

**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

FÍSICA MODERNA I

AULA 24

**Profa. Márcia de Almeida Rizzutto
Pelletron – sala 220
rizzutto@if.usp.br**

1o. Semestre de 2015

Monitor: Gabriel M. de Souza Santos

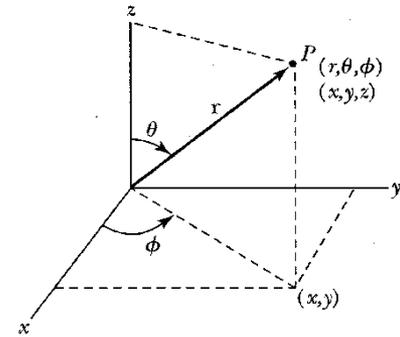
Página do curso:

<http://disciplinas.stoa.usp.br/course/view.php?id=5215>

17/06/2015

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$



Lembre-se que a dependência temporal é parametrizada por um autovalor da energia, E .

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E\Psi$$

Podemos, então, escrever a eq. de Schrödinger como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(\vec{r})\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + V\psi = E\psi$$

Separação de variáveis

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

Separação de variáveis $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$

Ao aplicarmos a equação de Schrödinger temos:

$$\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) \right] + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = - \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial\phi^2} \right) \frac{1}{Y(\theta, \phi)}$$

Essa igualdade entre funções de variáveis diferentes só pode valer se ambas forem iguais a uma mesma constante, que escolheremos como λ .

Então:

$$\frac{1}{R} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R \right] = \lambda \quad \text{Este termo só depende de } r,$$

$$- \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial\phi^2} \right) = \lambda \quad \text{Este termo só depende de } \theta \text{ e } \phi$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \frac{1}{\Theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda \sin^2\theta \Theta \right)$$

Posso escrever que: $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2$ Assim, $\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$

A eq. em ϕ é bem conhecida e tem soluções oscilatórias da forma:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad , \text{ com } m \text{ positivo ou negativo}$$

Aí aparece uma diferença fundamental com a partícula na caixa 3D: a variável ϕ é cíclica e se repete após o intervalo $[0, 2\pi]$.

As autofunções devem ser *unívocas*. Então, para garantir a unicidade da função de onda, temos que impor uma condição de periodicidade à autofunção:

$$\psi(2\pi) = \psi(0) \text{ o que implica em:}$$

$$e^{im(2\pi)} = e^{im0} \Rightarrow \cos 2\pi m \pm i \sin 2\pi m = 1$$

Portanto os valores de m ficam restritos, uma vez que m tem que ser inteiro.

$$|m| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad , \text{ } m \text{ só pode ser inteiro, positivo ou negativo}$$

Temos um novo *número quântico* m

$$\frac{1}{\Theta} \operatorname{sen} \theta \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (-m^2 + \lambda \operatorname{sen}^2 \theta) \Theta = 0$$

$$x \frac{\Theta}{\operatorname{sen}^2 \theta}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

Soluções: Funções de Legendre

As soluções aceitáveis para θ são funções de Legendre variam com ℓ e m

$$\Theta_{\ell m}(\theta)$$

As únicas soluções finitas e unívocas de $\Theta(\theta)$ são aquelas para as quais a constante de separação λ é tal que:

$$\lambda_{\ell} = \ell(\ell + 1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$$

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

$$Y(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

São chamados de harmônicos esféricos

$$\ell = 0$$

$$m = 0$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\ell = 1$$

$$m = 1$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$m = 0$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$m = -1$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$\ell = 2$$

$$m = 2$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$m = 1$$

$$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$m = 0$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$m = -1$$

$$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$m = -2$$

$$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

São normalizados de acordo com a relação:

$$1 = \int_{\text{all } \Omega} |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

com $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$

$$Y(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

São chamados de harmônicos esféricos

momento angular orbital, associada a $R(r)$, $\Theta(\theta)$ e ao módulo de L
 número quântico magnético, associado a componente z do momento angular

1. os autovalores de L^2 são iguais a $\hbar^2 l(l+1)$, sendo l um inteiro não negativo

$$L_{op}^2 \psi(r, \theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) \psi(r, \theta, \phi)$$

2. os autovalores de L_z são iguais a $\hbar m$, sendo m um inteiro tal que $-\ell \leq m \leq \ell$

$$L_z \psi(r, \theta, \phi) = m \hbar \psi(r, \theta, \phi)$$

Isso mostra que os valores possíveis de L^2 e de L_z são discretos (**quantizados**), evidenciando a quantização do momento angular e da componente z do momento angular.

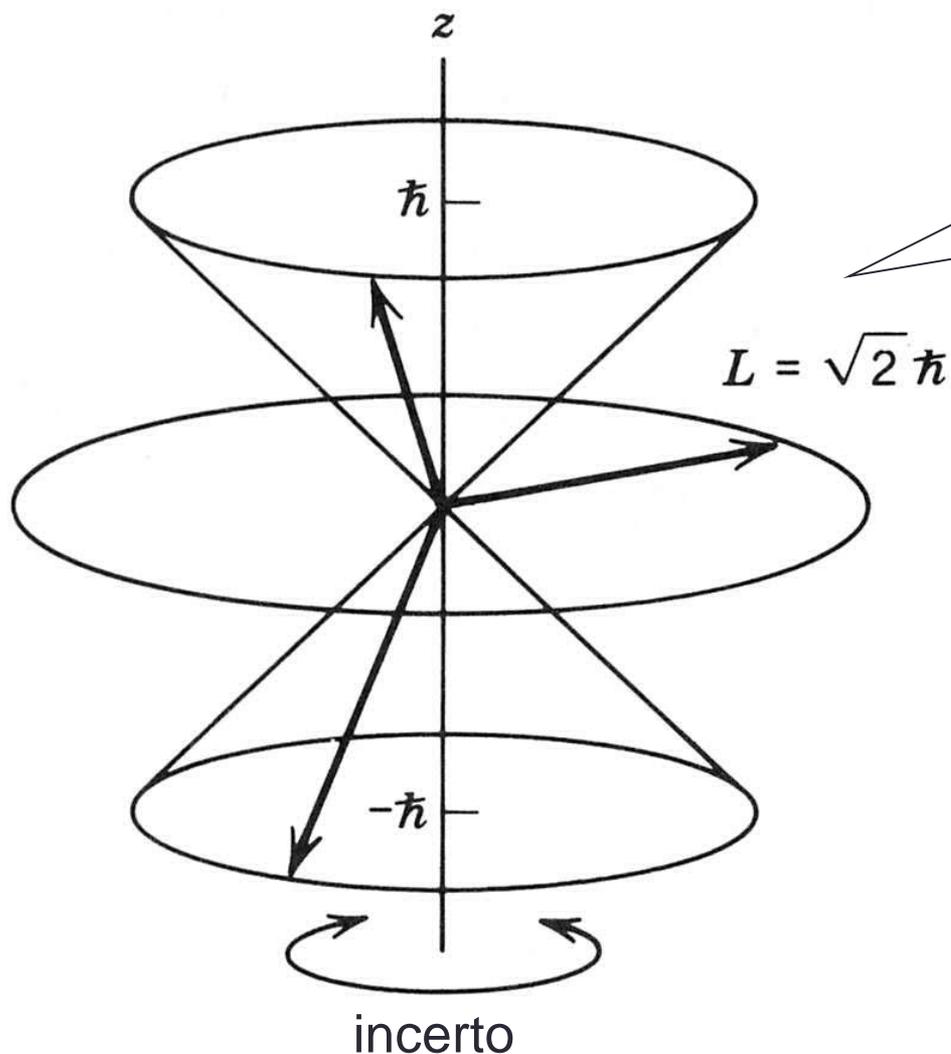
$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$$

$$L_z = m_l \hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Apenas uma das observáveis L_x , L_y ou L_z pode ser determinada com incerteza nula e a escolhida foi L_z . A figura abaixo mostra os valores do momento angular para o caso $\ell = 1$.



Modelo vetorial do átomo ilustrando as orientações possíveis de \mathbf{L} no espaço e os valores possíveis de L_z

O vetor momento angular nunca aponta no sentido do eixo z (a maior componente possível neste eixo é m , que é sempre menor que o módulo do vetor) .

Isto se deve ao princípio de indeterminação do momento angular, o que diz que é impossível determinar com precisão absoluta duas componentes do momento angular (L_x e L_y)

Não confundir com precessão!

Quantização da energia

Até agora só tratamos da parte angular, que dependia apenas da simetria do problema, ou seja, do fato da força ser central. A dinâmica depende da forma de $V(r)$, e se manifesta na solução da parte radial:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu \cdot r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = \lambda$$

$$\lambda_\ell = \ell(\ell + 1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right] R = ER.$$

que pode ser escrita de forma equivalente como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right] (rR) = E(rR).$$

que é análoga à eq. de Schrödinger em 1D.

potencial efetivo:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right\} R_{n\ell} = E_{n\ell} R_{n\ell} \quad V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1)$$

Soluções para a equação radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} rR - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1)R = ER.$$

Vamos fazer mudanças de variáveis, introduzindo:

o raio de Bohr (a)

e a energia de Rydberg:

$$r = a\rho = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu} \rho$$

$$dr = a d\rho$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\hbar^2}{\mu a}$$

$$E = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0 \eta = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta.$$

Ficando:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu a^3 \rho} \frac{d^2}{d\rho^2} a\rho R - \frac{\hbar^2}{\mu a^2 \rho} R + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2 \rho^2} \ell(\ell + 1)R = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta R,$$

Que leva a:

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \rho R + 2R - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho} R = \eta \rho R.$$

A solução deve tender a 0 no infinito e deve apresentar zeros. Então:

$R = e^{-\sqrt{\eta}\rho} \frac{F(\rho)}{\rho}$ sendo que o polinômio F deve obedecer à seguinte equação:

$$F'' - 2\sqrt{\eta} F' + \left[\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \right] F = 0 \quad \text{com} \quad \sqrt{\eta} = \frac{1}{n} \quad \text{sendo } n \text{ a ordem do polinômio.}$$

Assim, as funções são definidas por:

$$R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \frac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho} \quad \text{com } \rho = \frac{r}{a}.$$

São as funções denominadas polinômios de Laguerre

Alguns exemplos de funções **radiais** normalizadas:

$n = 1$	$\ell = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\rho}$
$n = 2$	$\ell = 0$	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$
	$\ell = 1$	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2}$
$n = 3$	$\ell = 0$	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a^3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2 \right) e^{-\rho/3}$
	$\ell = 1$	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a^3}} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6} \right) e^{-\rho/3}$
	$\ell = 2$	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30a^3}} \rho^2 e^{-\rho/3}$

O problema 3D requer, como esperado, o aparecimento de 3 números quânticos. Como vimos, ℓ e m estão associados à parte angular da função de onda e para cada valor de $E_{n\ell}$ existem $2\ell + 1$ funções de onda diferentes, uma para cada possível valor de m . Dessa forma, a degenerescência do nível n , será:

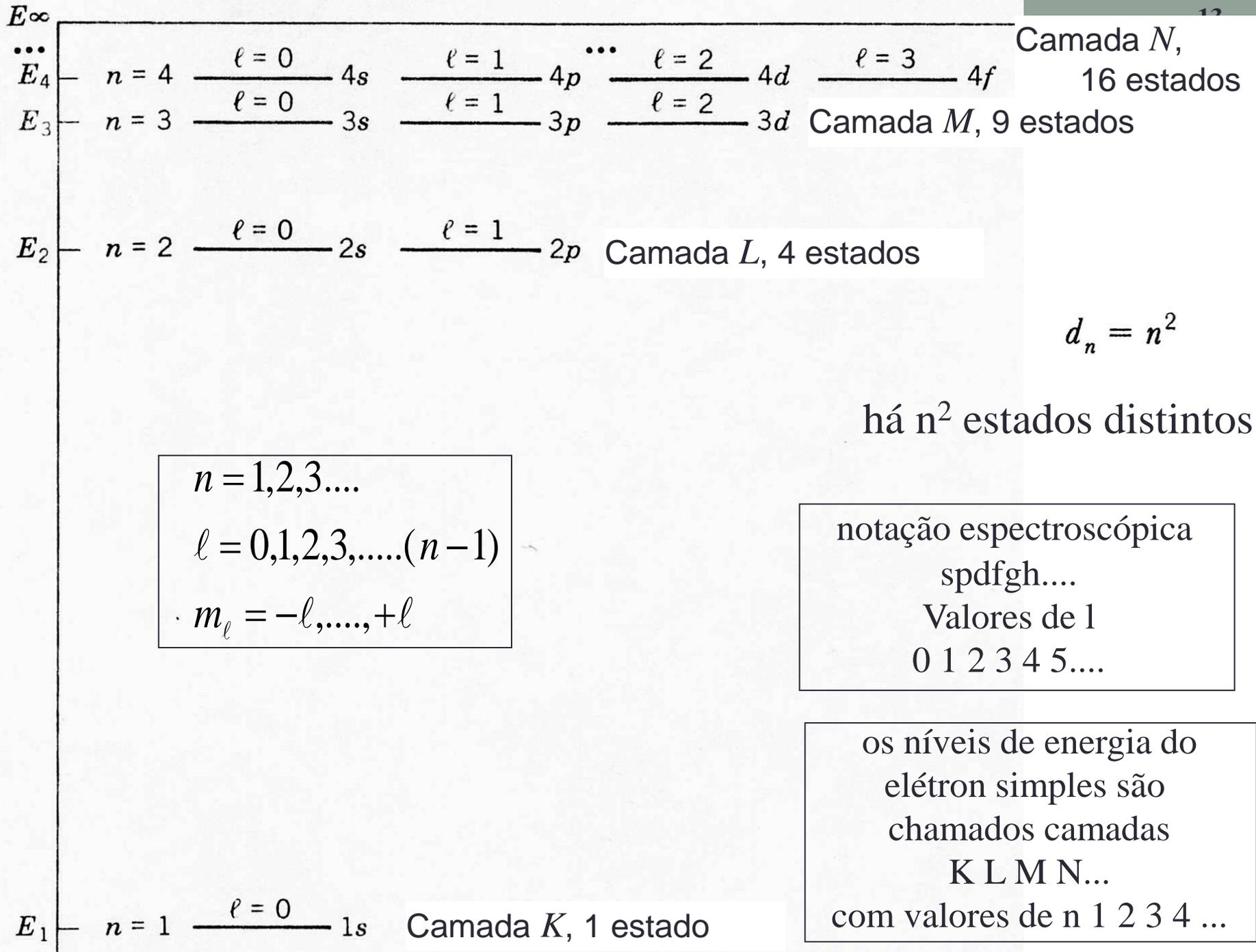
$$d_n = n^2$$

degenerescência

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi, t) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)e^{-E_{nl}t/\hbar}$$

$$n = 1, l = 0, m = 0 \quad \psi_{100} = R_{10}Y_{00}e^{-E_1t/\hbar} \quad \text{estado não degenerado}$$

$$\left. \begin{array}{l} n = 2, l = 0, m = 0 \\ l = 1; m = 1, 0, -1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \psi_{200} = R_{20}Y_{00}e^{-E_2t/\hbar} \\ \psi_{21m} = R_{21}Y_{1m}e^{-E_2t/\hbar} \end{array} \quad \text{4 estados degenerados}$$



Átomos com 1 elétron

Parte radial da eq. de Schrödinger, com autovalor de energia E :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right] R = ER$$

Vamos inicialmente nos concentrar nos casos em que $\ell = m = 0$, o que nos restringe aos harmônicos esféricos Y_{00} (que são constantes): **(isto seria o estado fundamental $n=1$)**

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{2}{r} \left(\frac{dR}{dr} \right) + \frac{d^2 R}{dr^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} R = ER$$


Como a solução deve tender a 0, quando r tende a infinito, podemos tentar uma função que decaia exponencialmente:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER. \quad R(r) = Ae^{-r/a}$$

$$R(r) = Ae^{-r/a}$$

$$R' = -\frac{A}{a}e^{-r/a} = -\frac{R}{a}$$

$$R'' = \frac{A}{a^2}e^{-r/a} = \frac{R}{a^2}$$

Temos, então, que:

Substituindo na equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E$$

$$\left(\frac{1}{a^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right) + \left(\frac{2\mu Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} - \frac{2}{a} \right) \frac{1}{r} = 0$$

Essa igualdade vale para qualquer r ,

$$\left(\frac{2\mu Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} - \frac{2}{a} \right) = 0 \quad \text{O que fornece um valor para o parâmetro } a: \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 \mu}$$

autovalores da energia:

$$\left(\frac{1}{a^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right) = 0 \implies E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}$$

Que é o raio de Bohr:

Coincide com a expressão de Bohr para o estado fundamental do H.

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{(Ze^2 \mu)^2}{(4\pi\epsilon_0 \hbar^2)^2} = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$$

Escrevendo em termos da energia de Rydberg, E_0 :

$$E = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0, \quad \text{onde} \quad E_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2}$$

Assim, a função de onda para o estado fundamental pode ser escrita como:

usando $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ $R_{10} = \sqrt{\frac{4}{a^3}} e^{-r/a}$

$$\Psi_{100} = R_{10} Y_{00} = e^{-r/a} \sqrt{\frac{4}{a^3}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-iE_1 \text{Bohr} t / \hbar}$$

E a energia: $E_{10} = E_1^{\text{Bohr}} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0$

podemos verificar a constante de normalização:

$$\int |\Psi_{100}|^2 d\tau = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3} \quad d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega,$$

$$= \frac{4\pi}{\pi a^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3} 2! \left(\frac{a}{2} \right)^3 = 1$$

Ela vai aparecer bastante!

Lembrando que: $\int_0^\infty r^n e^{-r/r_0} dr = n! r_0^{n+1}$

Resumo

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + V\psi = E\psi$$

Separação de variáveis:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad \Phi(\phi) = e^{im\phi}$$

, com m inteiro, positivo ou negativo

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\phi}$$

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \frac{(\sin \theta)^{|m|}}{2^\ell \ell!} \left[\frac{d}{d \cos \theta} \right]^{\ell+|m|} (\cos^2 \theta - 1)^\ell$$

Soluções: Funções de Legendre

$$R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \frac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho} \quad \text{com } \rho = \frac{r}{a}$$

São as funções denominadas polinômios de Laguerre

Harmônicos esféricos

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

Funções Radiais

Table 8.4 The Radial Wavefunctions $R_{n\ell}(r)$ of Hydrogen-like Atoms for $n = 1, 2,$ and 3

n	ℓ	$R_{n\ell}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{\sqrt{3}a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} 2 \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

Os valores permitidos para os números quânticos n, ℓ, m associados as variáveis r, θ e ϕ são:

$$\begin{array}{ll} n = 1, 2, 3, \dots & n > 0 \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 & l < n \\ m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l & |m_l| \leq l \end{array}$$

Para qualquer potencial $V = V(r)$ o momento angular é **quantizado**, e seus módulos permitidos (autovalores) são dados por:

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad , l \text{ é chamado número quântico momento angular}$$

$$\mathbf{L}_z = m_l \hbar$$

A componente z do momento angular também é **quantizada**,

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

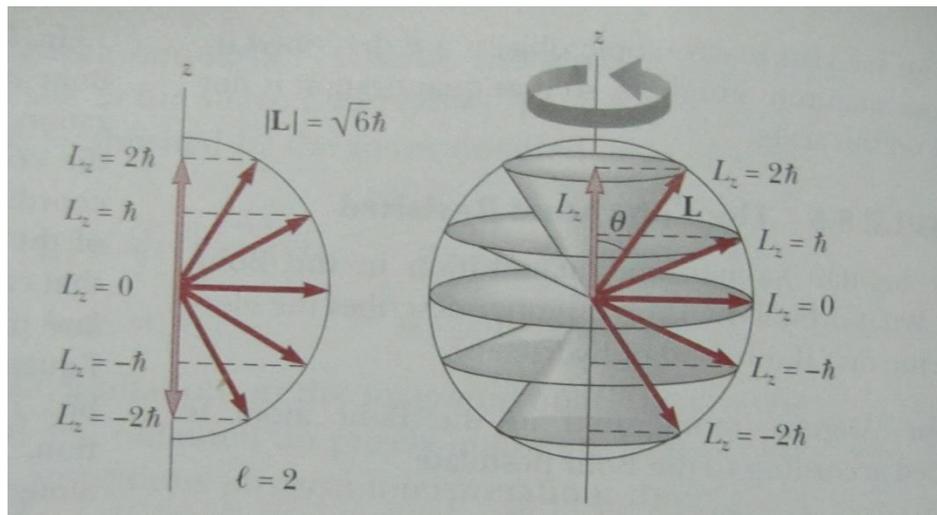
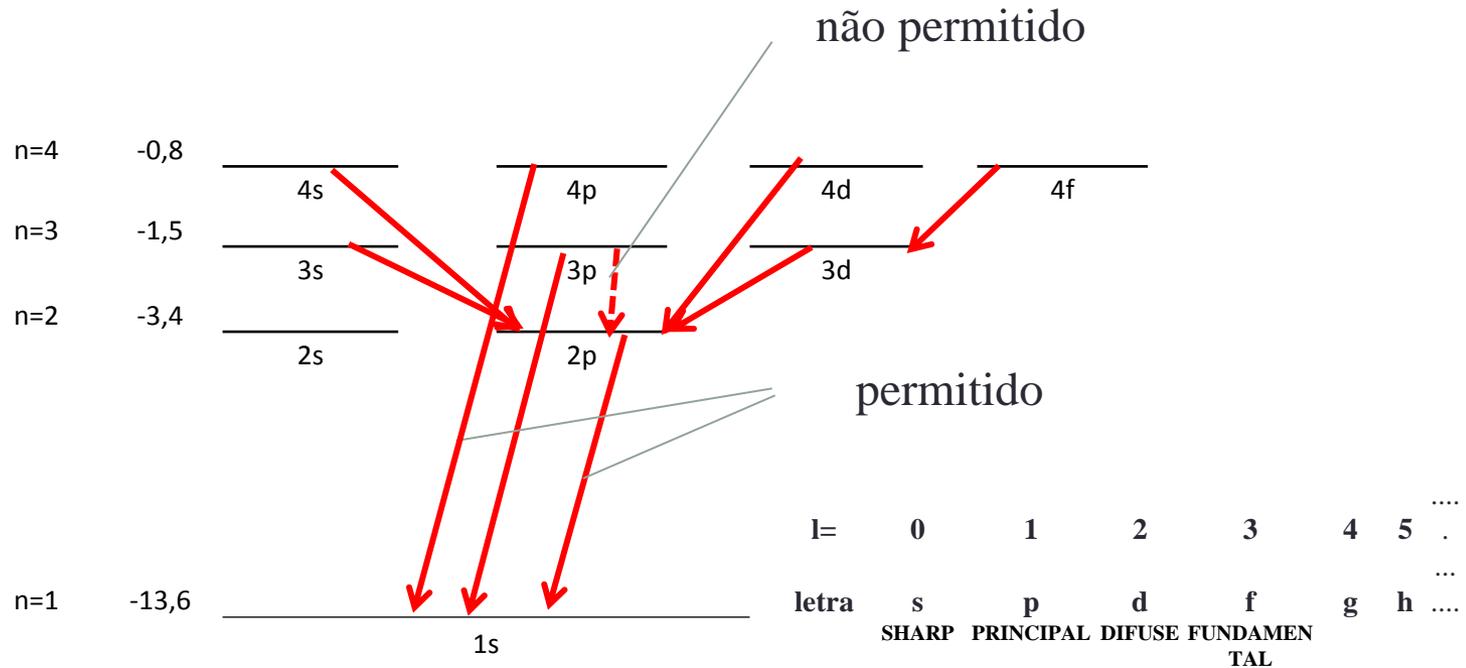


Diagrama de níveis de energia do H



Cada transição representa a mudança de energia do átomo e deve ser compensada por emissão (ou absorção) e energia de outra forma.

Para conservar o momento angular total (átomo+ fóton) em uma transição óptica, o momento angular do elétron de um estado inicial e um estado final deve diferenciar de uma unidade isto é:

$$|\ell_f - \ell_i| = 1$$

$$\Delta \ell = \pm 1$$

Solução : $R(r) = Ae^{-r/a}$ a relacionado ao raio de Bohr

$$r \rightarrow \infty$$

$$\left. \begin{aligned} R_{10} &= \sqrt{\frac{4}{a^3}} e^{-r/a} \\ Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \end{aligned} \right\} \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} e^{-E_1^{Bohr} t / \hbar}$$

$\rightarrow C_{100}$

$$E_{10} = E_1^{Bohr} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0$$

$$E_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = 13,6 eV$$

Os valores permitidos de E:
$$E_n = -\frac{Z^2 E_0}{n^2} = -\frac{Z^2 13,6 eV}{n^2}$$

O fato da energia do átomo de hidrogênio não depender de ℓ está de acordo com a teoria clássica

Uma partícula que se move \rightarrow órbita elíptica sob ação de uma $F \approx \frac{1}{r^2}$ não depende da excentricidade da órbita. A órbita de menor excentricidade (próxima de um círculo) está associada ao maior valor do momento angular, enquanto que o de ℓ pequeno corresponde a uma órbita altamente excêntrica.

A função para o estado fundamental

$$\psi_{100} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t / \hbar}$$

Densidade de probabilidade
do átomo no estado fundamental

$$|\psi_{100}|^2 = \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3}$$

A distância média entre o elétron e o núcleo é dado pelo valor esperado:

$$\langle r \rangle = \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d\tau$$

Para o estado fundamental:

$$\langle r \rangle = \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d\tau = \int d\Omega \int_0^\infty r \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3} r^2 dr$$

$$n = 1, l = 0$$

$$\langle r \rangle = 4\pi \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a} dr$$

$$\int_0^\infty r^n e^{-r/r_0} dr = n! r_0^{n+1}$$

$$r_0 = \frac{a}{2}$$

$$\langle r \rangle = 4\pi \frac{1}{\pi a^3} 3! \left(\frac{a}{2}\right)^4$$

o raio de Bohr (a)

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu}$$

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a$$

A distância média entre o elétron e o núcleo é dado pelo valor esperado:

$$\langle r \rangle = \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d\tau$$

Para o estado estacionário:

$$\langle r \rangle = an^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\},$$

Para o estado fundamental:

$$n = 1, l = 0$$

$$\langle r \rangle = a \left\{ 1 + \frac{1}{2} \right\}$$

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{a^2 n^3 (2\ell + 1)},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell (\ell + 1) (2\ell + 1)}.$$

A função de onda para o estado

fundamental do átomo de H

Um elétron descrito pela função de onda acima é encontrado com probabilidade por unidade de volume dada por:

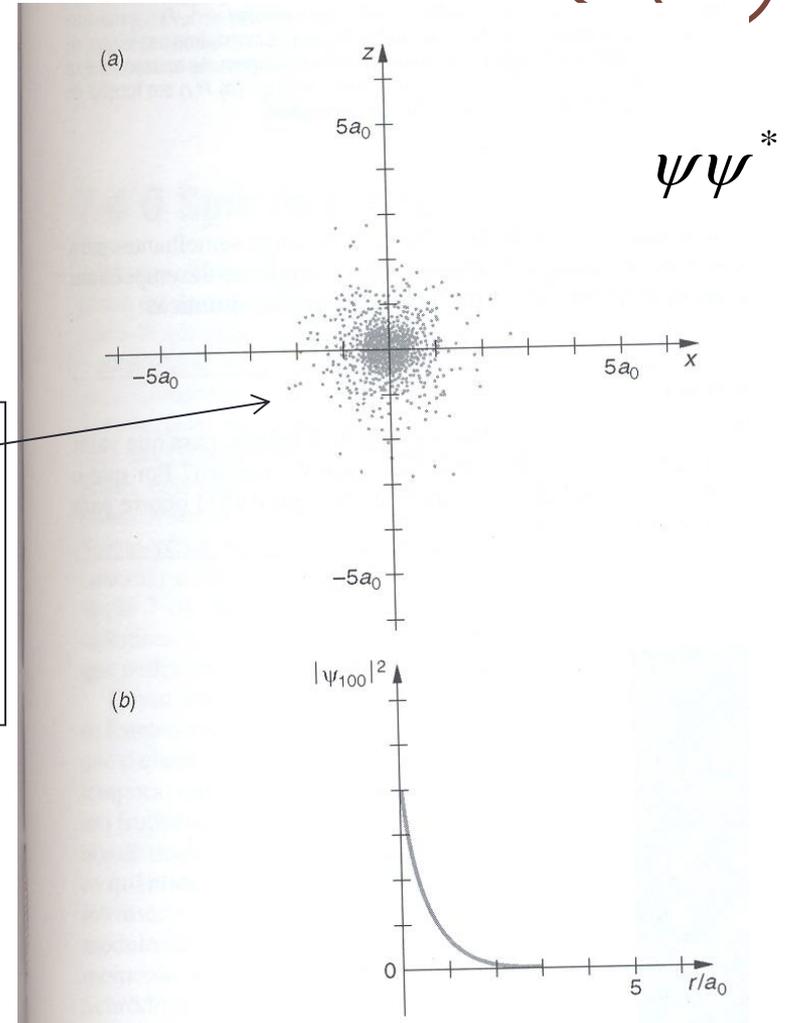
$$|\psi_{100}|^2 = \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3}$$

A "posição" do e- agora é diluída no espaço não é mais bem determinada

- DENSIDADE DE PROBABILIDADE
- a probabilidade tem simetria esférica
- é máxima na origem
- diminui exponencialmente com r

$$\psi_{100} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-iE_1^{Bohr}t/\hbar}$$

Não depende do ângulo, todos $l=0$ (estado s) são esfericamente simétricos



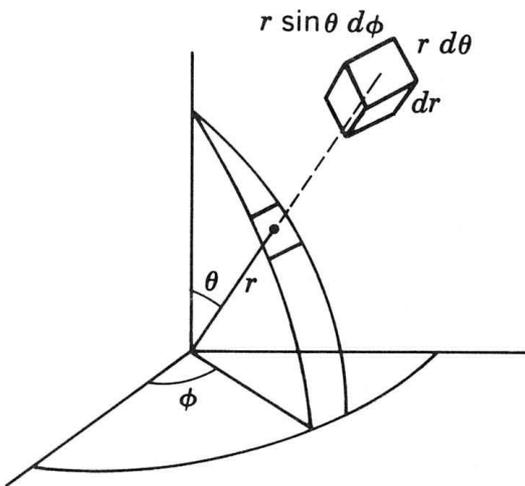
Observáveis

Determinação de probabilidades: medidas de $|\Psi(r, \theta, \phi, t)|^2$ num $d\Omega$ em torno de uma certa orientação θ , em um número grande de sistemas. Mas o elemento de volume em coordenadas esféricas é:

$$d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega,$$

Pela condição de normalização, temos que:

$$1 = \int_{\text{espaço}} |\Psi|^2 d\tau$$



Portanto:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\text{espaço}} |\Psi_{n\ell m}|^2 d\tau \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int_{\text{all } \Omega} d\Omega |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2. \end{aligned}$$

E pela propriedade de normalização dos harmônicos esféricos

$$1 = \int_{\text{all } \Omega} |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad \text{com } d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$$

temos que:

$$1 = \int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr$$

O que nos permite introduzir uma densidade de probabilidade radial, dada por:

$$P_{n\ell}(r) = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2$$

sujeita à condição de normalização:

$$1 = \int_0^\infty P_{n\ell}(r) dr$$

$P_{n\ell}$ é interpretada como a probabilidade da partícula ser encontrada em uma casca esférica de espessura dr a uma distância r da origem. Notem o aparecimento do fator r^2 na definição de $P_{n\ell}$, que faz com que a densidade de probabilidade radial tenda a zero quando r o faz. Isso se deve ao fato de que o volume da casca esférica tende a zero com r^2 .

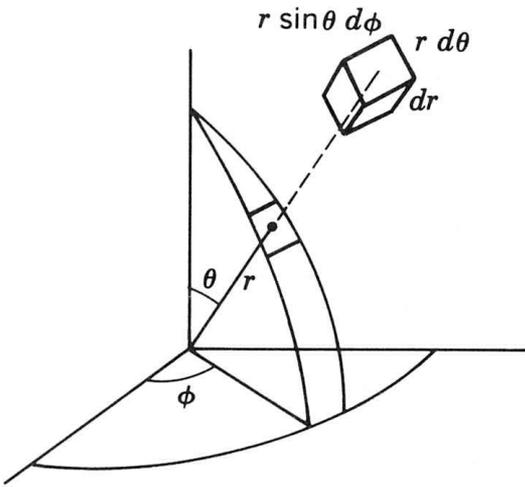
$P_{n\ell}$ nos dá a densidade de probabilidade radial para qualquer estado, para o estado s de simetria esférica é o mesmo que $4\pi r^2 |\psi^2|$

Já que

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) R(r)$$

Observáveis

A probabilidade de encontrar um elétron em uma casca esférica entre r e $r+dr$ $\longrightarrow P(r) dr =$ densidade de probabilidade radial

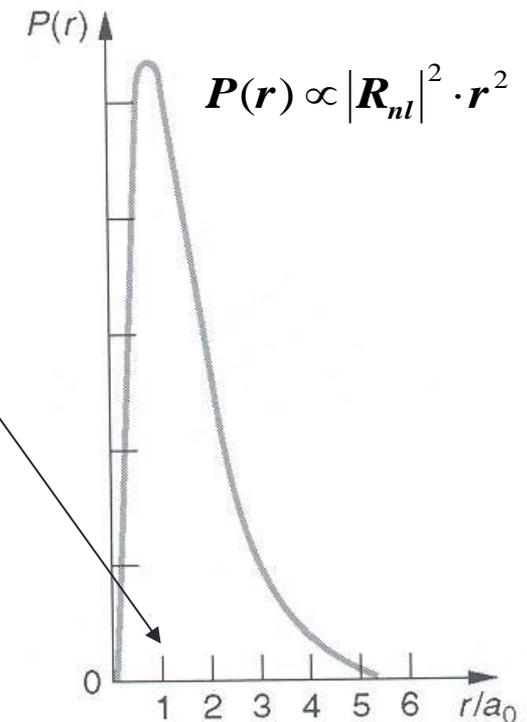


$$P(r)dr = R_{nl}^* \cdot R_{nl} r^2 dr$$

$$P(r)dr = C_{nl}^2 \cdot e^{-2r/a} r^2 dr$$

a distância mais provável é igual ao raio de Bohr $= a = a_0$

Notem o aparecimento do fator r^2 na definição de $P(r)$, que faz com que a densidade de probabilidade radial tenda a zero quando r o faz. Isso se deve ao fato de que o volume da casca esférica tende a zero com r^2 .



Estados Excitados

O primeiro estado excitado, $n=2$ e $\ell=0$ ou 1

$\ell=0$ temos $m=0$:

$$\left. \begin{aligned}
 R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a} \\
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}
 \end{aligned} \right\} \begin{aligned}
 \psi_{200} &= \frac{1}{2\sqrt{2\pi a^3}} e^{-r/2a} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t / \hbar} \\
 \psi_{200} &= C_{200} \left(2 - \frac{r}{a} \right) e^{-r/2a} e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t / \hbar}
 \end{aligned}$$

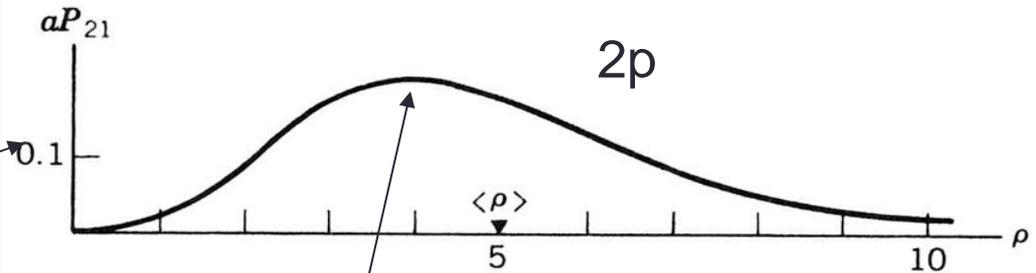
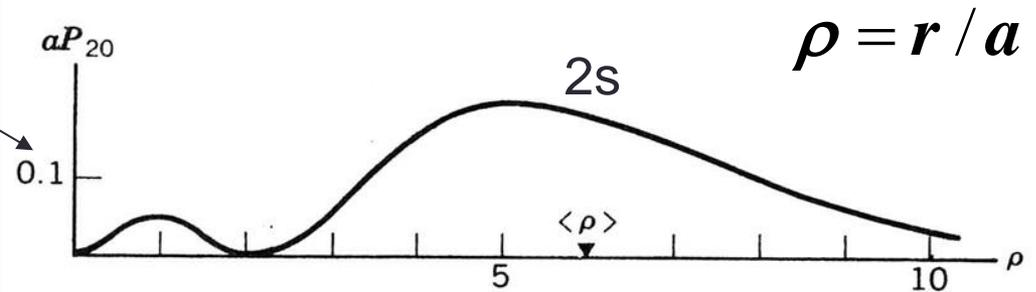
$\ell=1, m=+1, 0, -1$:

$$\left. \begin{aligned}
 R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \\
 Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4}} \pi \cdot \cos\theta \\
 Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8}} \pi \cdot \text{sen}\theta e^{i\phi} \\
 Y_{1-1} &= \sqrt{\frac{3}{8}} \pi \cdot \text{sen}\theta e^{-i\phi}
 \end{aligned} \right\} \begin{aligned}
 \psi_{210} &= C_{210} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \cdot \cos\theta \cdot e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t / \hbar} \\
 \psi_{21\pm 1} &= C_{21\pm 1} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cdot \text{sen}\theta \cdot e^{\pm i\phi} e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t / \hbar}
 \end{aligned}$$

Distribuições de probabilidade da função radial para estas funções de onda:

densidade de probabilidade radial: $P_{nl}(r) = r^2(R_{nl})^2$

$n=2$ $\ell=0$ $P(r)$ tem dois máximos, o maior ocorre para distância um pouco maior que a segunda órbita de Bohr ($2^2 a_0$)



$n=2$ $\ell=1$ o valor de $P(r)$ é máximo quando a distância radial = segunda órbita de Bohr

$$r_{\text{máx}} = 2^2 a$$

Distribuições de probabilidade da função radial para estas funções de onda:

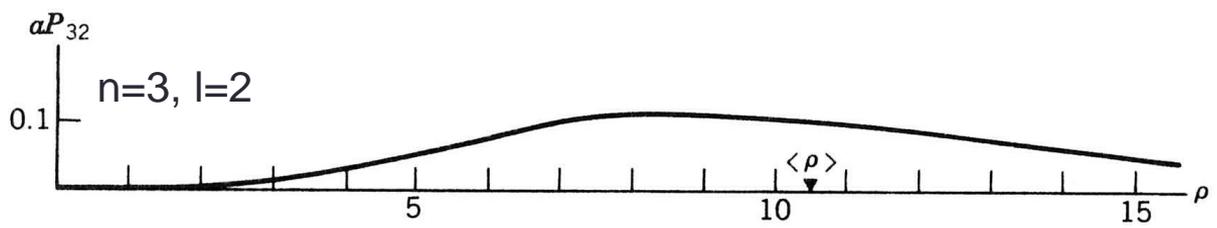
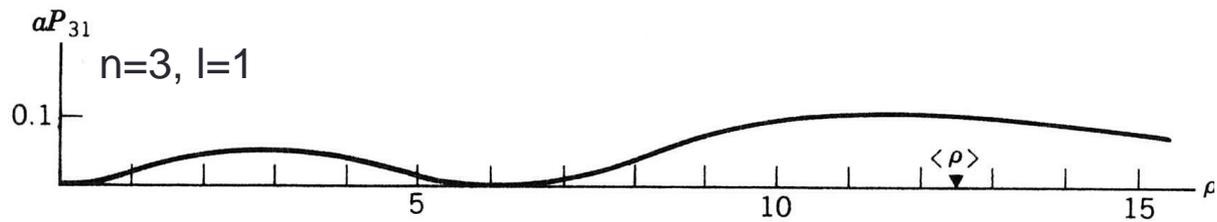
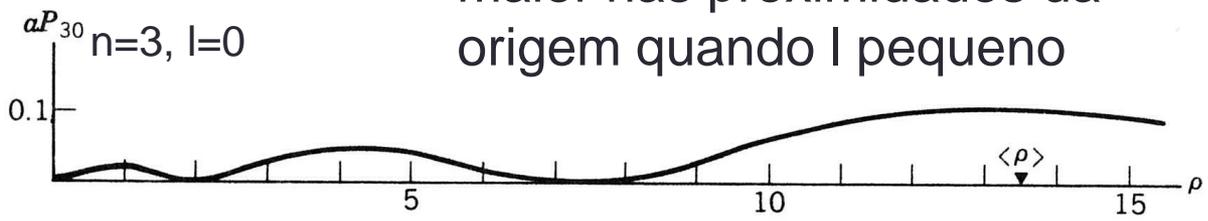
densidade de probabilidade radial: $P_{nl}(r) = r^2(R_{nl})^2$

Para n=3 temos um termo

$$e^{-r/na}$$

$$\psi \rightarrow r^\ell \text{ quando } r \rightarrow 0$$

para um dado valor de n ψ_{nlm} é maior nas proximidades da origem quando l pequeno



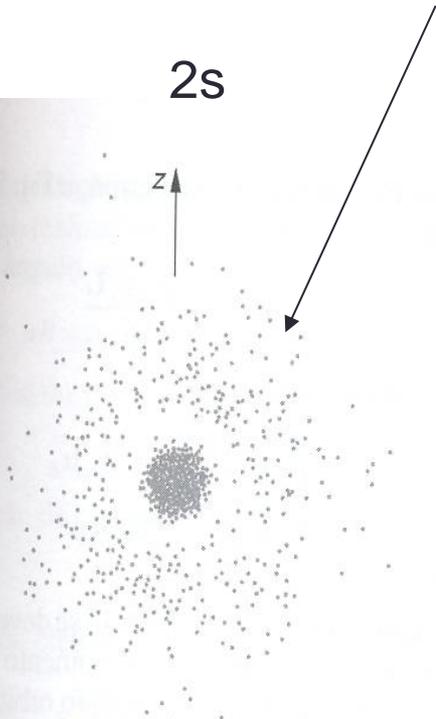
Densidades de probabilidade

Distribuições angulares da densidade de carga do elétron dependem do valor de l

$$\psi^* \psi$$

Apresentam simetria esférica $l = 0$

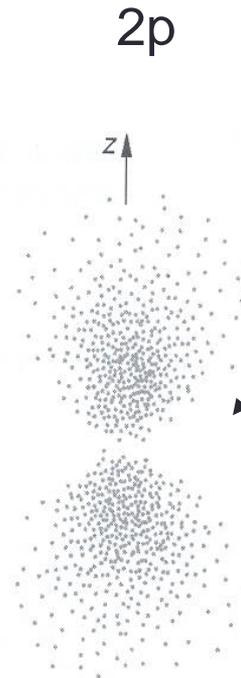
Dependem de θ ($\cos^2\theta$)
 $l = 1, m=0$



2s

z

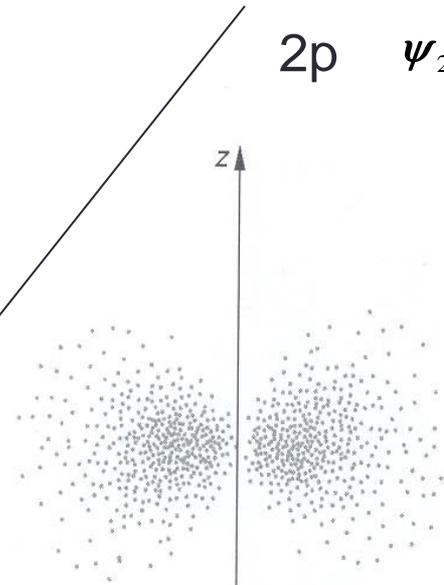
$n=2$
 $l=0$
 $m=0$



2p

z

$n=2$
 $l=1$
 $m=0$



2p

z

$n=2$
 $l=1$
 $m=\pm 1$

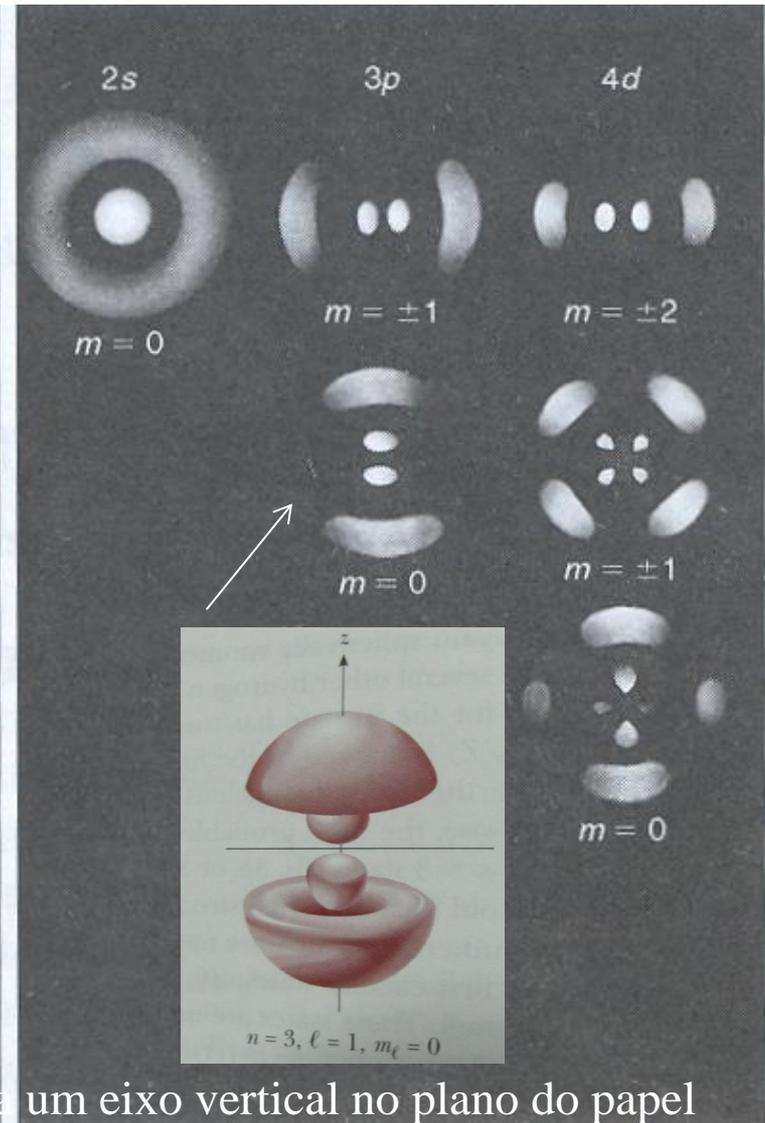
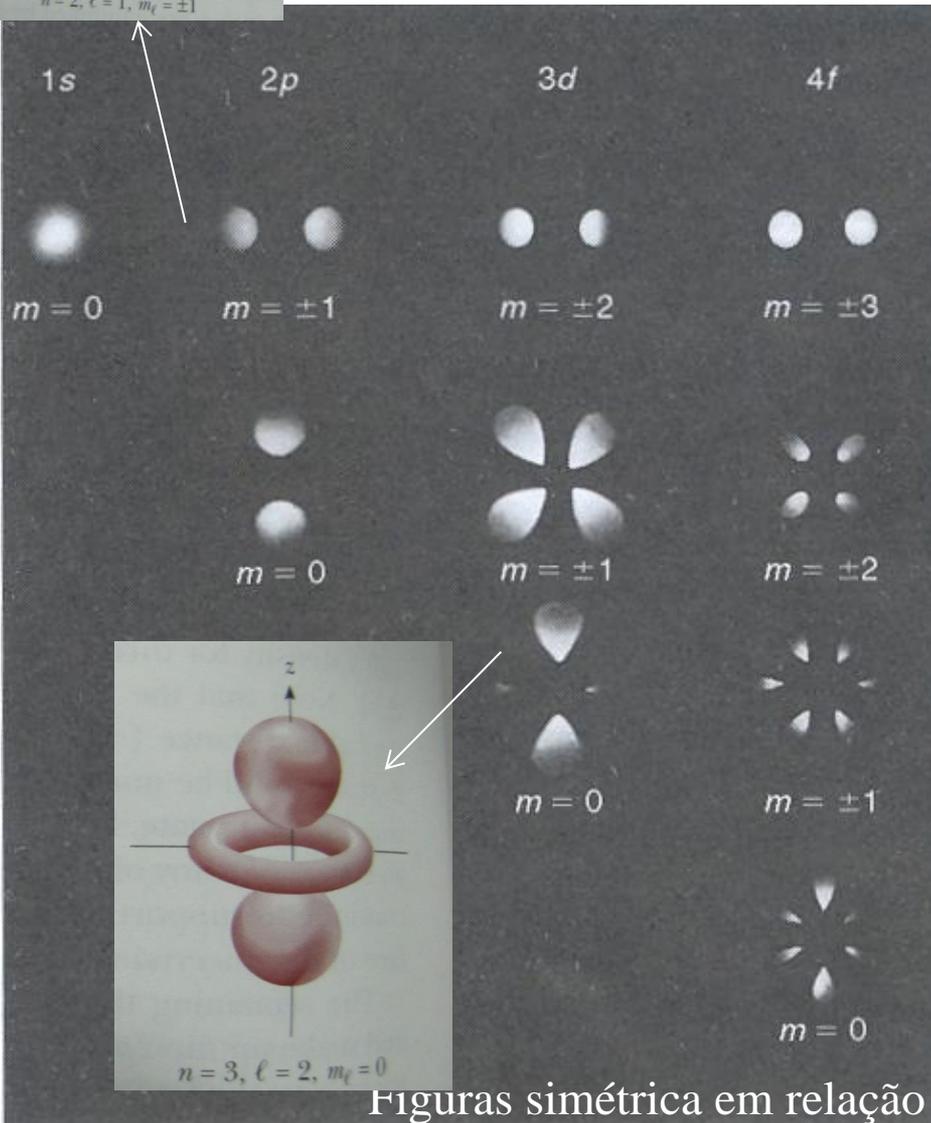
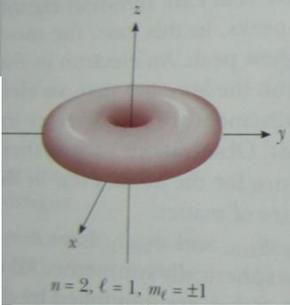
$$\psi_{210} = C_{210} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \cdot \cos\theta \cdot e^{-iE_1^{Bohr}t/\hbar}$$

Dependem de θ ($\sin^2\theta$) quando $l = 1, m=1$ ou $m = -1$

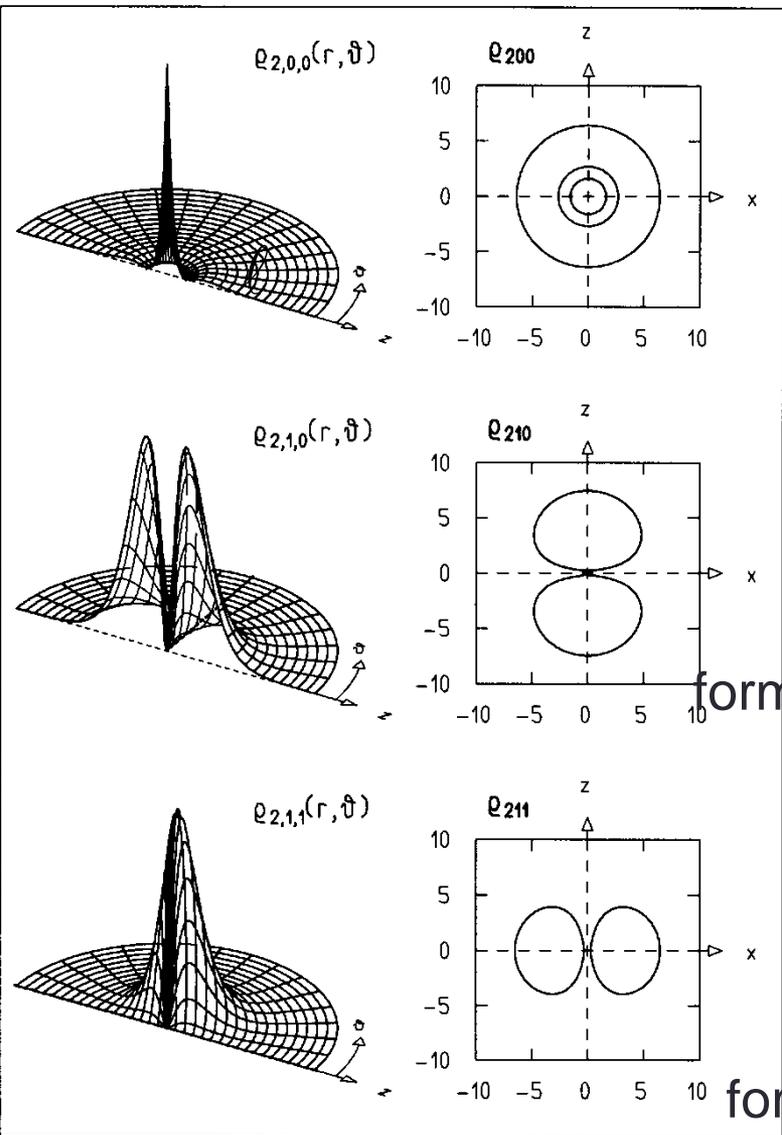
$$\psi_{21\pm 1} = C_{21\pm 1} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cdot \sin\theta \cdot e^{\pm i\phi} e^{-iE_1^{Bohr}t/\hbar}$$

Representação da densidade de probabilidade

$$|\psi_{nlm}|^2$$



Figuras simétrica em relação a um eixo vertical no plano do papel



$n=2$
 $l=0$
 $m=0$

$n=2$
 $l=1$
 $m=0$

forma de um haltere

$n=2$
 $l=1$
 $m=+1,-1$

forma de um pneu

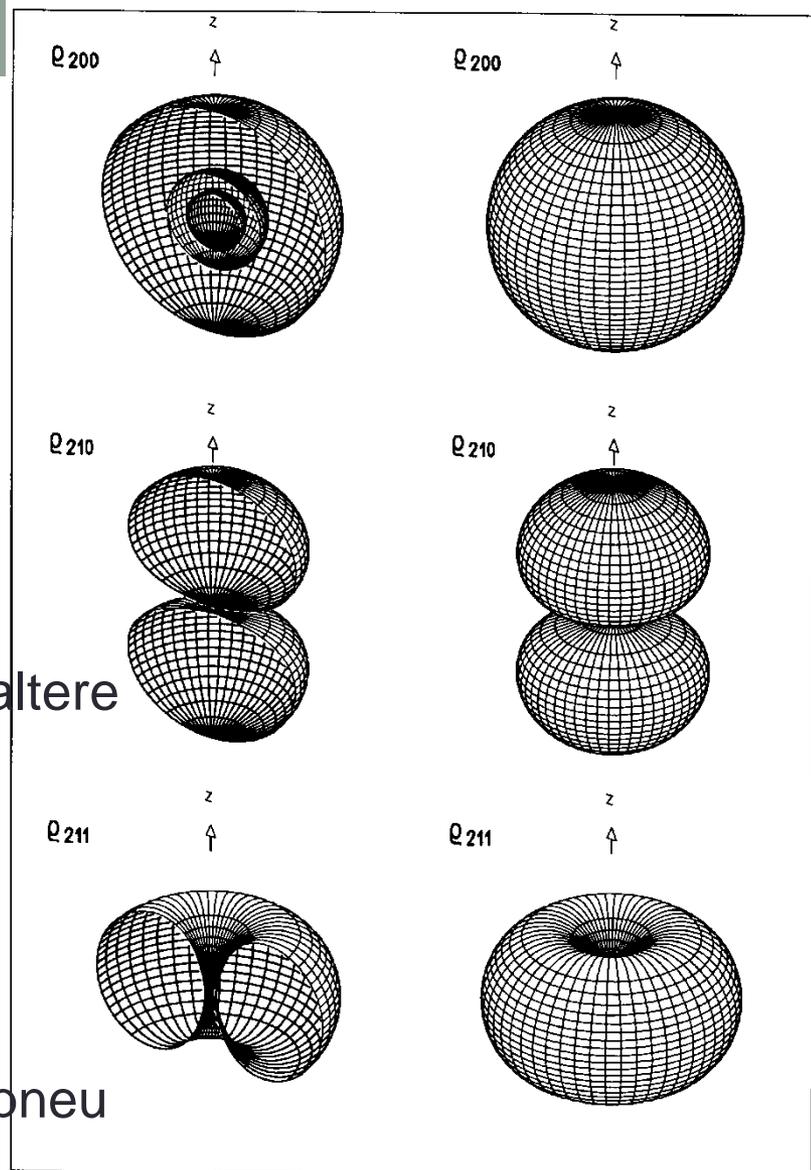


Fig. 12.18. Surfaces of constant probability density $\rho_{2lm} = 0.02$ in full x, y, z space (right) and in the half-space $x > 0$ (left).

Fig. 12.17. Left: Spatial probability density ρ_{2lm} for an electron in the hydrogen atom shown over a half-plane bounded by the z axis. Different scales in ρ_{2lm} are used in the three plots. Right: Contour lines $\rho_{2lm} = 0.02$ in the x, z plane. Numbers are in units of the Bohr radius.

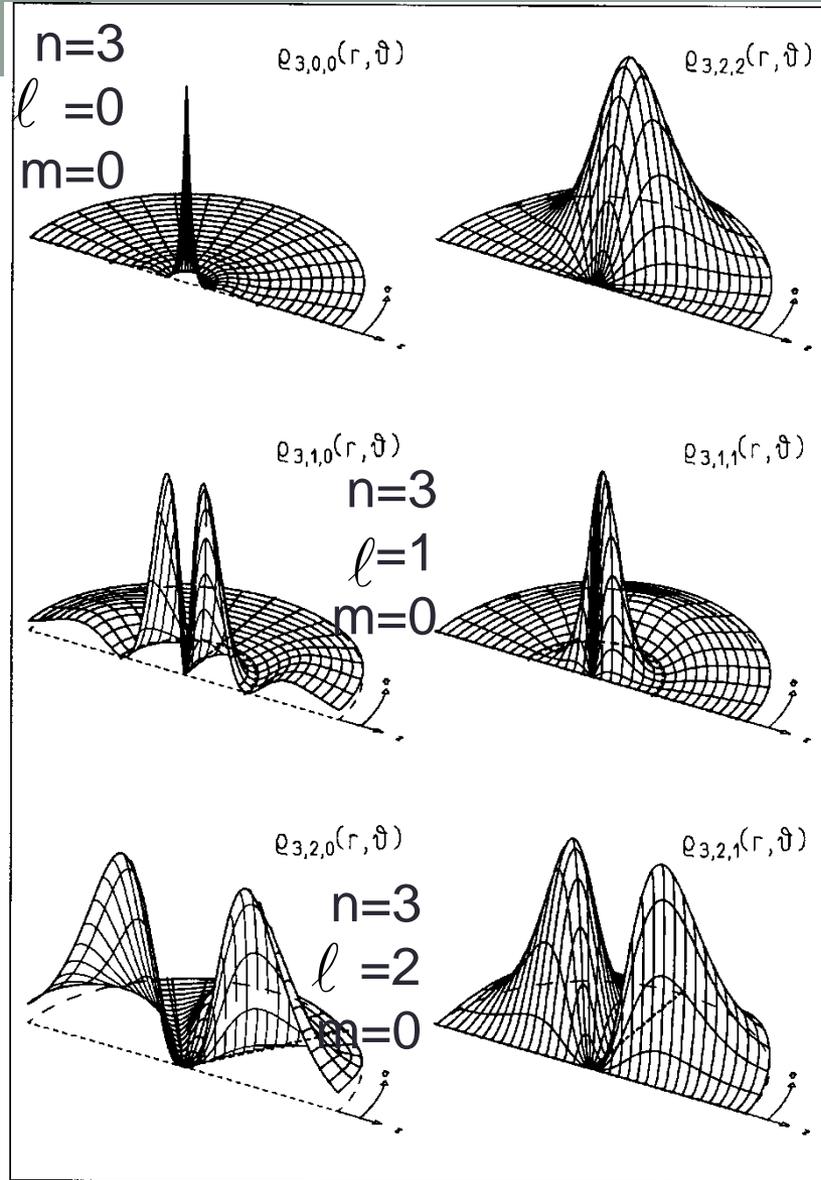


Fig. 12.19. Spatial probability density ρ_{3lm} for an electron in the hydrogen atom shown over a half-plane bounded by the z axis. Different scales in ρ_{3lm} are used.

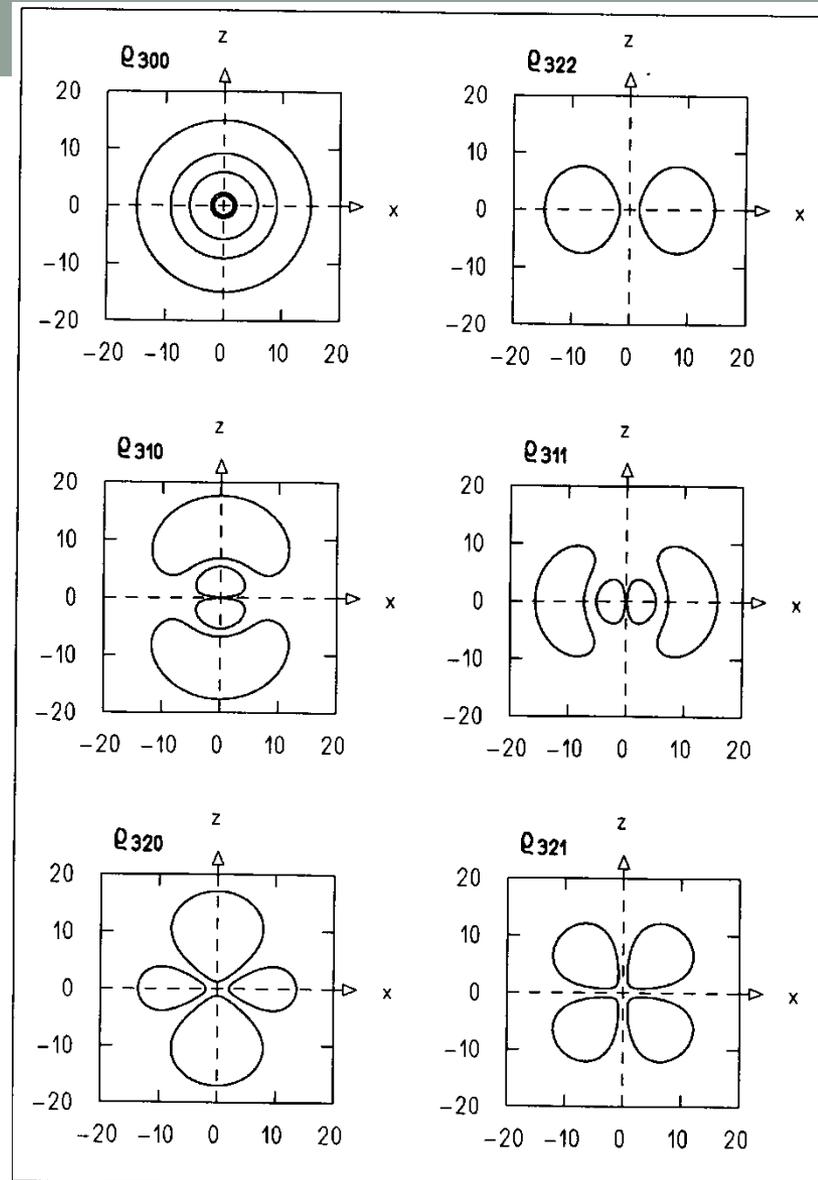
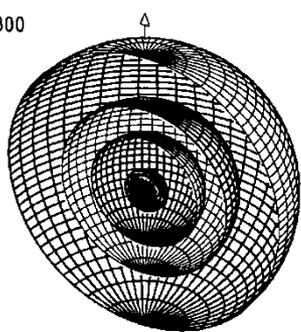
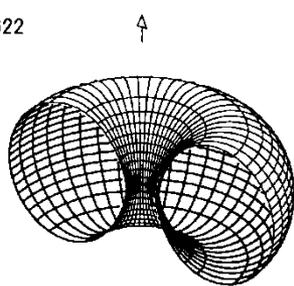


Fig. 12.20. Contour lines $\rho_{3lm} = 0.0002$ in the x, z plane. Numbers are in units of the Bohr radius.

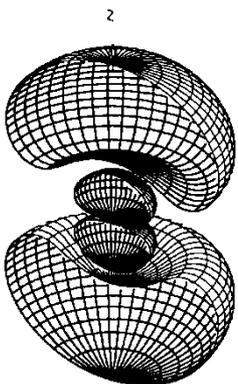
Q 300



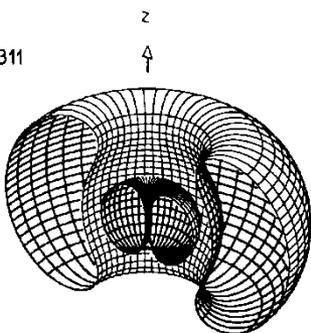
Q 322



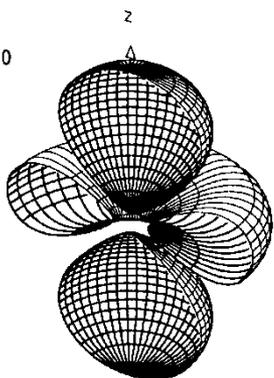
Q 310



Q 311



Q 320



Q 321

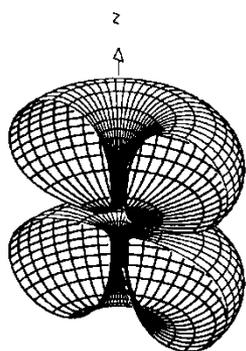
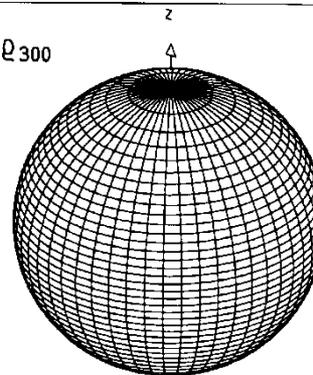
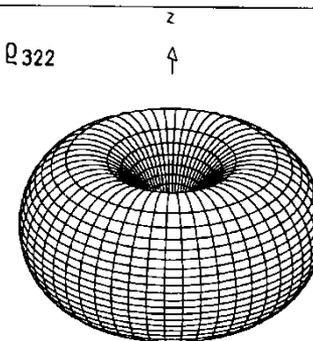


Fig. 12.21. Surfaces of constant probability density $\rho_{3tm} = 0.0002$ in the half-space $x > 0$.

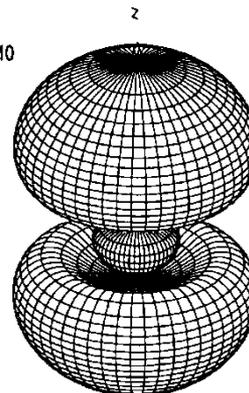
Q 300



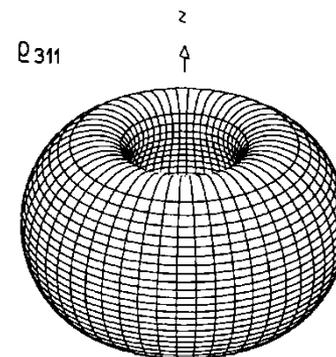
Q 322



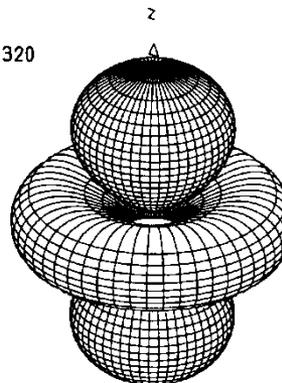
Q 310



Q 311



Q 320



Q 321

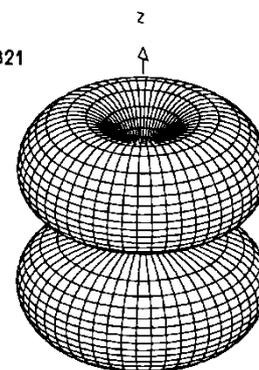


Fig. 12.22. Surfaces of constant probability density $\rho_{3tm} = 0.0002$ in full x, y, z space.

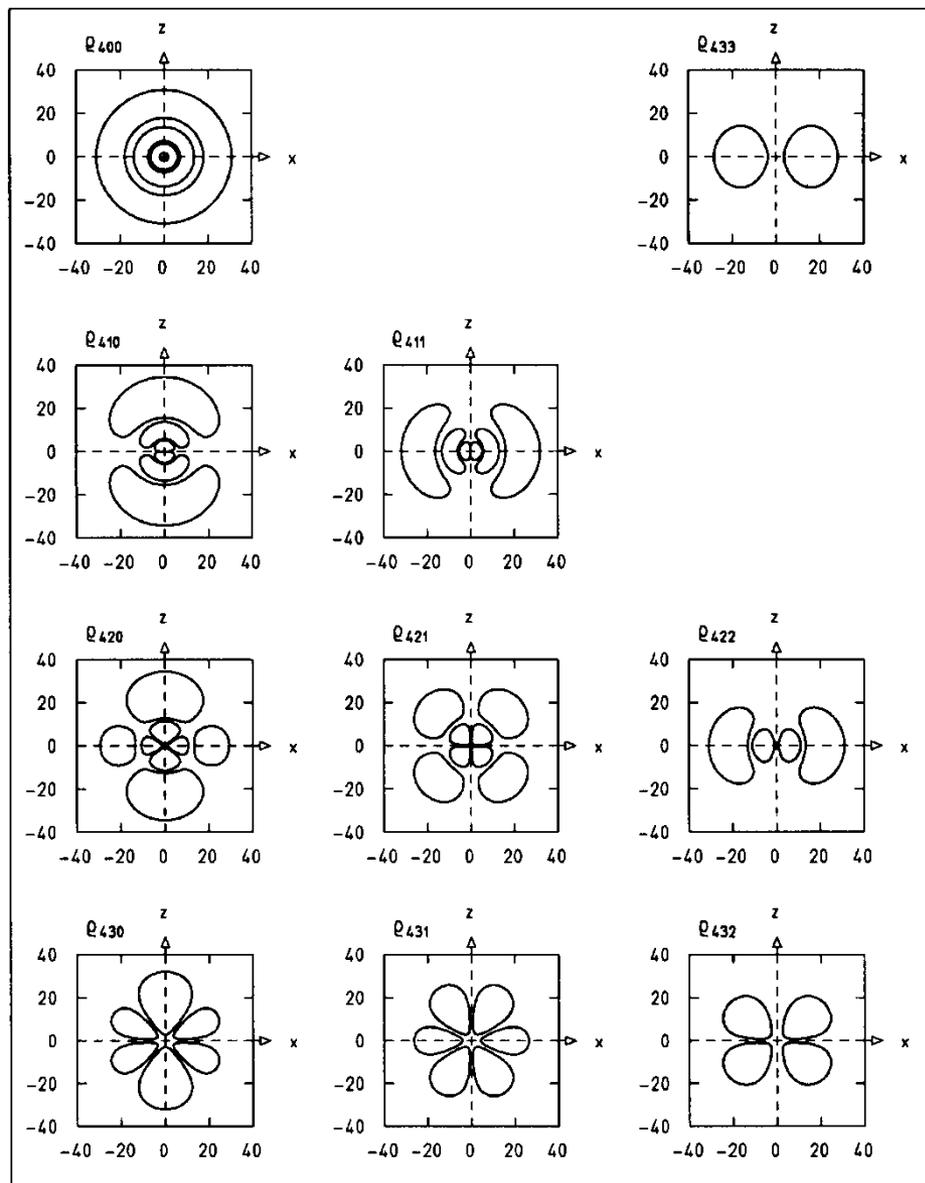


Fig. 12.23. Contour lines $\rho_{4\ell m} = 0.00002$ in the x, z plane. Numbers are in units of the Bohr radius.

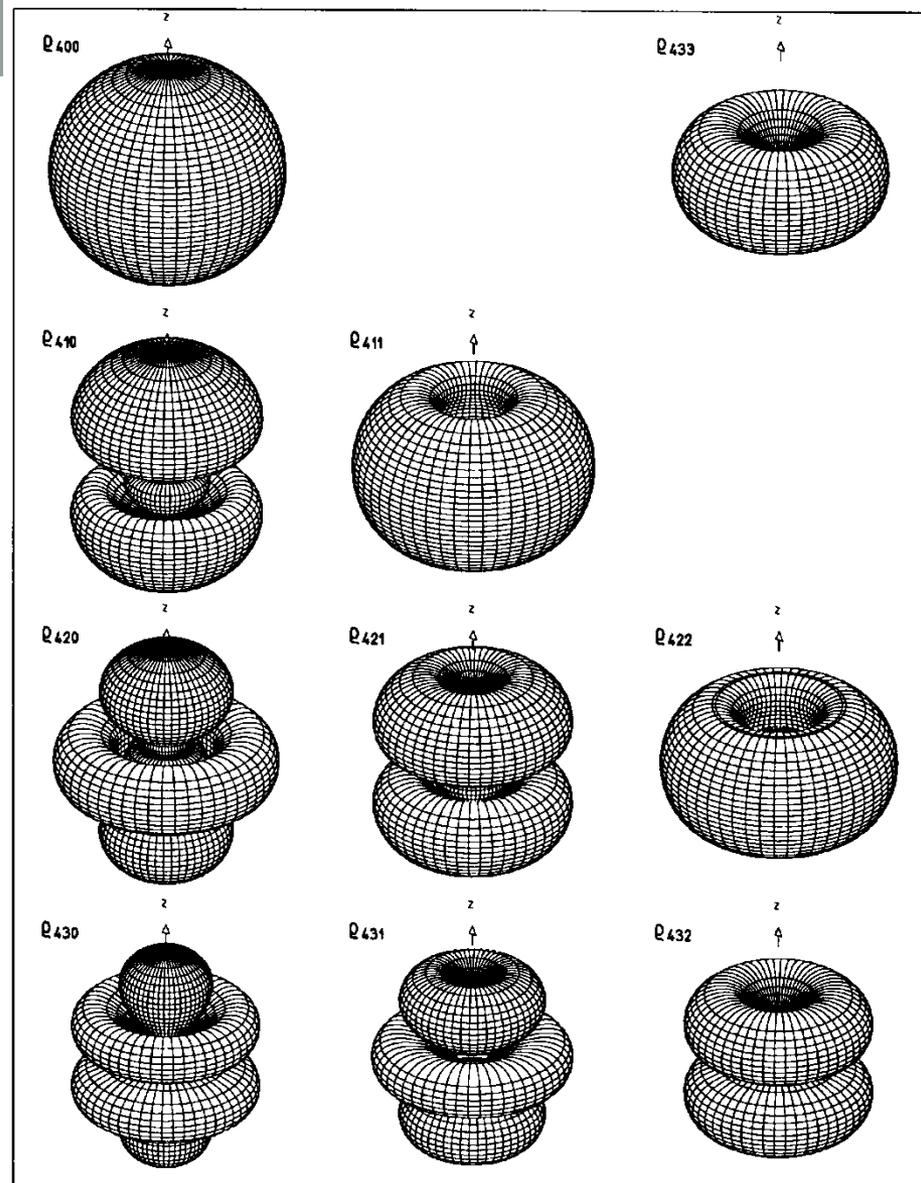


Fig. 12.24. Surfaces of constant probability density $\rho_{4\ell m} = 0.00002$ in x, y, z space.