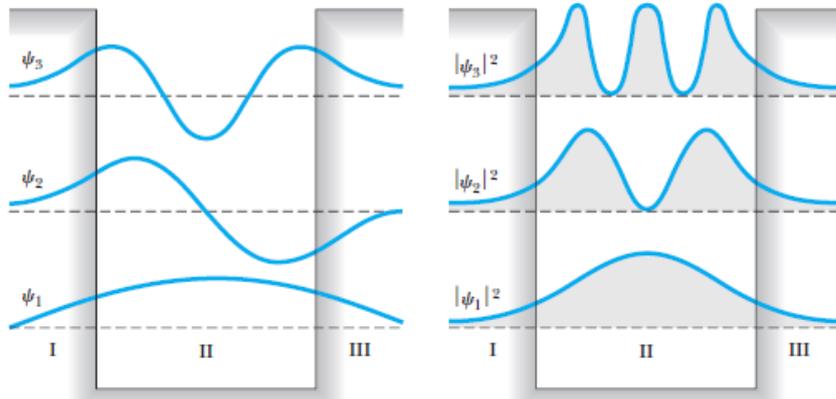
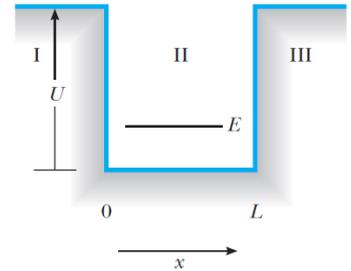


# Física IV – Poli – Engenharia Elétrica: 16ª Aula (09/10/2014)

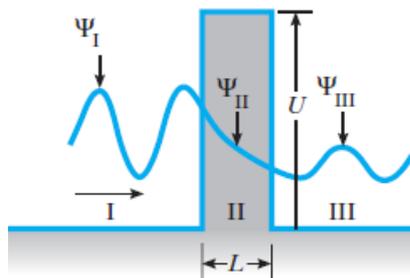
Prof. Alvaro Vannucci

Na última aula vimos:

- Poço de potencial finito  $U_0$  de largura  $L$  e partícula com energia  $E < U_0$ .
- Foi preciso resolver a equação de Schrödinger para a região II ( $U = 0$ ) e para as regiões I e III ( $U = U_0$ ), separadamente.
- Enquanto que na região II a solução aponta para funções de onda do tipo senoidais, nas regiões I e III as soluções correspondem a decaimentos exponenciais, resultando:



- No caso de uma partícula atingindo uma *barreira de potencial*, com  $U = U_0$  na região da barreira, e de largura  $L$ , a resolução da equação de Schrödinger é obtida seguindo o mesmo procedimento do caso anterior, resultando:



- A probabilidade da partícula ser encontrada em  $x > L$  é fornecida pelo *coeficiente de transmissão* (“*probabilidade de tunelamento*”):

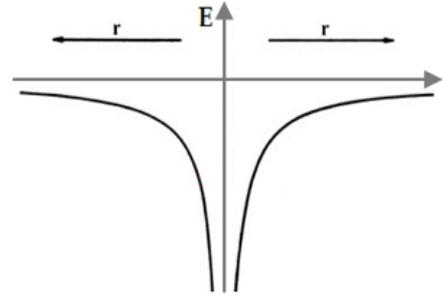
$$T \sim e^{-2CL}; \quad C = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$

- Iniciamos a resolução do átomo de hidrogênio:

$$U = \frac{-Ke^2}{r} \left( K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right), \text{ que corresponde a um}$$

problema em  $3D$ , com simetria esférica

(coordenadas  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$ ).



- Separando a equação de Schrödinger em três equações diferenciais distintas, uma para cada coordenada, obtém-se as soluções:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{nl}(r) = e^{-\frac{Zr}{a_0}} \left( \frac{Zr}{a_0} \right)^l G_{nl} \left( \frac{Zr}{a_0} \right), \quad (G_{nl} \equiv \text{Polinômios de Laguerre}) \\ \Theta_{lm_l}(\theta) = \text{sen}^{|m_l|} \theta F_{l|m_l|}(\cos \theta), \quad (F_{l|m_l|} \equiv \text{Polinômios de Legendre}) \\ \Phi(\phi) = e^{im_l\phi} \text{ apenas, devido à simetria do problema} \end{array} \right.$$

- Sendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1(\mathbf{K}), 2(\mathbf{L}), 3(\mathbf{M}), \dots \rightarrow \text{número quântico principal} \\ l = 0(\mathbf{s}), 1(\mathbf{p}), 2(\mathbf{d}), 3(\mathbf{f}), 4(\mathbf{g}), \dots \rightarrow \text{número quântico orbital (azimutal)} \\ m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l \rightarrow \text{número quântico magnético} \end{array} \right.$$

- Ao se aplicarem as condições de contorno pertinentes, tem-se que as energias dos estados permitidos do hidrogênio são:

$$E_n = -\left( \frac{Ke^2}{2a_0} \right) \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)} \quad \leftarrow \text{a mesma expressão obtida pelo modelo de Bohr}$$

Sendo  $a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2} = 0,53\text{Å} \equiv \text{Raio clássico de Bohr (estado fundamental)}$

➤ **Exercício 9 – Capítulo 29:** Para um estado com simetria esférica de um átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger em coordenadas esféricas é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{Ke^2}{r} \psi = E\psi$$

Mostre que a função de onda do estado  $1s$ :  $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$  é solução da equação de Schrödinger.

➤ **Resolução:**

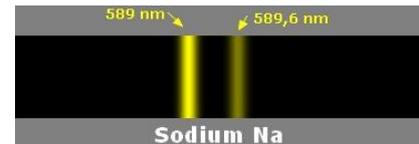
efetuando as derivadas:  $\frac{d\psi}{dr} = -\frac{e^{-r/a_0}}{a_0\sqrt{\pi a_0^3}}$  e  $\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{e^{-r/a_0}}{a_0^2\sqrt{\pi a_0^3}}$  ; e substituindo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{e^{-r/a_0}}{a_0^2\sqrt{\pi a_0^3}} + \frac{2\hbar^2}{2m_e r} \frac{e^{-r/a_0}}{a_0\sqrt{\pi a_0^3}} - \frac{Ke^2}{r} \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}} = E \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} + \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} = E + \frac{Ke^2}{r} \quad \left( \begin{array}{l} \text{que corresponde a uma} \\ \text{igualdade de polinômios} \end{array} \right)$$

$$\therefore \begin{cases} \frac{\hbar^2}{m_e a_0} = Ke^2 \Rightarrow a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e Ke^2} \checkmark \\ E = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = -\frac{a_0 m_e Ke^2}{2m_e a_0^2} \Rightarrow E = -\frac{Ke^2}{2a_0} = \underline{\underline{E_n (n=1)}} \checkmark \end{cases}$$

- Entre os anos de 1921 e 1925, duas observações experimentais não podiam ser explicadas através dos números quânticos conhecidos: a *deteção do dubleto do sódio* ( $\lambda_1 = 589,0\text{nm}$  e  $\lambda_2 = 589,6\text{nm}$ ) e a *experiência de Stern-Gerlach*.



- Em 1925, Goudsmit e Uhlenbeck, dois estudantes de doutorado, propuseram o **número quântico de spin** para o elétron ( $m_s$ ) que poderia assumir dois valores:

$$\begin{cases} m_s = +\frac{1}{2} \rightarrow \text{spin para cima (up)} \\ m_s = -\frac{1}{2} \rightarrow \text{spin para baixo (down)} \end{cases}$$

- O spin do elétron pode ser visualizado classicamente (de maneira não correta) como o elétron girando em torno de si mesmo; mas na verdade trata-se apenas de uma grandeza associada a um momento angular próprio do elétron (ele não pode ser considerado girando fisicamente!).
- De forma que passamos agora a ter *quatro números quânticos* para descrever os estados permitidos dos elétrons nos átomos.
- Retornando ao caso do hidrogênio, ao se resolver adequadamente a equação de Schrödinger, tem-se que algumas das autofunções não envolvem os números quânticos  $l$  e  $m_l$  ( $l=0$  e  $m_l=0$ ), de forma que elas só apresentam uma dependência com a coordenada espacial  $\mathbf{r}$ .

- A função de onda mais simples deste tipo é a relacionada com o estado  $1s$  (estado fundamental do hidrogênio), já vista no exercício anterior:

$$\underline{\underline{\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}}}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2} = 0,53 \text{ \AA}$$

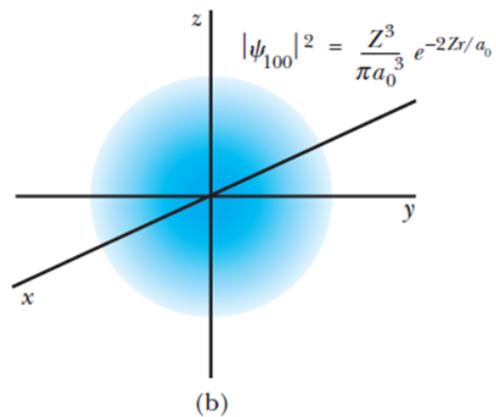
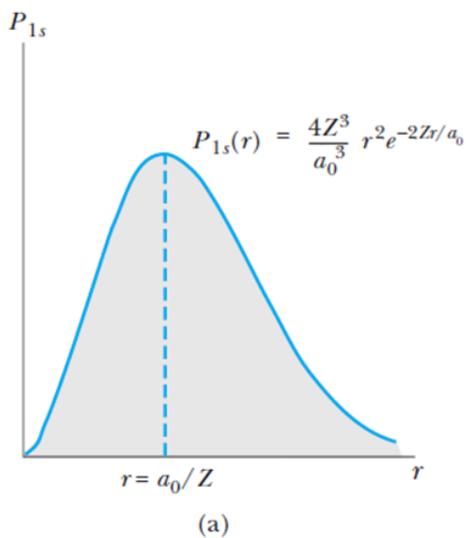
$$\int_{\text{espaço todo}} |\psi|^2 dV = 1$$

- Nestes casos, tendo-se  $\psi(x)$  correspondente a um dos estados possíveis, costuma-se definir a *densidade de probabilidade radial*  $P(r)$  como sendo a “*probabilidade, por unidade de distância radial*” de se encontrar o elétron em uma casca esférica de raio  $r$  e espessura  $dr$ .
- Ou seja, a probabilidade de se encontrar o elétron nesta casca de raio  $r$  e espessura  $dr$  será:

$$P(r)dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr \Rightarrow \boxed{P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2}$$

- Tomando o estado (fundamental)  $1s$ , por exemplo, temos então da função de onda  $\psi_{1s}$  que:

$$\underline{\underline{P_{1s}(r) = \left(\frac{4r^2}{a_0^3}\right) e^{-2r/a_0}}}$$



a) Curva representando a probabilidade de encontrar um elétron em função da distância ao núcleo no estado  $1s$  de um hidrogenóide. b) A “nuvem” esférica do elétron para o estado  $1s$  de um hidrogenóide.

- **Exemplo:** A partir da distribuição de probabilidade de encontrar o elétron no átomo de hidrogênio no estado fundamental ( $1s$ ), mostre que o valor mais provável vale  $a_0$ .

- **Resolução:** O valor mais provável corresponderá ao *máximo (pico)* da distribuição, que podemos obter através da derivação da função densidade de probabilidade e igualar a zero:

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{8r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{8r^2}{a_0^4} e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0 \Rightarrow 1 - \frac{r}{a_0} = 0 \Rightarrow \underline{r_{\text{máx}} = a_0} \checkmark$$

Ou seja, embora o elétron possa ser modelado como estando a distâncias diferentes do próton, a posição mais provável de encontrá-lo é a do raio de Bohr

---

- **Exemplo:** Calcule a probabilidade de se encontrar o elétron distante de  $r \geq a_0$  no átomo de hidrogênio, no seu estado fundamental.

**Resolução:**

$$P_r = \int_{a_0}^{\infty} P_{1s}(r) dr = \frac{4}{a_0^3} \int_{a_0}^{\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \Rightarrow \left( \begin{array}{l} \text{integrando duas vezes por partes} \\ \int uv' = uv - \int u'v \end{array} \right) \Rightarrow$$

$$P_r = \frac{4}{a_0^3} \left[ \frac{a_0 r^2}{2} e^{-\frac{2r}{a_0}} \right]_{a_0}^{\infty} + \int_{a_0}^{\infty} \frac{2ra_0}{2} e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} \left[ \frac{a_0^3}{2} e^{-2} + \frac{a_0^2 r}{2} e^{-\frac{2r}{a_0}} \right]_{a_0}^{\infty} + \frac{a_0^2}{2} \int_{a_0}^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_r = \frac{2}{e^2} + \frac{2}{e^2} + \left( \frac{4}{a_0^3} \right) \left( -\frac{a_0^3}{4} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_{a_0}^{\infty} \Rightarrow \underline{P_r = \frac{5}{e^2} = 0,677; \text{ ou } \underline{\underline{\sim 68\%}}}$$


---

- **Resolva também:** Calcule o valor médio da posição  $r$  para o átomo de hidrogênio no estado fundamental e mostre que:

$$\underline{\bar{r} = \langle r \rangle = \frac{3a_0}{2}}$$

valor 50% maior que o valor mais provável

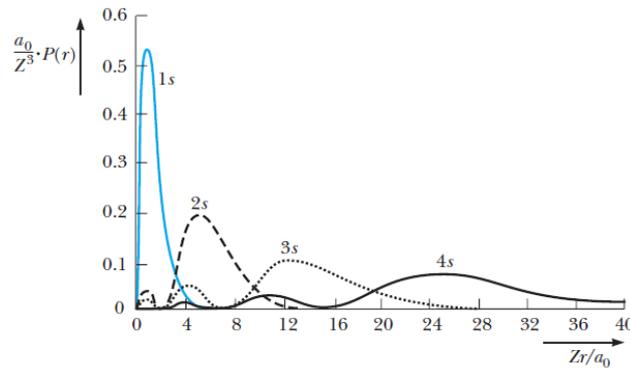
- Note que, para isso:  $\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r |\psi_{1s}(r, \theta, \phi)|^2 dV = \int_0^{\infty} r (4\pi r^2 |\psi_{1s}(r)|^2) dr = \int_0^{\infty} r P_{1s}(r) dr$
- 

- Como estamos percebendo, não tem muito sentido em perguntar sobre o “tamanho” do átomo de hidrogênio; tudo o que podemos dizer é que ele está envolto em uma “*nuvem de probabilidades*” com relação à posição do elétron em relação ao próton do núcleo.

- Agora, quando o átomo é excitado para *um nível de energia acima* ( $n = 2 \Rightarrow E_2 = \frac{-13,6}{2^2} = -3,4 eV$ ), se estiver no sub-nível correspondente a  $l = 0$  (estado  $2s$ ), então também a função de onda só irá depender da coordenada  $r$ ; e a distribuição de probabilidade será esférica.

$$\psi_{2s} = \psi_{2s}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}}$$

- Veja na figura abaixo esta e outras distribuições esféricas de probabilidades (indicam a probabilidade de se encontrar o elétron mais próximo ou mais afastado do núcleo), que correspondem a valores de  $l = 0$ .



- Mas, quando  $l \neq 0$ , então haverá uma dependência das funções de onda  $\psi_{nlm_l}$  com as coordenadas angulares  $\theta$  e  $\phi$ , resultando um caráter direcional das “nuvens de probabilidade”, responsáveis pelas ligações químicas.

- No caso de  $n = 2$ , por exemplo, as autofunções ( $\psi_{nlm_l}$ ) correspondentes serão:

$$\begin{cases} \psi_{200} = \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ \psi_{211} = r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\phi} \\ \psi_{210} = r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \\ \psi_{21-1} = r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\phi} \end{cases}$$

