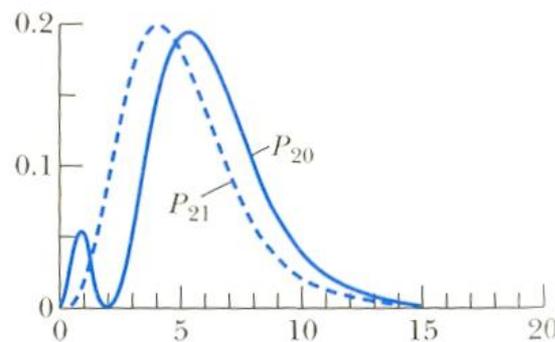
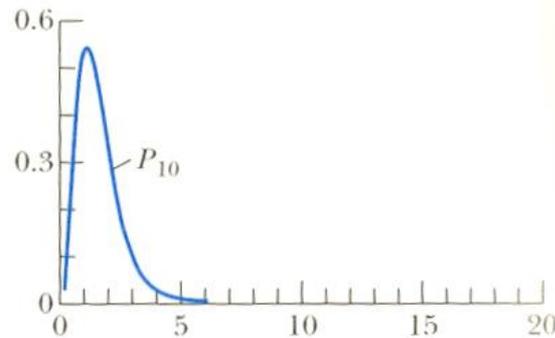
$$r_{-p}(2,1,1) = 0$$

$$r_{+p}(2,1,1) = 4r_0 = 4r_B$$

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  $\ell \neq 0$   $R_{n\ell}(0)=0$ .

# Comentários sobre o estado da arte da mecânica quântica para o H

1. A degenerescência em energia é quebrada quando admitida a existência **do spin do elétron**. Esta grandeza aparece na mecânica quântica relativística de Dirac que descreve a estrutura fina nas transições atômicas. E o resultado de Dirac é que a energia depende de um número quântico  $j = \ell \pm s$  ( $s = 1/2$ ) associado ao momento angular total  $J$ , que é a soma vetorial do momento angular  $L$  com o do spin  $S$ . O curioso é que o resultado de Dirac, ainda que com outros números quânticos, coincide com o resultado da quantização de Wilson-Sommerfeld, com a correção relativística de Sommerfeld.
2. A energia do átomo de H na teoria de Dirac pode ser escrita na forma:

$$\alpha = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c} = \frac{1}{137}$$
$$E_{n,j} = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

# Comentários sobre o estado da arte da mecânica quântica para o H

2. O spin tem um momento magnético associado. Assim, **na quântica de Schroedinger**, tal grandeza pode ser colocada “a mão” e levada em conta a interação do momento magnético do spin com o associado ao momento angular orbital como um termo de energia potencial de interação, (além da interação coulombiana). Tal potencial, muito mais “fraco” do que o coulombiano, **é chamada de interação spin-órbita e é dada pela relação:**

$$\Delta U_{LS} = -f(\langle r \rangle) \vec{L} \cdot \vec{S} = -f(\langle r \rangle) \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2}$$

**Mas esta é uma outra (fascinante) história que fica para uma outra vez....**

# *Transições entre auto-estados de energia na mecânica quântica*

1. Os auto-estados de energia do H calculadas como descrito até aqui, potencial coulombiano carga carga, e mesmo com interação spin-orbita, não permitiriam transições. Tendo eles energia constante,  $\Delta E=0$ , e o princípio de incerteza exige  $\Delta t \sim \tau \rightarrow \infty$ . Assim, todos os estados estacionários seriam estáveis.
2. Como a natureza física (experimentos a revelam!) só admite um estado efetivamente estacionário nos elementos estáveis, o estado fundamental, pode-se concluir a partir deste contexto teórico, que os estados que não o fundamental, não podem ser estados “estritamente estacionários”. Os “estados mistos”, combinações lineares de auto-estados de energia, podem ajudar a descrever esta realidade.

3.

# Transições entre auto-estados de energia na mecânica quântica

3. Pode se pensar que o campo elétrico de interação não seja apenas o coulombiano carga-carga, mas haja também um termo de dipólo elétrico, como prevê o eletromagnetismo clássico. Neste caso, o momento de dipolo é  $-e r$ , e para um estado misto, a transição dipolar só é não nulo quando  $\Delta\ell = \pm 1$  e  $\Delta m_\ell = 0$ , ou  $\pm 1$ .
4. O tratamento quantitativo das transições na quântica de Schroedinger exige um pouco mais do que o feito nesta disciplina. Este tema será tratado em detalhes na disciplina mecânica quântica. Mas a chave está, em parte, nos estados mistos: combinações lineares de auto-estados de energia..

# Aplicação – estados mistos

Responda as questões tendo em vista as funções abaixo definidas:  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ ,  $\Psi_4$  e  $\Psi_5$ . As funções  $\Psi_{n,\ell,m_\ell}$  representam as auto funções de energia  $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\phi,t)$ .

$$\psi_1(r,\theta,\phi,t) = \frac{1}{\sqrt{9}}\psi_{1,0,0}(r,\theta,\phi,t) + \sqrt{\frac{8}{9}}\psi_{2,1,1}(r,\theta,\phi,t)$$

$$\psi_2(r,\theta,\phi,t) = \frac{2}{3}\psi_{1,0,0}(r,\theta,\phi,t) + \frac{1}{3}\psi_{2,0,0}(r,\theta,\phi,t)$$

$$\psi_3(r,\theta,\phi,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{3,2,0}(r,\theta,\phi,t) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2,1,0}(r,\theta,\phi,t)$$

$$\psi_4(r,\theta,\phi,t) = \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2,2,1}(r,\theta,\phi,t) + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{3,1,0}(r,\theta,\phi,t)$$

$$\psi_5(r,\theta,\phi,t) = \sqrt{\frac{4}{5}}\psi_{2,1,0}(r,\theta,\phi,t) + \frac{1}{\sqrt{5}}\psi_{2,1,-1}(r,\theta,\phi,t)$$

**(a) Quais das funções dadas podem representar um estado do átomo de hidrogênio? Justifique.**

**(b) Mostre formalmente** quais das funções dadas podem descrever estados que são auto-estados de energia. **Mostre formalmente** quais representam auto-estados de  $L^2$ . **Mostre formalmente** quais são auto-estados de  $L_z$ . **Justifique.**

# Aplicação: continuação

$$\psi_1(r, \theta, \phi, t) = \frac{1}{\sqrt{9}} \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi, t) + \sqrt{\frac{8}{9}} \psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi, t)$$

$$\psi_3(r, \theta, \phi, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{3,2,0}(r, \theta, \phi, t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi, t)$$

$$\psi_5(r, \theta, \phi, t) = \sqrt{\frac{4}{5}} \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi, t) + \frac{1}{\sqrt{5}} \psi_{2,1,-1}(r, \theta, \phi, t)$$

- (c)** Escolha uma das funções de onda que não seja auto-estado de energia. Determine formalmente o valor da energia média.
- (d)** Determine o valor médio de  $L^2$  e de módulo de  $L$  para um estado no qual tal grandeza não seja constante. Determine o valor médio de  $L_z$  para um dos estados que não têm  $L_z$  constante. Justifique o seu procedimento.
- (e)** Qual a diferença mais importante na densidade de probabilidade dos estados mistos quando comparadas com as dos auto-estados de energia? O que tal resultado indica sobre transições entre estados atômicos? Justifique.