

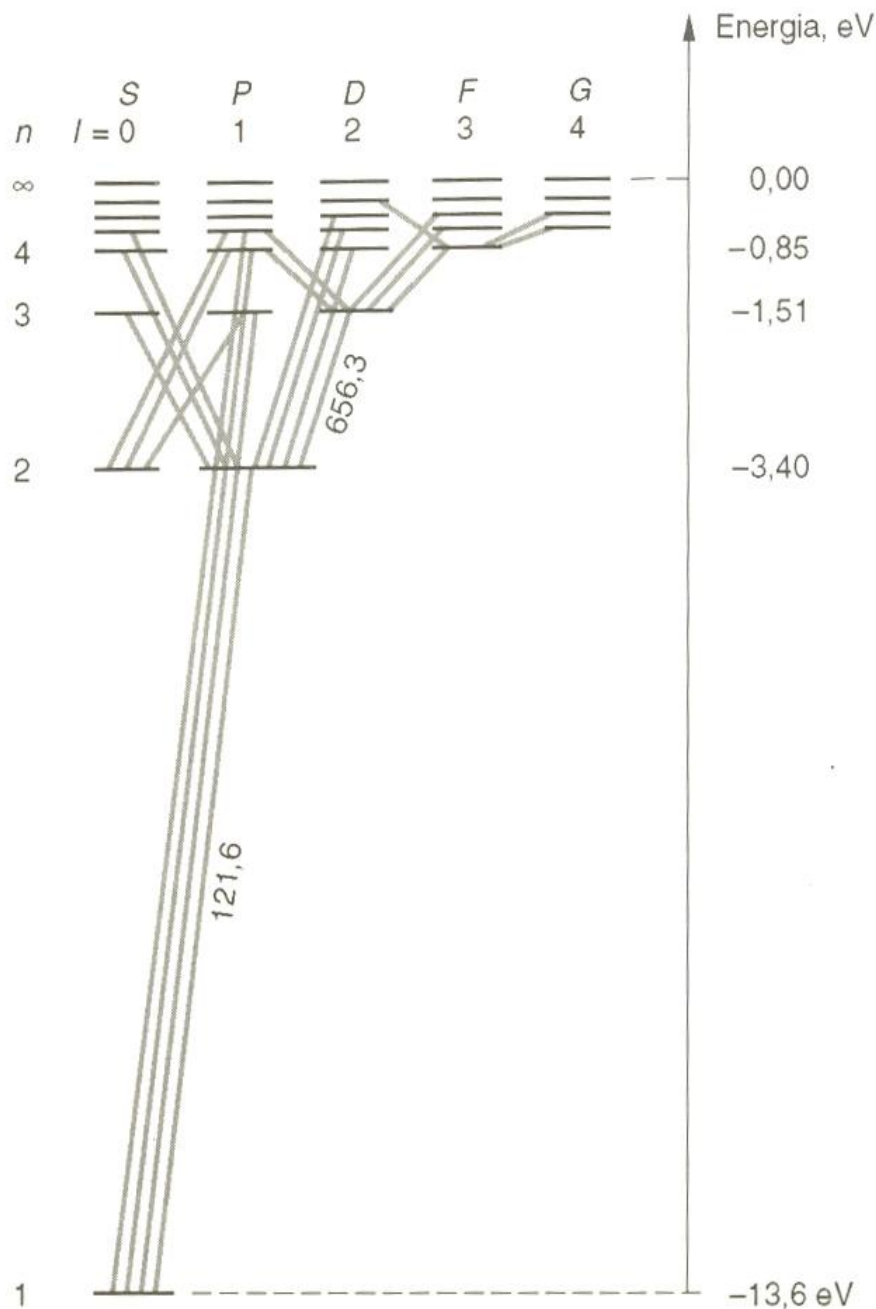
*Instituto de Física*  
*USP*

*Física V – Aula 39*

**Professora: Mazé Bechara**

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

- 1. Gráficos da parte radial das funções de onda para o átomo de hidrogênio.**
- 2. As densidades volumétricas de probabilidade: gráficos e representações, e a simetria esférica dos estados do átomo de hidrogênio em Schroedinger .**
- 3. Os máximos das densidades volumétricas e seu significado físico.**
- 4. As densidades radiais de probabilidade: significado e cálculo.**
- 5. Aplicação: o valor mais provável da distância do elétron ao núcleo (“raio” mais provável), o valor menos provável “do raio” e o valor médio (“raio” médio) no estado fundamental e para um 1º estado excitado -  $\psi_{2,1,1}(r,\theta,\phi,t)$ . Comparação com destes valores com o raio do Modelo de Bohr para estados “equivalentes”.**



**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.**

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 = -\frac{1}{n^2} 13,60 \text{ eV}$$

## Tabela 7-2 Funções radiais do átomo de hidrogênio

$n = 1$	$l = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$
$n = 2$	$l = 0$	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$
	$l = 1$	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
$n = 3$	$l = 0$	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left( 1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$
	$l = 1$	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left( 1 - \frac{r}{6a_0} \right) e^{-r/3a_0}$
	$l = 2$	$R_{32} = \frac{4}{8\sqrt{30a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$

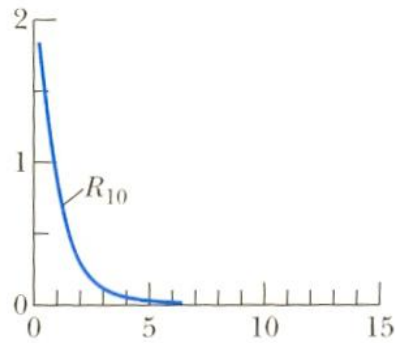
**Parte radial da função de onda do H: funções reais normalizadas que dependem de dois números quânticos:  $n$  e  $l$ .**

## Coluna da esquerda.

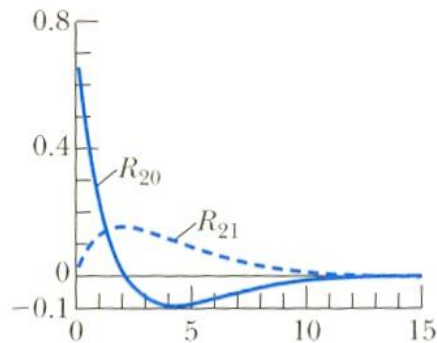
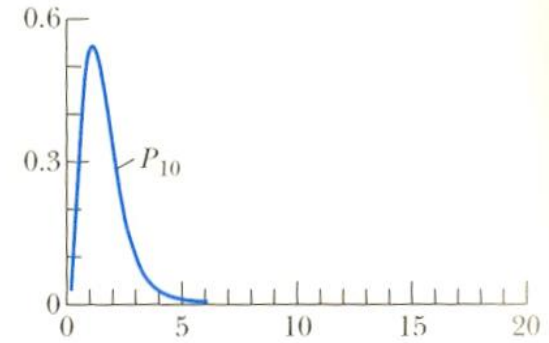
A parte radial normalizada  $R_{nl}(r)$  das funções de onda do átomo de hidrogênio.

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

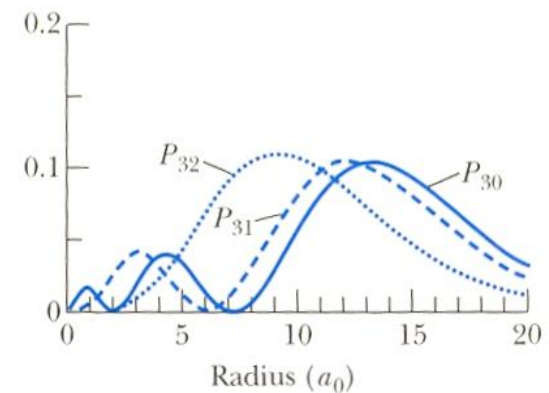
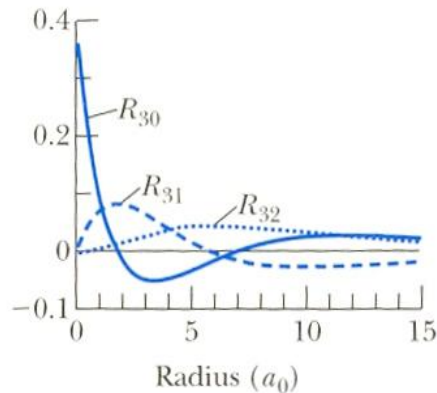
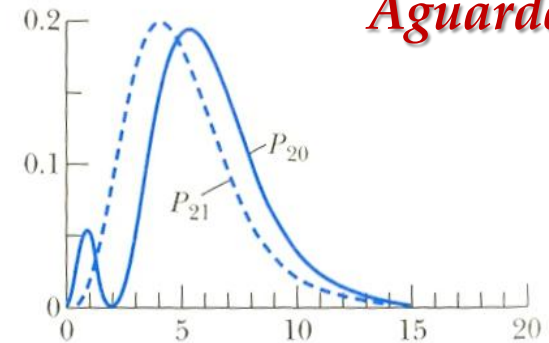
Radial wave functions ( $R_{nl}$ )



Radial probability distribution ( $P_{nl}$ )



Coluna da direita:  
Aguarde !



(a)

Física V - Professora Mazé Bechara

**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 (em palavras): 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  $dV=r^2dr\sin\theta d\theta d\phi$ , por unidade de volume  $dV=r^2dr\sin\theta d\theta d\phi$ .  
Matematicamente:

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

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

# A densidade volumétrica de probabilidade dos estados estacionários

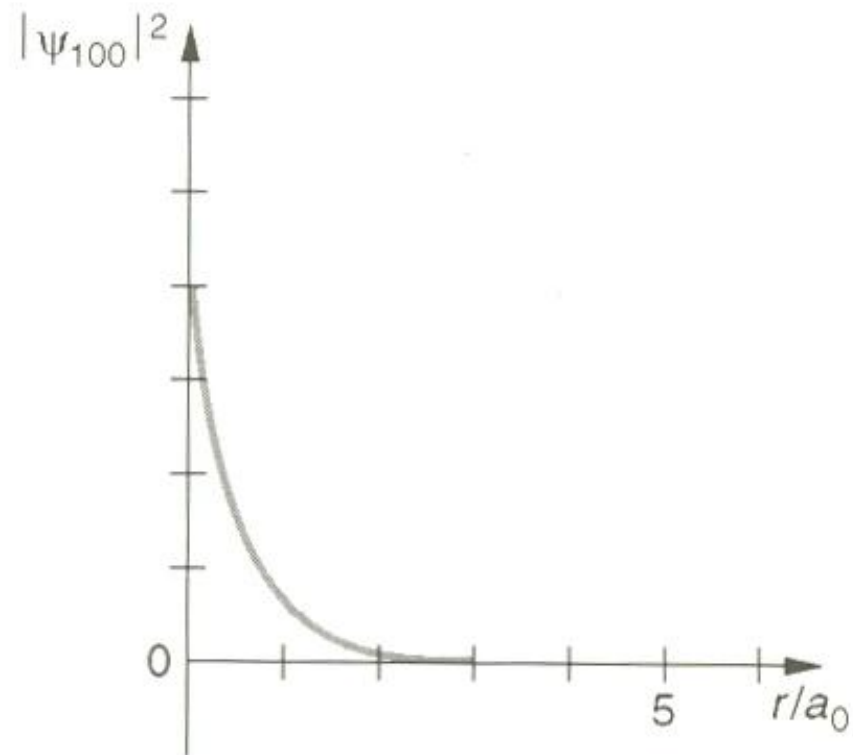
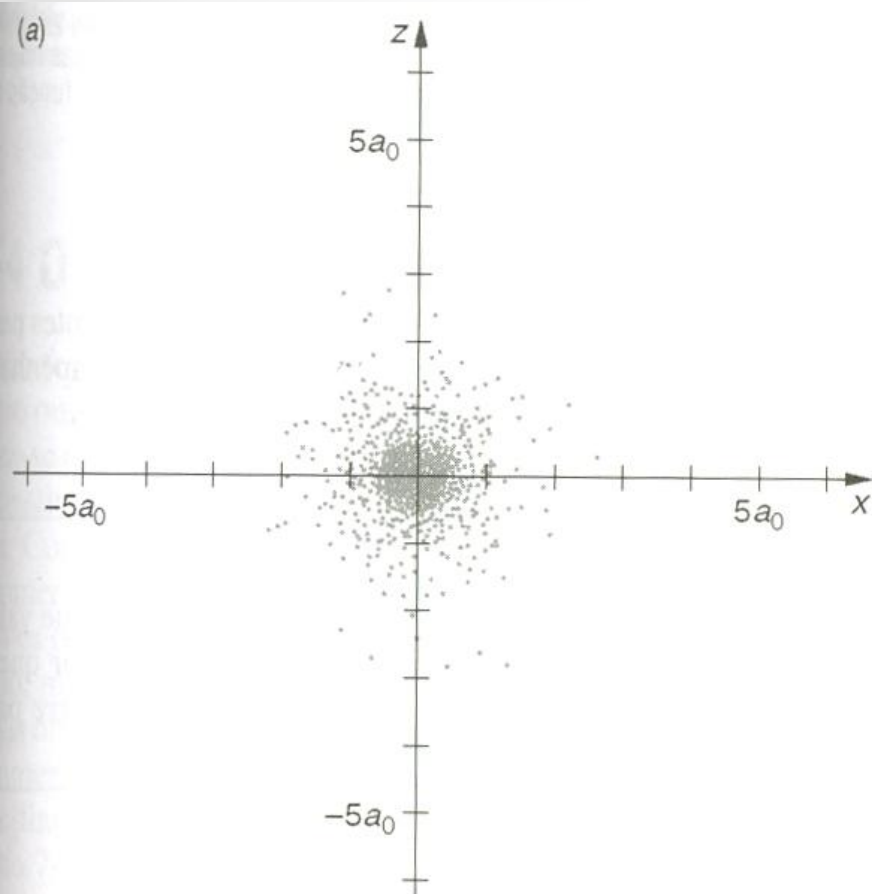
- Densidade volumétrica de probabilidade é a probabilidade do elétron estar em uma posição em relação ao núcleo (origem) no instante  $t$ , entre  $r$  e  $r+dr$ , entre  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  e entre  $\phi$  e  $\phi+d\phi$  dentro do volume  $dV$ , por unidade de volume  $dV=r^2dr\sin\theta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

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

- 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  $r=0$ !



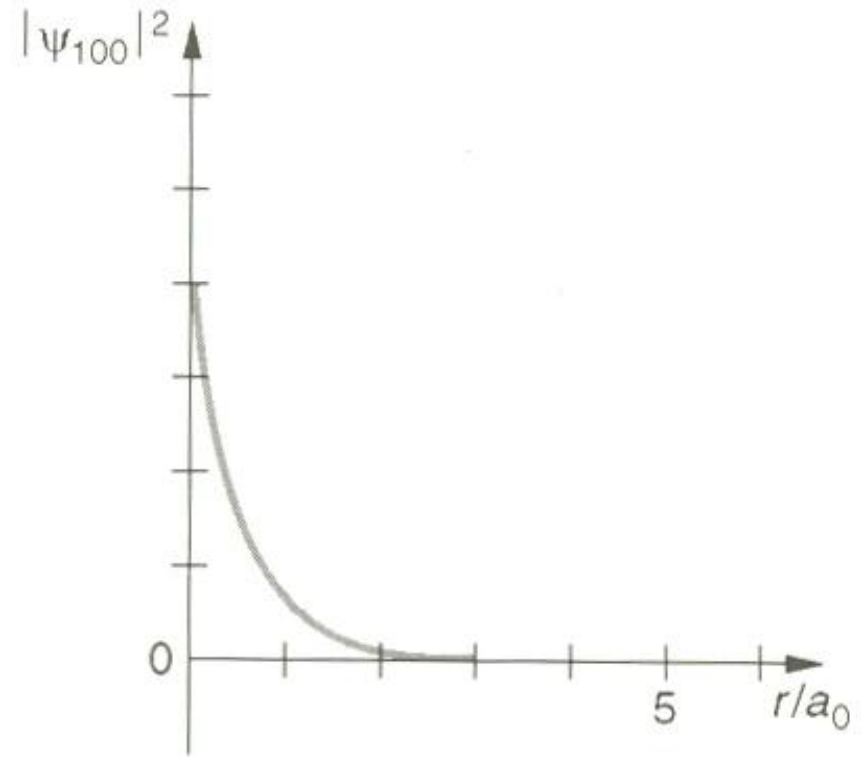
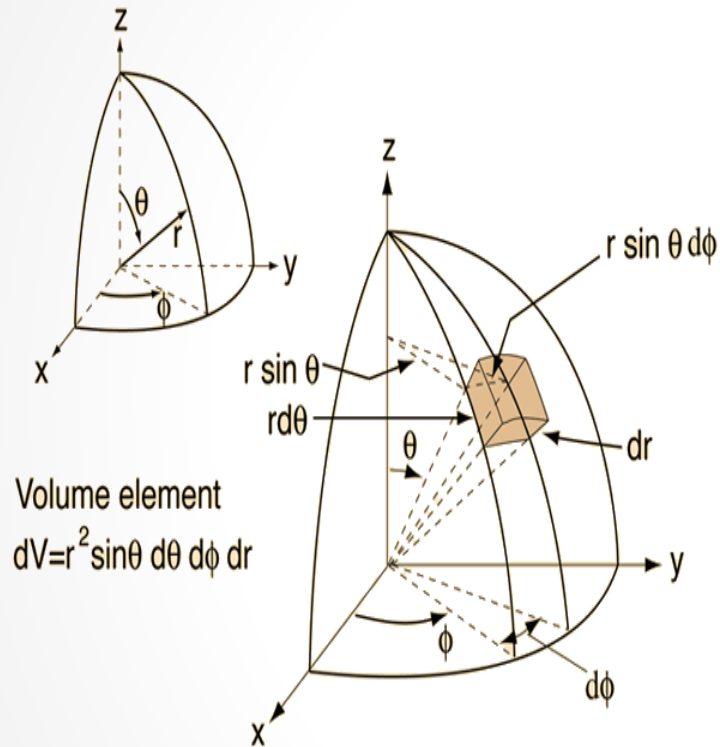
# Duas representações da *densidade volumétrica de probabilidade do estado fundamental do átomo de H*



**Cuidado: a probabilidade da partícula estar em uma dada posição não é a área sob esta curva. A a densidade é volumétrica e a probabilidade é dada por:**

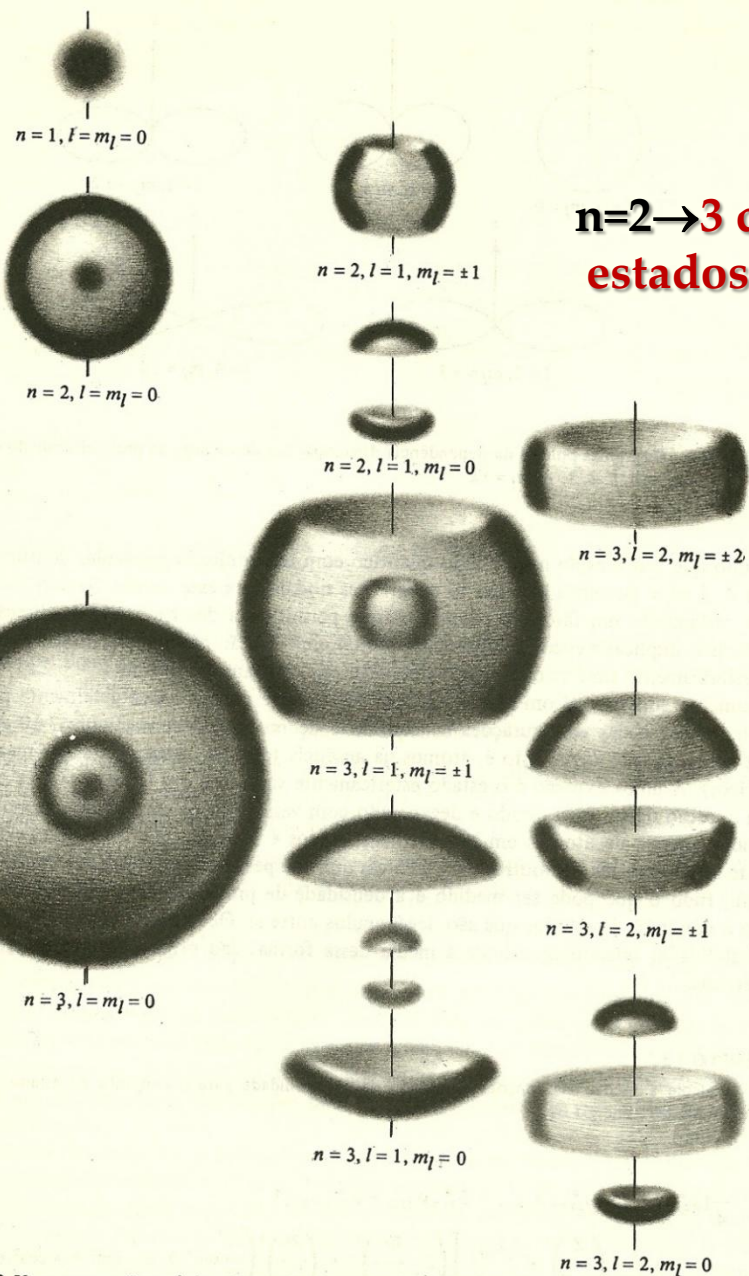
**$dP_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = |\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi, t)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ , portanto, ~para  $r=0$ , a probabilidade é nula!**

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



$$dP_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = |\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi, t)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

$n=1 \rightarrow EF$



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

Observe a simetria esférica do potencial sendo reproduzida na densidade volumétrica quando considerados todos os diferentes estados de mesma energia.

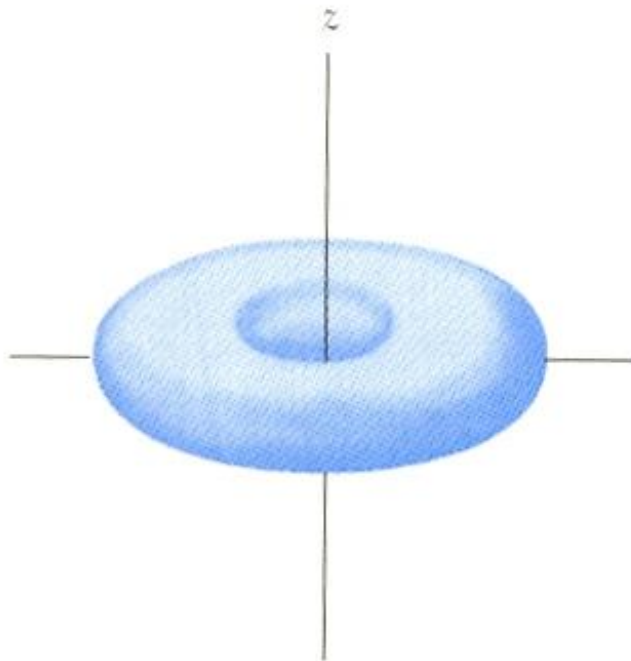
$n=3 \rightarrow 9$  diferentes segundos estados excitados

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 esfericamente simétrico.

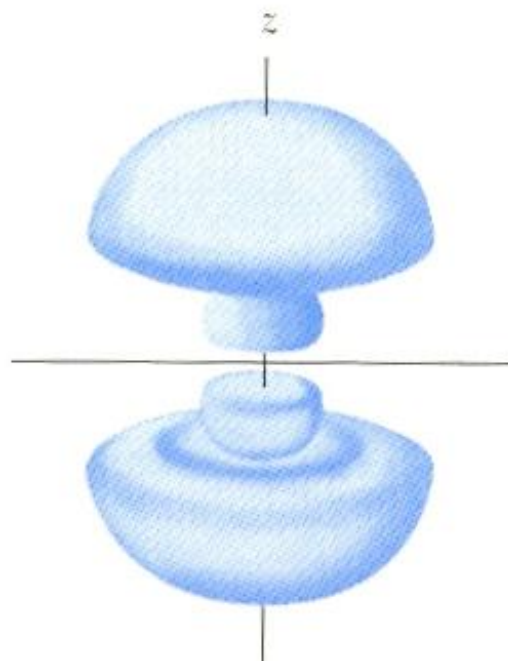
Outra representação espacial da densidade volumétrica de probabilidade: maior densidade, mais "escura" a figura.

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

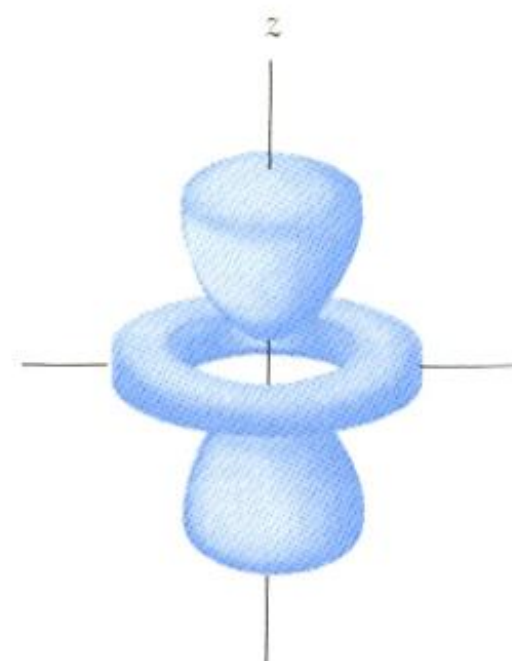
# Densidades volumétricas de probabilidade de estados do átomo de hidrogênio



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



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



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

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:**

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

- Observe que o máximo desta densidade de probabilidade ocorre para  $r=0$ , mas a probabilidade do elétron estar nesta posição é nula!

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

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

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

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

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

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

- **O mínimo desta densidade é em  $r=0$ .**

# *A densidade radial de probabilidade*

- Densidade radial de probabilidade (em palavras): a probabilidade do elétron estar a uma distância entre  $r$  e  $r+dr$  do núcleo, no instante  $t$ , por unidade de  $dr$ . Do entendimento de distribuição, pode se escrever:

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

- Como chegar nela sabendo a densidade volumétrica de probabilidade?

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

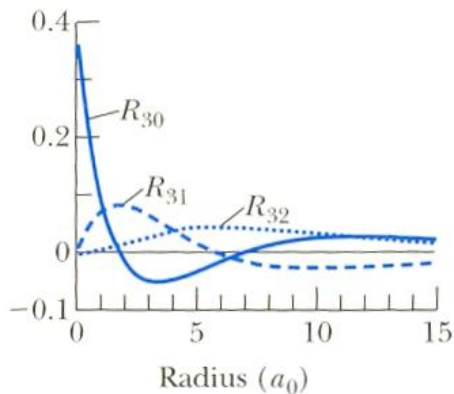
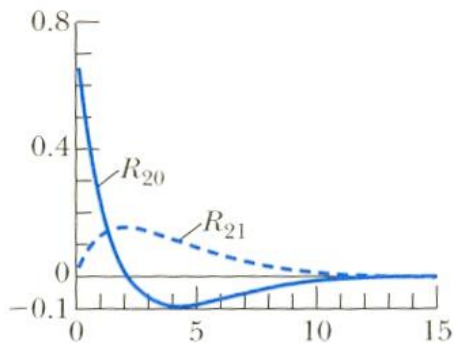
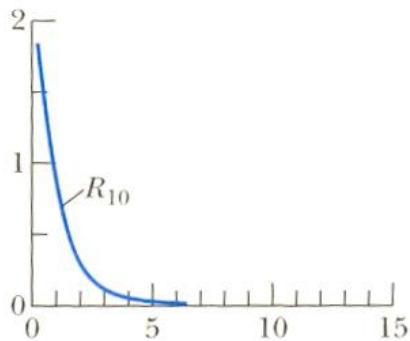
- Como a densidade radial é a probabilidade do elétron estar a uma distância entre  $r$  e  $r+dr$  do núcleo, no instante  $t$ , dividido por  $dr$ , é independente da direção do vetor posição, “se soma” a densidade volumétrica em todas as direções, ou seja, se integra a densidade volumétrica em todo o ângulo sólido:

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

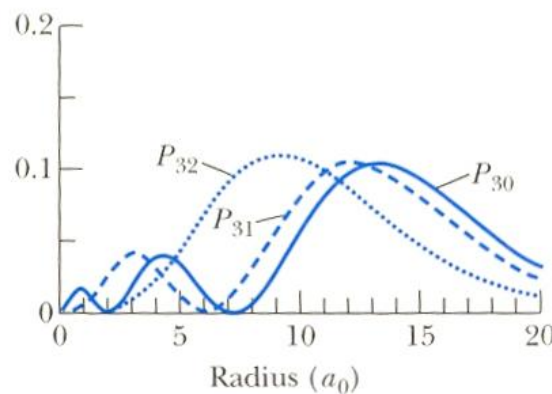
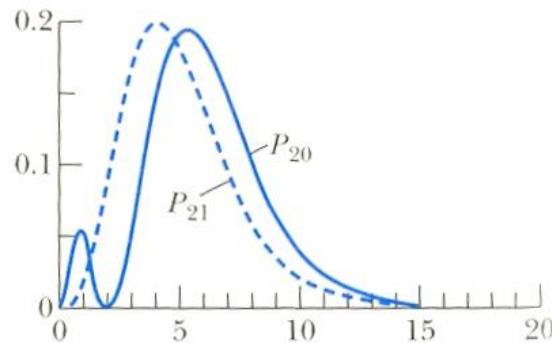
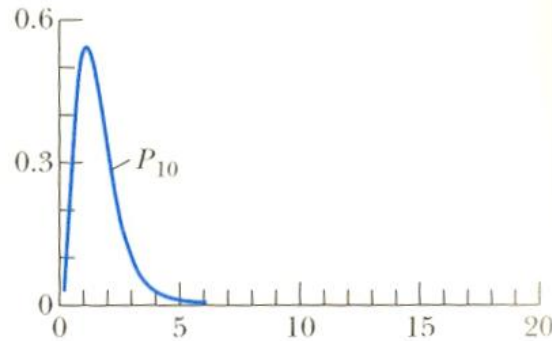
- Os harmônicos esféricos são ortonormais, assim a integral acima é igual a 1.



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



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



## Densidade radial de probabilidade: (coluna da direita).

Observe que:

1. Aqui a probabilidade  $dP_{n,\ell}(r)$  do elétron estar entre  $r$  e  $r+dr$  do núcleo, é a área sob a curva do gráfico  $P_{n,\ell}(r)$  versus  $r$ :  $dP_{n,\ell}(r) = P_{n,\ell}(r) \times dr$ ;
2. para qualquer  $\ell$  esta densidade é nula em  $r=0$ , já que é proporcional a  $r^2$ ;
3. para um dado  $n$ , o maior valor de  $\ell$  tem a densidade radial com apenas um máximo em  $r$ , coincidente com o raio de Bohr (prove!);
4. para os demais  $\ell$  há mais de um máximo. E há maior número de máximos para os menores valores de  $\ell$ .

(b)

# Função de onda, energia e densidade radial do EF do H

- O auto estado de energia e seu auto-valor:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi, t) = \{Y_{0,0}(\theta, \phi)\} [R_{1,0}(r)] e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} = \left\{ \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right\} \left[ \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \right] e^{-i\frac{\frac{\mu}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2}{\hbar}t}$$

$$E_1 = -\frac{1}{1^2} \frac{\mu}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 = -13,60 eV$$

$$a_0 = r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu} = 0,529 \text{ \AA}$$

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

$$P_{1,0,0}(r) = r^2 |R_{1,0}|^2 = r^2 \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{dP_{1,0}(r)}{dr}$$

# Os valores mais e menos provável da distância entre elétron e núcleo (“raios”) no EF do H e a probabilidade de ter estes “raios”

- **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):**

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

$$r_{-p}(EF) = 0 \qquad r_{+p}(EF) = r_o = r_B$$

- **A probabilidade do elétron estar no “raio” menos provável e no “raio” mais provável:**

$$dP_{EF}(r_- = 0) = P_{1,0,0}(0)dr = 0$$

$$\bullet \quad dP_{EF}(r_+ = a_o) = P_{1,0,0}(a_o)dr = a_o^2 \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2a_o}{a_o}} dr = 4 \frac{1}{a_o} e^{-2} dr$$

# O valor médio do “raio” no EF do átomo de H e a probabilidade de um átomo ter este “raio”

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

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

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

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

- **A probabilidade de estar no “raio” médio é:**

$$dP_{EF}(\langle r \rangle_{EF} = \frac{3}{2} a_o) = P_{1,0,0}(\frac{3}{2} a_o) dr = \left[ \frac{3}{2} a_o \right]^2 \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2 \cdot \frac{3}{2} a_o}{a_o}} dr = 9 a_o e^{-3} dr$$

*Função de onda e densidade radial de um 1º estado excitado do H: |211⟩ – raios mais e menos prováveis*

$$\psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi, t) = \{Y_{1,1}(\theta, \phi)\} [R_{2,1}(r)] e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} = \left\{-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin\theta e^{i\phi}\right\} \left[\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}\right] e^{-i\frac{1}{4} \frac{\mu}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right]^2 t}$$

**A densidade radial de probabilidade :**

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

**Máximos e mínimos da densidade radial e os “raios” mais provável e menos provável do mesmo estado |211⟩:**

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

$$r_{-p}(2,1,1) = 0 \quad r_{+p}(2,1,1) = 4r_0 = 4r_B$$

# O valor médio do “raio” em um 1º estado excitado do átomo de H e a probabilidade de um átomo ter este “raio”

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

$$\langle r \rangle_{2,1,1} = \int_0^{\infty} P_{2,1,1}(r) dr = \int_0^{\infty} r^5 \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{24a_0^5} dr = \frac{1}{24a_0} 5! a_0^6 = 5a_0$$

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

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

- **A probabilidade de estar no “raio” médio é:**

$$dP_{2,1,1}(\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0) = P_{2,1,1}(5a_0) dr = [5a_0]^4 \frac{4}{24a_0^5} e^{-\frac{5a_0}{a_0}} dr = \frac{5^4}{24a_0} e^{-5} dr$$

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

## 3. Segundo estado excitado: $n=3$ ; $E_3 = -13,60\text{eV}/9 = -1,51\text{eV}$

$\ell=0$  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

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

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

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

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

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

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

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