

Física IV

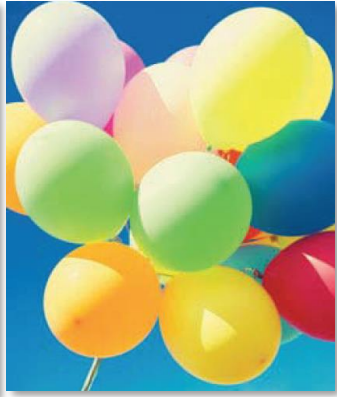
2020

Professor: Valdir Guimarães

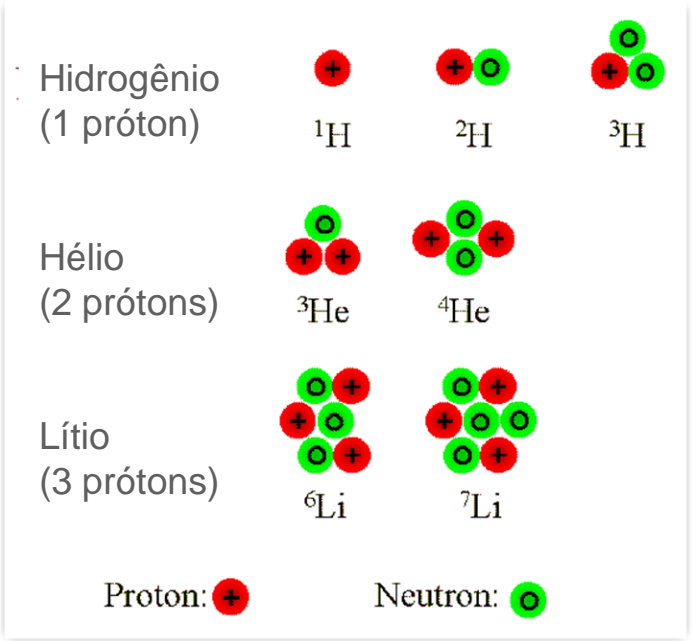
E-mail: valdir.guimaraes@usp.br

Aula-19: Atomo de hidrogênio

- ❑ O que faz o lítio e o hélio serem tão diferentes?
- ❑ O lítio é um metal que inflama espontaneamente em contato com a água.
- ❑ O hélio é um gás (inerte) que dificilmente participa de uma reação química.
- ❑ O elétron adicional faz o lítio se comportar de modo muito diferente do hélio, principalmente porque:



- (i) o terceiro elétron é fortemente repelido pelas forças elétricas dos outros dois elétrons;
- (ii) o terceiro elétron e o núcleo maior tornam o átomo do lítio mais pesado que o átomo do hélio;
- (iii) existe um limite no número de elétrons que podem ocupar um determinado estado quântico;
- (iv) o núcleo do lítio possui mais cargas positivas que o núcleo do hélio.



O que vamos aprender

- ❑ 41.1 Como estender os cálculos da mecânica quântica para problemas tridimensionais.
- ❑ 41.2 Como resolver a equação de Schrödinger para uma partícula capturada em uma caixa cúbica.
- ❑ 41.3 Como descrever os estados de um átomo de hidrogênio em termos de números quânticos.
- ❑ 41.4 Efeito Zeeman: de que forma os campos magnéticos afetam o movimento orbital dos elétrons.
- ❑ 41.5 Como sabemos que os elétrons são dotados de momento angular intrínseco.
- ❑ 41.6 A maneira de analisar a estrutura de átomos com muitos elétrons.

Equação de Schrodinger

□ Equação de Schrodinger

A equação de Schrodinger é baseada na ideia de conservação de energia

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + U(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

Podemos separar a dependência temporal e espacial:

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad E = \hbar\omega \rightarrow \omega = \frac{E}{\hbar}$$

dependência
espacial

dependência
temporal

Onda estacionária: Estado de energia definida

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + U(x) \Psi(x) = E \Psi(x)$$



Erwin Schrodinger
(1887-1961)



Nobel 1933

Partícula livre

$$\text{Partícula livre: } U(x) = 0$$

Eq. de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x) = -k^2 \Psi(x)$$

$$\text{Solução: } \Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

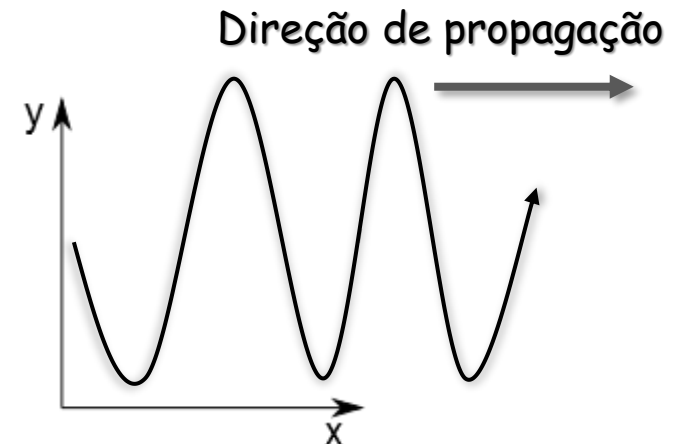
$$\text{ou } \Psi(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}$$

Superposição de duas funções de onda

Partículas viajando apenas numa direção de x positivo: B=0

$$\Psi(x) = Ae^{+ikx}$$

$$\text{com: } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$



Caixa de Potencial

Potencial caixa (3 dimensões):

$$V(x, y, z) = 0 \quad 0 \leq x \leq a, \quad 0 \leq y \leq a, \quad 0 \leq z \leq a$$
$$= \infty \quad x < 0, \quad x > a, \quad y < 0, \quad y > a, \quad z < 0, \quad z > a$$

A partícula é confinada numa caixa.

A eq. de Schrodinger é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi(x, y, z)$$

Cuja solução é dada como produto das soluções para cada variável



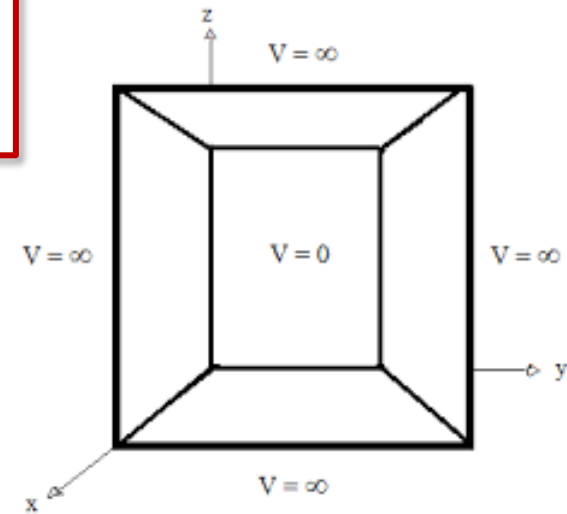
$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_X X(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_Y Y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = E_Z Z(z)$$

$$E_X + E_Y + E_Z = E$$



Solução para uma dimensão $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$

Solução para 3 dimensões (cartesiana)

$$X_{n_X}(x) = C_X \operatorname{sen} \frac{n_X \pi x}{L} \quad (n_X = 1, 2, 3, \dots)$$

$$Y_{n_Y}(y) = C_Y \operatorname{sen} \frac{n_Y \pi y}{L} \quad (n_Y = 1, 2, 3, \dots)$$

$$Z_{n_Z}(z) = C_Z \operatorname{sen} \frac{n_Z \pi z}{L} \quad (n_Z = 1, 2, 3, \dots)$$

Quantização da energia:

$$E_X = \frac{n_X^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n_X = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E_Y = \frac{n_Y^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n_Y = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E_Z = \frac{n_Z^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n_Z = 1, 2, 3, \dots)$$

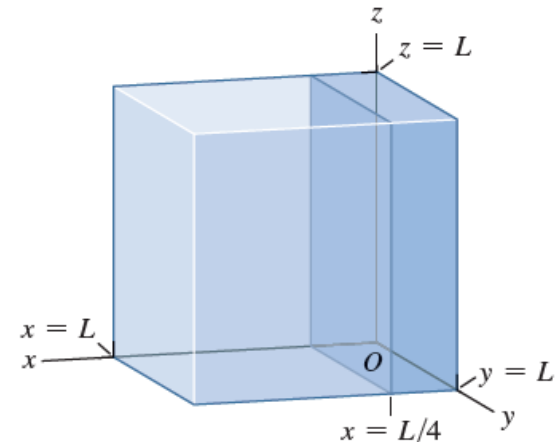
$$\psi_{n_X, n_Y, n_Z}(x, y, z) = C \operatorname{sen} \frac{n_X \pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{n_Y \pi y}{L} \operatorname{sen} \frac{n_Z \pi z}{L}$$

$$(n_X = 1, 2, 3, \dots; n_Y = 1, 2, 3, \dots; n_Z = 1, 2, 3, \dots)$$

Devemos determinar as normalizações C_x , C_y , C_z ou a constante C

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 dV = 1 \quad (\text{condição de normalização para um estado estacionário em três dimensões})$$

$$\begin{aligned} & \int |\psi_{n_X, n_Y, n_Z}(x, y, z)|^2 dV \\ &= |C|^2 \int_{x=0}^{x=L} \int_{y=0}^{y=L} \int_{z=0}^{z=L} \operatorname{sen}^2 \frac{n_X \pi x}{L} \operatorname{sen}^2 \frac{n_Y \pi y}{L} \operatorname{sen}^2 \frac{n_Z \pi z}{L} dx dy dz \\ &= |C|^2 \left(\int_{x=0}^{x=L} \operatorname{sen}^2 \frac{n_X \pi x}{L} dx \right) \left(\int_{y=0}^{y=L} \operatorname{sen}^2 \frac{n_Y \pi y}{L} dy \right) \\ & \quad \times \left(\int_{z=0}^{z=L} \operatorname{sen}^2 \frac{n_Z \pi z}{L} dz \right) \\ &= 1 \end{aligned}$$



$$C = (2/L)^{3/2}.$$

Energia é quantizada

$$E_{n_X, n_Y, n_Z} = \left(\frac{n_X^2}{L_X^2} + \frac{n_Y^2}{L_Y^2} + \frac{n_Z^2}{L_Z^2} \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \quad \begin{matrix} (n_X = 1, 2, 3, \dots; \\ n_Y = 1, 2, 3, \dots; \\ n_Z = 1, 2, 3, \dots) \end{matrix}$$

Podemos ter degenerescência:

Combinação de 3 números que fornecem a mesma energia

$$E(2,1,1) = E(1,2,1) = E(1,1,2)$$

$$E(3,2,1) = E(3,1,2) = E(2,1,3) = E(2,3,1) = E(1,2,3) = E(1,3,2)$$

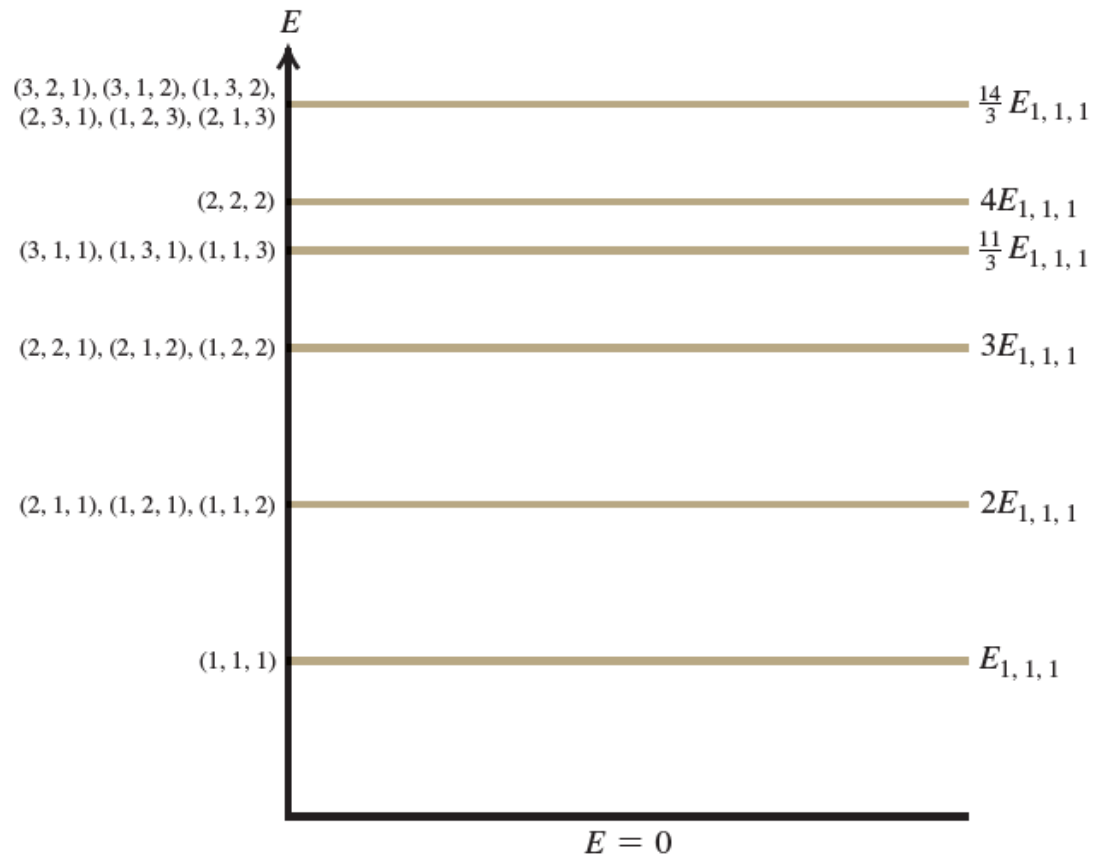
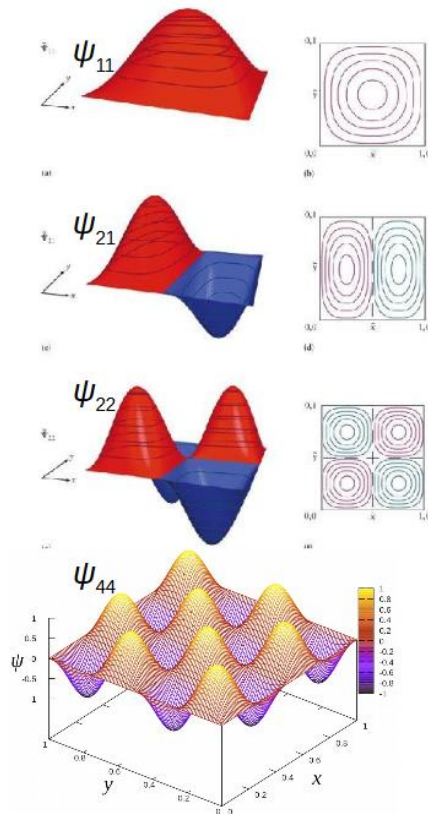
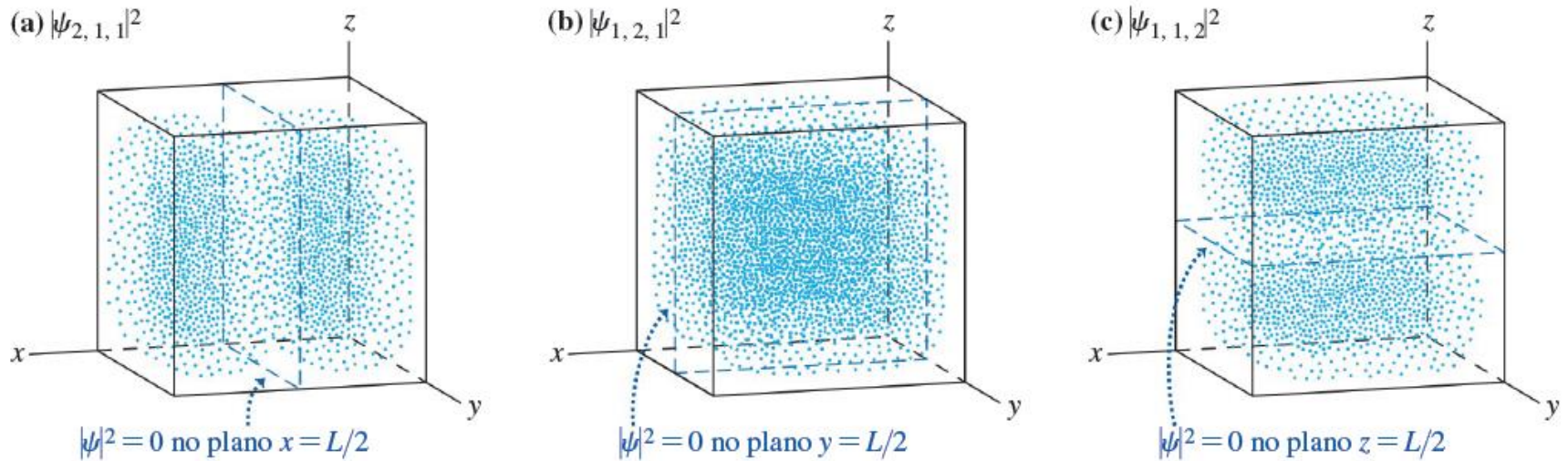


Figura 41.2 Função de distribuição de probabilidade $|\psi_{n_X, n_Y, n_Z}(x, y, z)|^2$ para (n_X, n_Y, n_Z) igual a (a) (2, 1, 1), (b) (1, 2, 1) e (c) (1, 1, 2). O valor de $|\psi|^2$ é proporcional à densidade dos pontos. Como a função de onda é zero nas paredes da caixa e em um plano médio da caixa, então $|\psi|^2 = 0$ nesses locais.



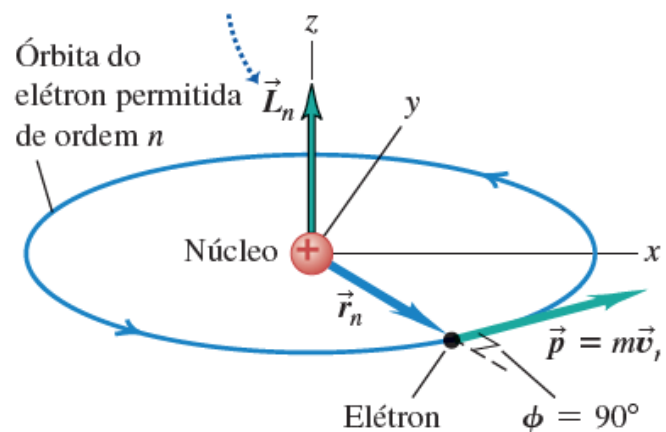
Atomo de hidrogênio



Átomo de hidrogênio

No modelo de Bohr, os elétrons descrevem órbitas circulares como partículas que obedeciam à mecânica newtoniana, porém com valores quantizados para o momento angular.

Esse modelo forneceu os níveis de energia corretos do átomo de hidrogênio, medidos pelo espectro,



$$\vec{L} = \vec{r} \cdot m\vec{v}$$



$$L_n = mv_n r_n = n\hbar$$

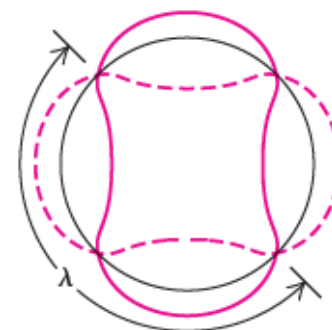
$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n^2} = F_c = \frac{mv_n^2}{r_n}$$



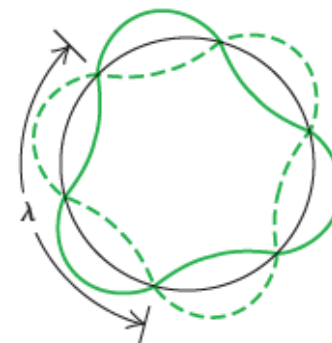
$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2$$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = -\frac{E_0}{n^2}$$

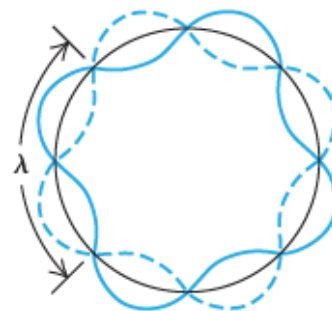
$E_0 = -13.6 \text{ eV}$ (para $n = 1$)
estado fundamental



$n = 2$



$n = 3$



$n = 4$

Problemas:

- ❑ O modelo de Bohr mistura conceitos clássicos com conceitos novos e aparentemente contraditórios;
- ❑ não proporciona nenhuma explicação sobre a questão da emissão e de absorção de fótons;
- ❑ não pode ser generalizado para átomos com muitos elétrons
- ❑ fornece uma previsão errada para as propriedades magnéticas do átomo de hidrogênio.
- ❑ Sua visão de que o elétron é uma partícula localizada em um ponto não é compatível com a visão que desenvolvemos nas ultimas aulas.

Para ir além do modelo de Bohr, vamos aplicar a equação de Schrödinger para encontrar as funções de onda para estados estacionários (estados de energia definida) do átomo de hidrogênio.

Poço de potencial Coulombiano

Poço de potencial Coulombiano:

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

A função de energia potencial é esfericamente simétrica: ela depende apenas da distância

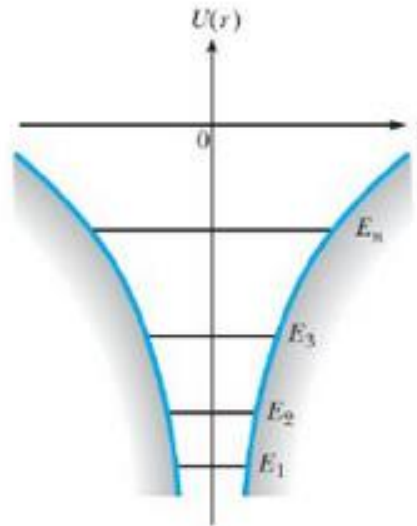
Esse potencial é um potencial central (depende apenas de r) e devemos usar coordenadas esféricas.

Temos então que resolver a equação de Schrodinger em coordenadas esféricas.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

Note que aqui a massa μ é a massa reduzida para o sistema próton-eletron

$$\mu = M_n m / (M_n + m)$$



estados não ligados
ou estados no
contínuo.

estados ligados



<https://www.youtube.com/watch?v=TX89BHAukFE>

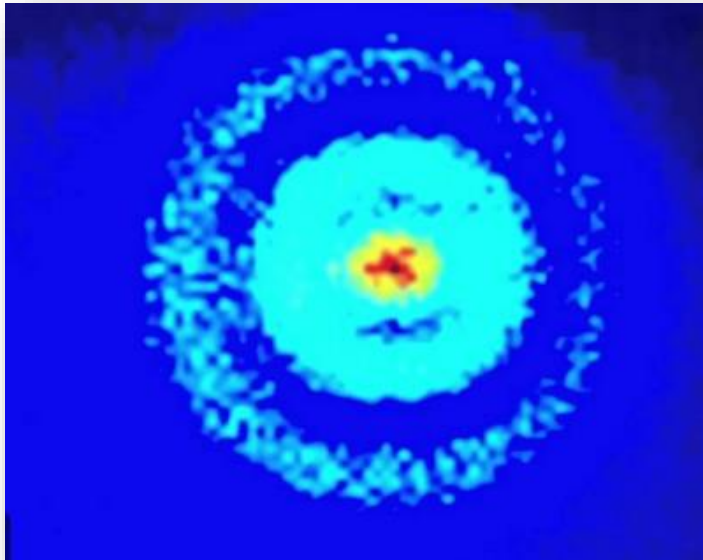


Foto de um átomo de hidrogênio

Precisamos achar solução da parte real para potencial centrais

Potencial centrais

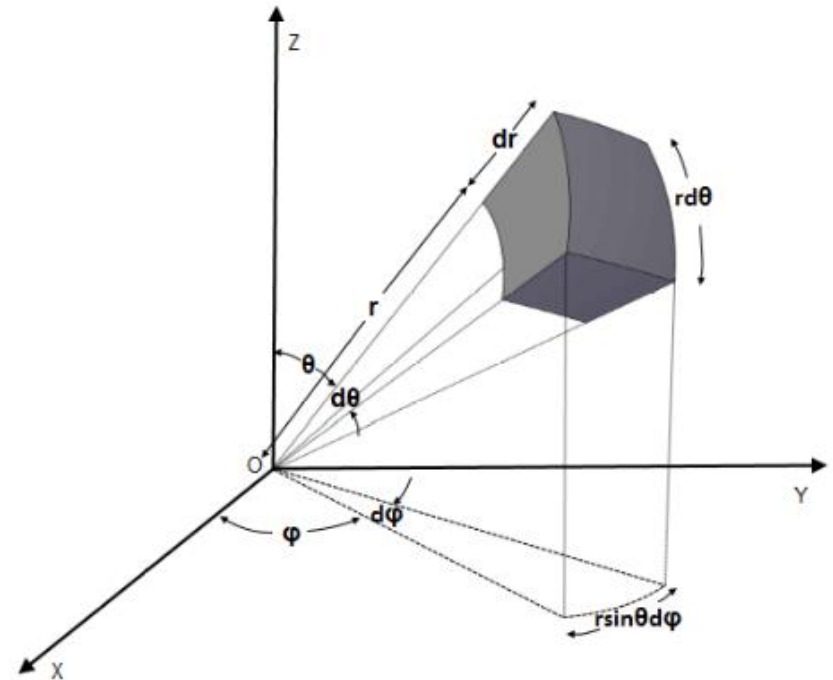
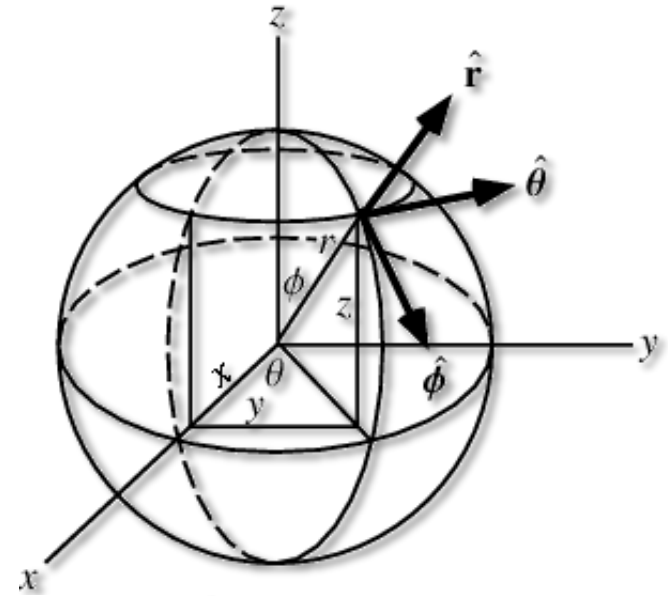
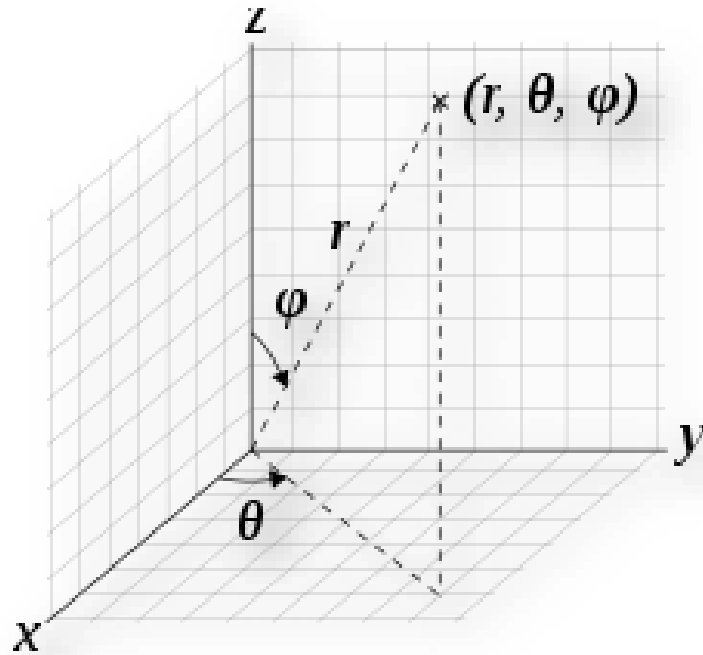
Potencial partícula livre  $V(r) = 0$

Potencial poço esférico:  $V(r) = 0 \quad r < a$
 $= \infty \quad r > a$

Potencial oscilador harmônico:  $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$

Potencial Coulombiano:  $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$

Coordenadas esféricas



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

Em coordenadas cartesianas podemos escrever a eq. de Schrodinger como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

ou ainda como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

em que ∇^2 é o operador *laplaciano*.

Considerando o laplaciano em coordenadas esféricas:

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

Ficamos com a equação de Schrodinger em coordenadas esféricas:

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

Como resolver a equação:

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

Podemos considerar como na caixa quadrada que a solução em cada coordenada é independente

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Podemos primeiramente separar apenas a parte radial da parte angular

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

Harmônicos esféricos

Substituindo essa separação na equação de Schrodinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + V(r) = E - \frac{1}{2m} \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi)$$

com

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Equação com as variáveis separadas

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + V(r) = E - \frac{1}{2m} \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi)$$

com

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

A única forma de termos uma igualdade como acima, com variáveis diferentes, é que ambas sejam iguais a uma constante.

Podemos então obter duas equações separadas, onde α é uma constante.

Parte radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + V(r) = E - \frac{1}{2m} \alpha$$

Parte angular:

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \alpha Y(\theta, \phi)$$

Parte angular:

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \alpha Y(\theta, \phi)$$

Parte angular com $\alpha \rightarrow \alpha/\hbar^2$.

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \alpha Y(\theta, \phi)$$

Podemos usar novamente a ideia de separação de variáveis

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



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = A \Phi(\phi), \\ \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{A}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = -\alpha \Theta(\theta) \end{array} \right.$$

Solução para Φ

$$\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi(\phi) = A\Phi(\phi) \quad \Rightarrow \quad \Phi(\phi) = \text{Const.}e^{\pm\sqrt{A}\phi}$$

É interessante notar que a solução é periódica: $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$

Isso implica que: $e^{\pm 2\pi\sqrt{A}} = 1$ com $\sqrt{A} = im$ $\Rightarrow A = -m^2$

A deve ser um número inteiro não positivo.

Podemos aplicar o operador L_z na solução: $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} = L_z \quad \Rightarrow \quad L_z\Phi = \underbrace{\pm\hbar\sqrt{A}}_{\pm\hbar m}\Phi$

Isso implica que o terceiro componente (projeção no eixo z) do momento angular é quantizado e múltiplo de \hbar

É claro que o eixo z pode ser arbitrariamente definido e isso significa que uma das projeções do momento angular é múltiplo de \hbar .

Vamos chamar essa componente de m_l

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell.$$

Solução para Φ devidamente normalizada

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}$$

Solução para Θ

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{A}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = -\alpha \Theta(\theta)$$

Com $A = -m^2$

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = -\alpha \Theta(\theta)$$

Fazendo $\alpha = \ell(\ell + 1)$ as soluções são dadas pelos polinômios associados de Legendre

$$\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) = \left[\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - m_\ell)!}{(\ell + m_\ell)!} \right]^{1/2} P_\ell^{m_\ell}(\theta)$$

Onde temos as condições: $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ $|m_\ell| = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$.

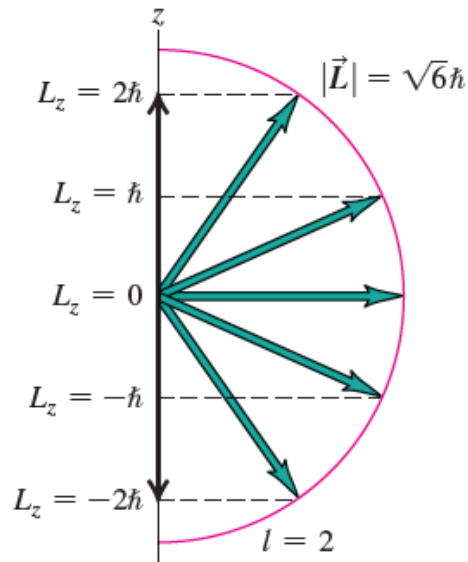
Isso implica que o momento angular a e projeção z do momento angular são quantizados

m_l é o número quântico magnético
 l é o número quântico orbital

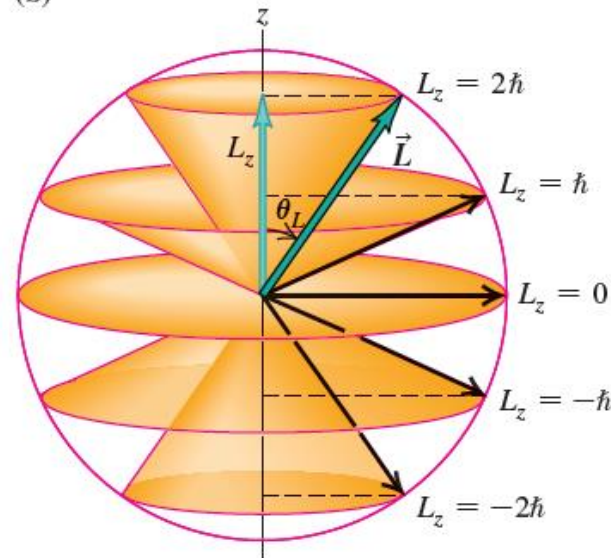
$$L_z = m_l \hbar \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

Como esses números só podem assumir valores inteiros, essas grandezas são quantizadas

(a)



(b)



$$\langle l^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1)$$

Valor esperado para o momento angular ao quadrado

Quando $l = 2$,

$$L = \sqrt{2(2+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar = 2,45 \hbar$$

$$L_z = 2 \hbar$$

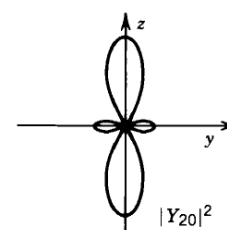
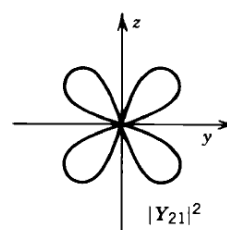
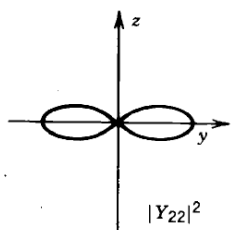
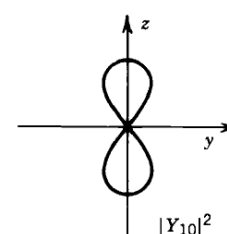
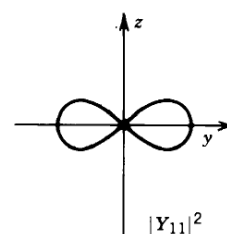
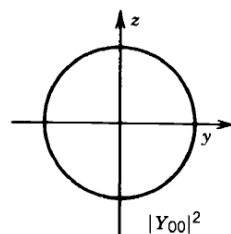
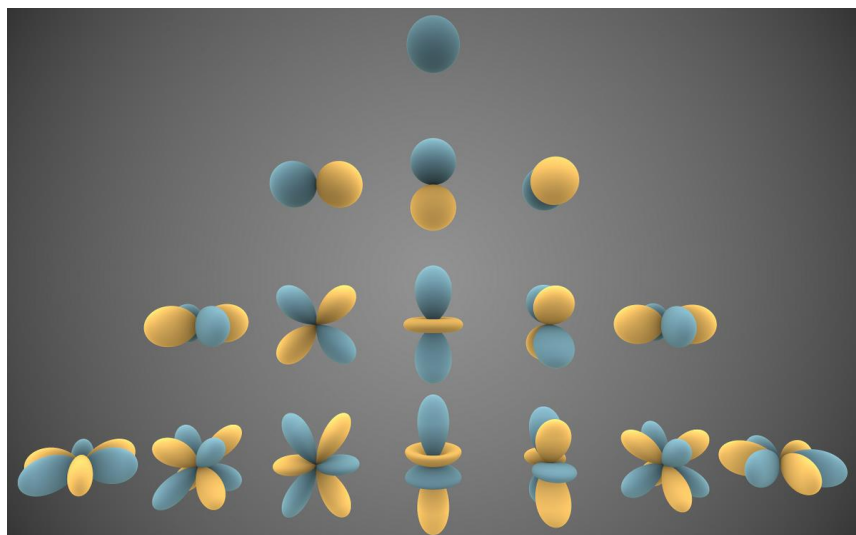
No entanto, para nós o interessante é a combinação das soluções de Θ e Φ que são os harmônicos esféricos:


$$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\phi) \quad \Rightarrow \quad Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi)$$

ℓ	m_ℓ	$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
1	± 1	$\mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Representações visuais dos primeiros harmônicos esféricos. Partes em azul e amarelo representam, respectivamente, as regiões nas quais a função é positiva e negativa.





Estados com diferentes valores do número quântico l geralmente são designados por letras, de acordo com o seguinte esquema:

$l = 0$: estados s

$l = 1$: estados p

$l = 2$: estados d

$l = 3$: estados f

$l = 4$: estados g

$l = 5$: estados h

Figura 41.9 Funções de distribuição de probabilidade tridimensional $|\psi|^2$ para as funções de onda esfericamente simétricas $1s$, $2s$ e $3s$ do átomo de hidrogênio.

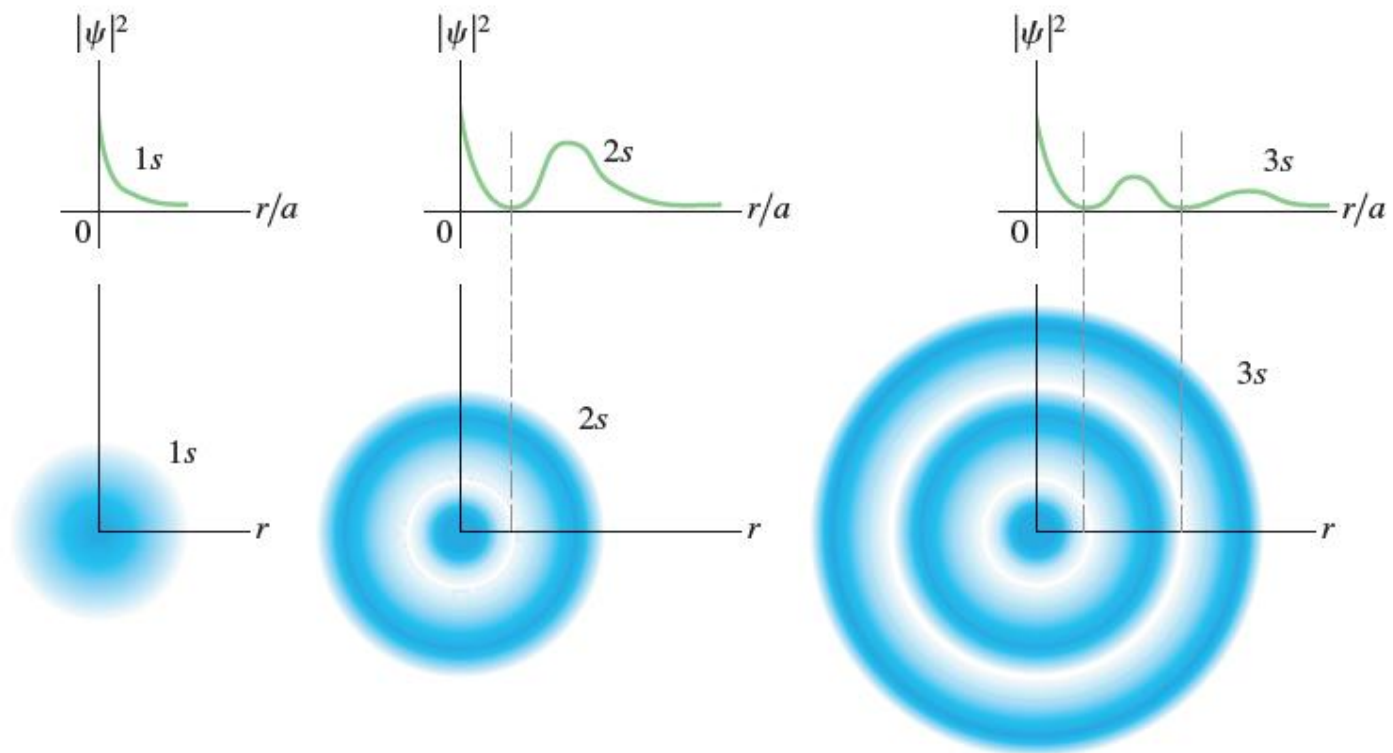
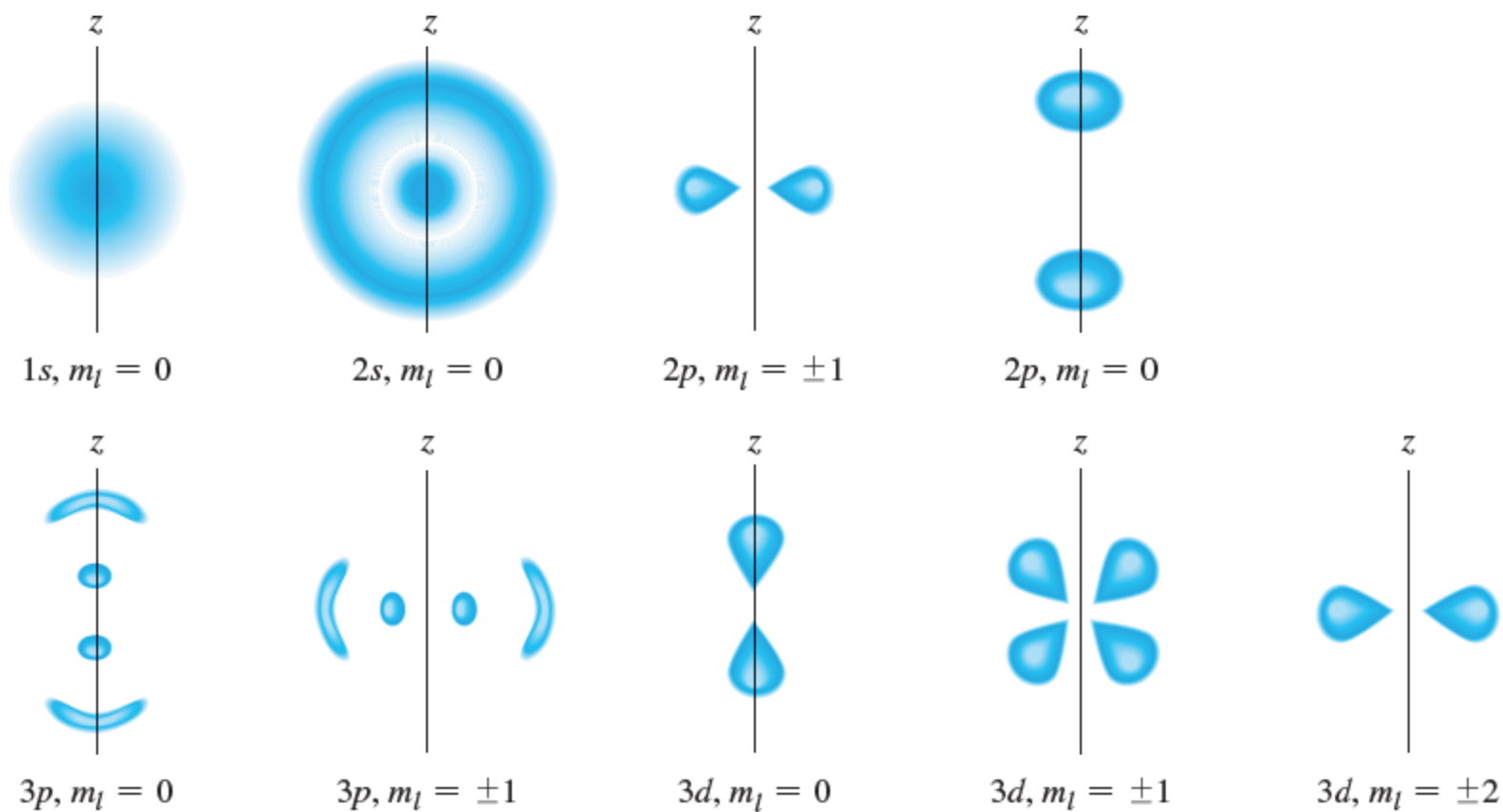


Figura 41.10 Seções transversais das distribuições de probabilidades tridimensionais de alguns estados quânticos do átomo de hidrogênio. Os desenhos não foram feitos na mesma escala. A linha vertical escura representa o eixo z ; imagine uma rotação da figura em torno desse eixo para visualizar a representação tridimensional de $|\psi|^2$. Por exemplo, a distribuição de probabilidade do estado $2p$, $m_l = \pm 1$, lembra vagamente uma rosquinha.



Precisamos achar solução da parte real para potencial centrais

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR(r)}{dr} + V(r) = E - \frac{\hbar^2}{2m} \ell(\ell + 1)$$

Potencial centrais

Potencial partícula livre  $V(r) = 0$

Potencial poço esférico:  $V(r) = 0 \quad r < a$
 $= \infty \quad r > a$

Potencial oscilador harmônico:  $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$

Potencial Coulombiano:  $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$

Equação de Schrodinger sendo que $V(r)$ é um potencial central

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

Solução radial e angular $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$

Parte radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + V(r) = E - \frac{1}{2m} \alpha$$

Parte angular:

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \alpha Y(\theta, \phi)$$

Se $\alpha = \ell(\ell + 1)$ Solução angular são os Harmônicos esféricos

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$Y_{\ell, -m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{\ell m}^*(\theta, \phi)$$

Polinômios de Legendre

Vamos agora trabalhar a parte radial com $\alpha = \ell(\ell + 1)$

Parte radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + V(r) = E - \frac{1}{2m} \alpha$$

Com $\alpha = \ell(\ell + 1)$ e $m = \mu$

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

Potencial partícula livre $V(r) = 0$

Potencial poço esférico infinito: $V(r) = 0$ $r < a$
 $= \infty$ $r > a$

Potencial oscilador harmônico: $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$

Potencial Coulombiano: $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$

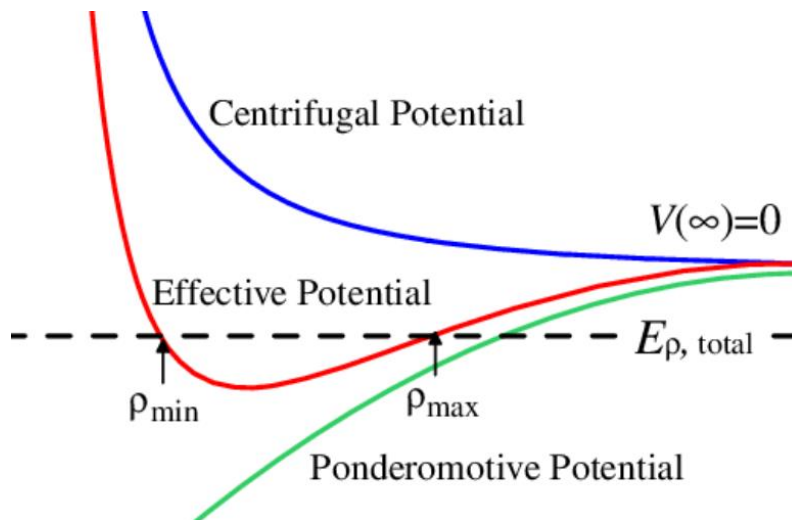
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R(r) = ER(r)$$

com $\left\{ \begin{array}{l} V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \\ \chi(r) = rR(r). \end{array} \right. \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + V_{eff}(r)\chi(r) = E\chi(r)$

$$\hat{L}^2 = \langle \ell^2 \rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1)$$

Potencial efetivo tem uma componente de momento angular (potencial centrífugo) $\frac{\vec{L}^2}{2mr^2}$
 mantém as partículas longe da origem

Solução radial $R(r) \rightarrow \chi(r) = rR(r)$ deve ser regular e na origem $\chi(r)|_{r \rightarrow 0} = 0$



Potencial esférico infinito

$$V(r) = 0 \quad r < a$$
$$= \infty \quad r > a$$

potencial é infinito e as partículas estão confinadas

Para $r > a$ a solução da parte real é $R(r) = 0$

Para $r < a$ $V = 0$ e

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

a solução da parte radial são equações de Bessel esféricas

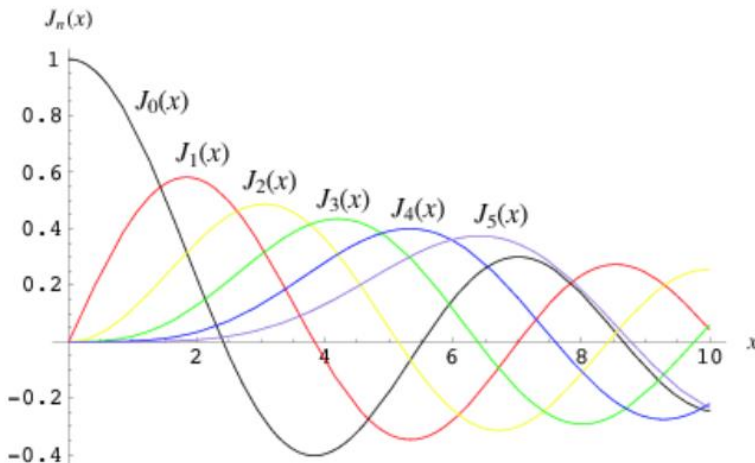
$$j_\ell(kr) = \left(-\frac{r}{k} \right)^\ell \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^\ell j_0(kr)$$



$$j_0(kr) = \frac{\sin kr}{kr}$$

$$j_1(kr) = \frac{\sin kr}{(kr)^2} - \frac{\cos kr}{kr}$$

$$j_2(kr) = \frac{3 \sin kr}{(kr)^3} - \frac{3 \cos kr}{(kr)^2} - \frac{\sin kr}{kr}$$



Solução geral é a combinação:

parte radial (função de Bessel) e parte angular (Harmonicos esféricos)

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$



$$\psi(r, \theta, \phi) = j_\ell(kr) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$$

A quantização da energia é determinada pelos zeros das funções de Bessel esféricas.

Ou seja, $j_\ell(kr)$ deve ser zero para $r=a$



$$j_\ell(ka) = 0$$

De tabelas dessas funções podemos obter por exemplo para:

$$\ell = 0 \quad j_0(x) = 0 \text{ at } x = 3.14, 6.28, 9.42, 12.57,$$

$$\ell = 1 \quad j_1(x) = 0 \text{ at } x = 4.49, 7.73, 10.90, 14.07.$$

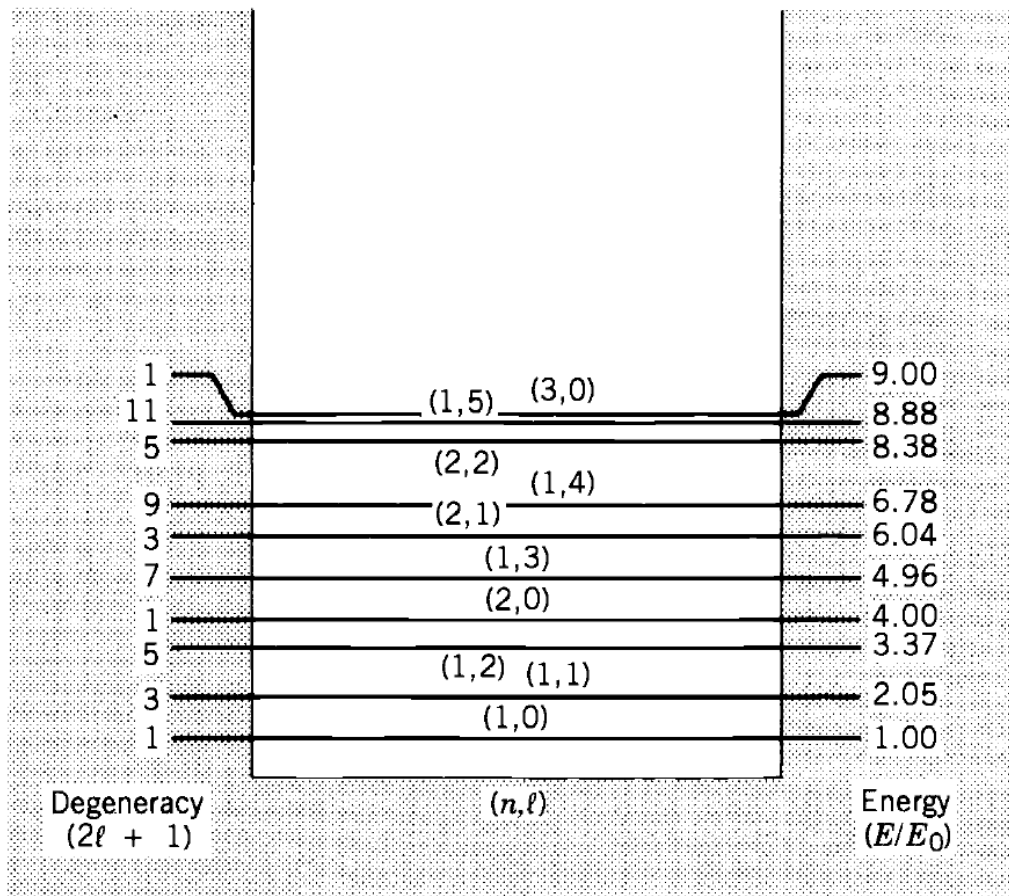
Assim, para um dado valor de a podemos obter os valores de k e a energia $E = \hbar^2 k^2 / 2m$.

As energias dependem dos valores de l e não de m . Então teremos degenerescência em m .

Para $\ell = 2$ temos 5 degenerescência

$$j_2(kr)Y_{22}(\theta, \phi), j_2(kr)Y_{21}(\theta, \phi), j_2(kr)Y_{20}(\theta, \phi), j_2(kr)Y_{2-1}(\theta, \phi), \text{ and } j_2(kr)Y_{2-2}(\theta, \phi)$$

Degenerescência $2\ell + 1$



Potencial Oscilador harmonico esférico infinito

$$V(r) = \frac{1}{2}kr^2.$$

Solução da parte real $R(r)$ são funções hipergeométricas confluentes que dependem do grau do polinômio n e do momento angular l .

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

Essas funções são combinações de funções que oscilam na região permitida e amortecem exponencialmente na região proibida.

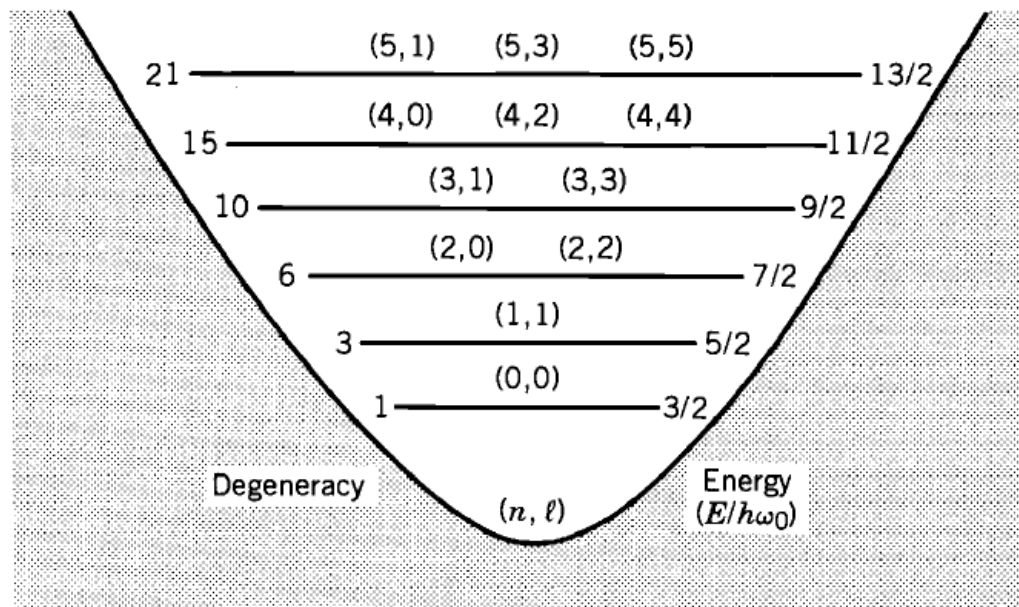
n	ℓ	E_n	$R(r)$
0	0	$\frac{3}{2}\hbar\omega_0$	$(2\alpha^{3/2}/\pi^{1/4}) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
1	1	$\frac{5}{2}\hbar\omega_0$	$(2\alpha^{3/2}\sqrt{2}/\sqrt{3}\pi^{1/4})(\alpha r) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
2	0	$\frac{7}{2}\hbar\omega_0$	$(2\alpha^{3/2}\sqrt{2}/\sqrt{3}\pi^{1/4})(\frac{3}{2} - \alpha^2 r^2) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
2	2	$\frac{7}{2}\hbar\omega_0$	$(4\alpha^{3/2}/\sqrt{15}\pi^{1/4})(\alpha^2 r^2) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
3	1	$\frac{9}{2}\hbar\omega_0$	$(4\alpha^{3/2}/\sqrt{15}\pi^{1/4})(\frac{5}{2}\alpha r - \alpha^3 r^3) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
3	3	$\frac{9}{2}\hbar\omega_0$	$(4\alpha^{3/2}\sqrt{2}/\sqrt{105}\pi^{1/4})(\alpha^3 r^3) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
4	0	$\frac{11}{2}\hbar\omega_0$	$(4\alpha^{3/2}\sqrt{2}/\sqrt{15}\pi^{1/4})(\frac{15}{8} - \frac{5}{2}\alpha^2 r^2 + \frac{1}{2}\alpha^4 r^4) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
4	2	$\frac{11}{2}\hbar\omega_0$	$(4\alpha^{3/2}\sqrt{2}/\sqrt{105}\pi^{1/4})(\frac{7}{2}\alpha^2 r^2 - \alpha^4 r^4) e^{-\alpha^2 r^2/2}$
4	4	$\frac{11}{2}\hbar\omega_0$	$(8\alpha^{3/2}/3\sqrt{105}\pi^{1/4})\alpha^4 r^4 e^{-\alpha^2 r^2/2}$

A quantização da energia é dada por: $E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{3}{2}\right)$ $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

A energia não depende de ℓ mas nem todos os valores de ℓ são permitidos.

Para $n=4$ $\ell = 0, 2$ ou 4 no máximo $\ell = n$

Para $n=5$ $\ell = 1, 3$ ou 5



Aula de Feynman sobre átomo de hidrogenio

Schrodinger's Eqn for H-atom - Non-relativistic, neglect magnetic effects: forget spin.

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{r} \psi \right] = E \psi$$

MATH $\nabla^2 \psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi$

Polar $x = r \sin \theta \cos \phi$
 $y = r \sin \theta \sin \phi$
 $z = r \cos \theta$



Hence!!

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

Case 1. Suppose ψ does not depend on angles θ, ϕ . (orbital & momentum, $l=0$, called s-state)
 take care E is Negative.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi$$

Substitute:

$$f = r\psi ;$$

$$r = \frac{\hbar^2}{me^2} \rho$$

$$\frac{\hbar^2}{me^2} = \text{Bohr Radius } 0.528 \text{ \AA}$$

$$E = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2} \right) \epsilon$$

$$\frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \text{ Rydberg.}$$

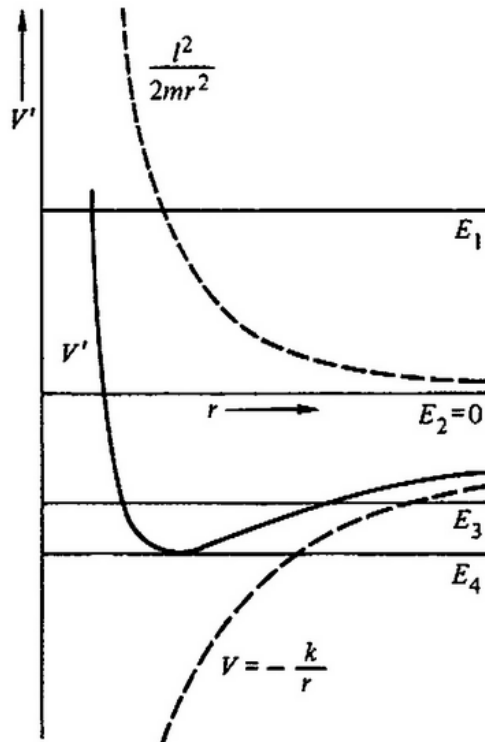
$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} = \left(\epsilon - \frac{2}{\rho} \right) f$$

Potencial Coulombiano: Átomo de Hidrogênio
(Átomo de um elétron)

$$V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r.$$

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

Potencial efetivo:



Fazendo as mudanças de variáveis:

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

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

raio de Bohr

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

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

A solução deve tender a 0 no infinito (solução finita) e deve ter outros zeros.

Solução: $R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{nl}(\rho)$

Polinômios de Laguerre
Associados de grau $(n, -l)$

Com $\rho = \frac{r}{a}$

$$a = r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2\mu}$$

raio de Bohr

- ❑ Note que existem várias soluções para função de onda.
- ❑ Uma para cada valor de n . Isso gera a quantização da energia

n Número quântico principal (dá a quantização da energia)

l Número quântico de momento angular

Funções de onda radiais em função de r n l

n	1	2	3	4	5	...
camada	K	L	M	N	O	...

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{20} = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{32} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{30} = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

Função de distribuição de probabilidade radial

Função de distribuição de probabilidade radial

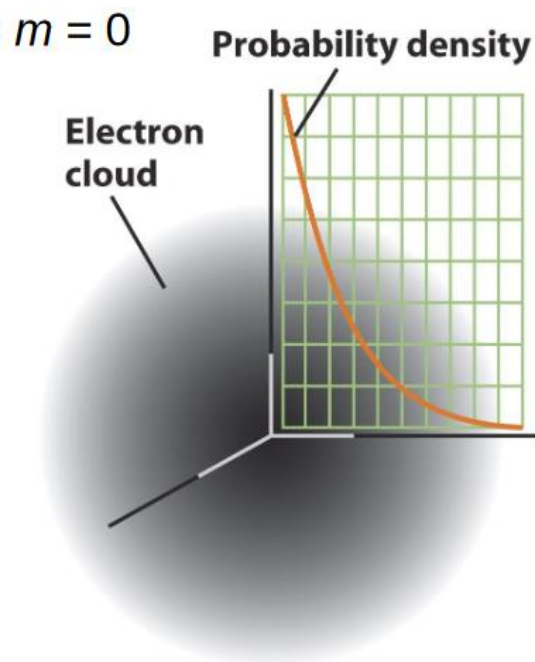
Função de distribuição de probabilidade

Probabilidade de que o elétron esteja entre r e $r + dr$

$$P(r) dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$$

Função de onda

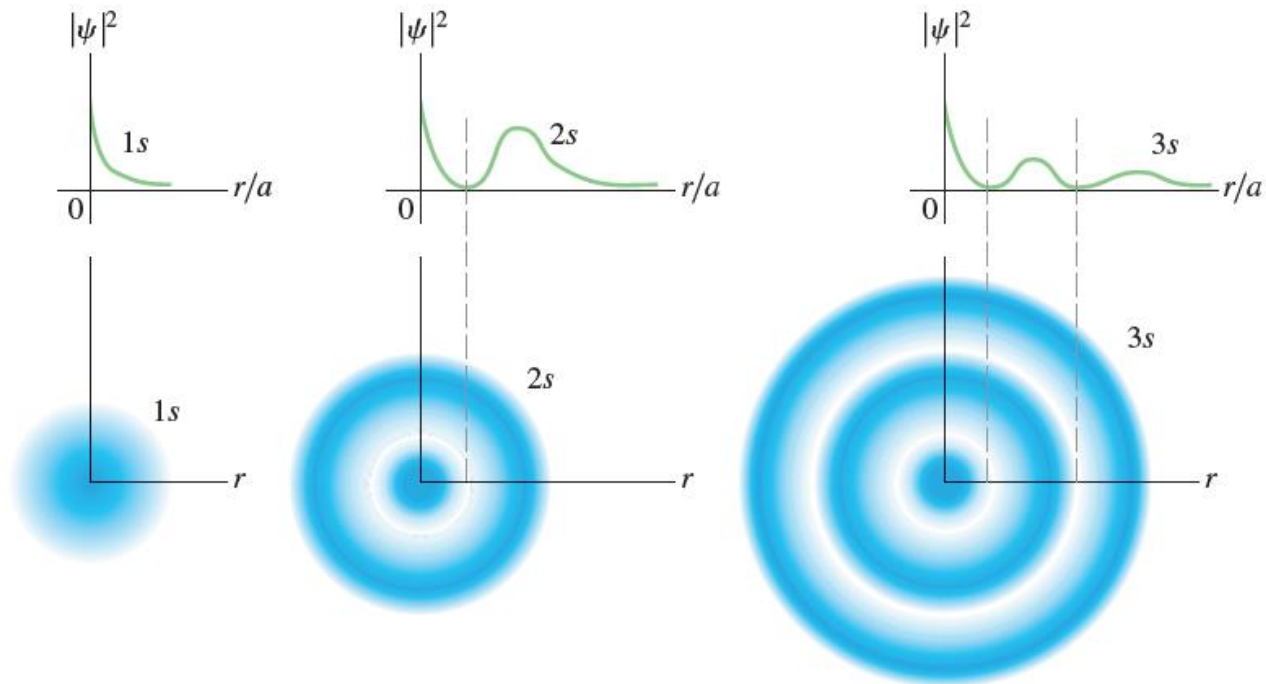
Volume da camada esférica com raio interno r e raio externo $r + dr$



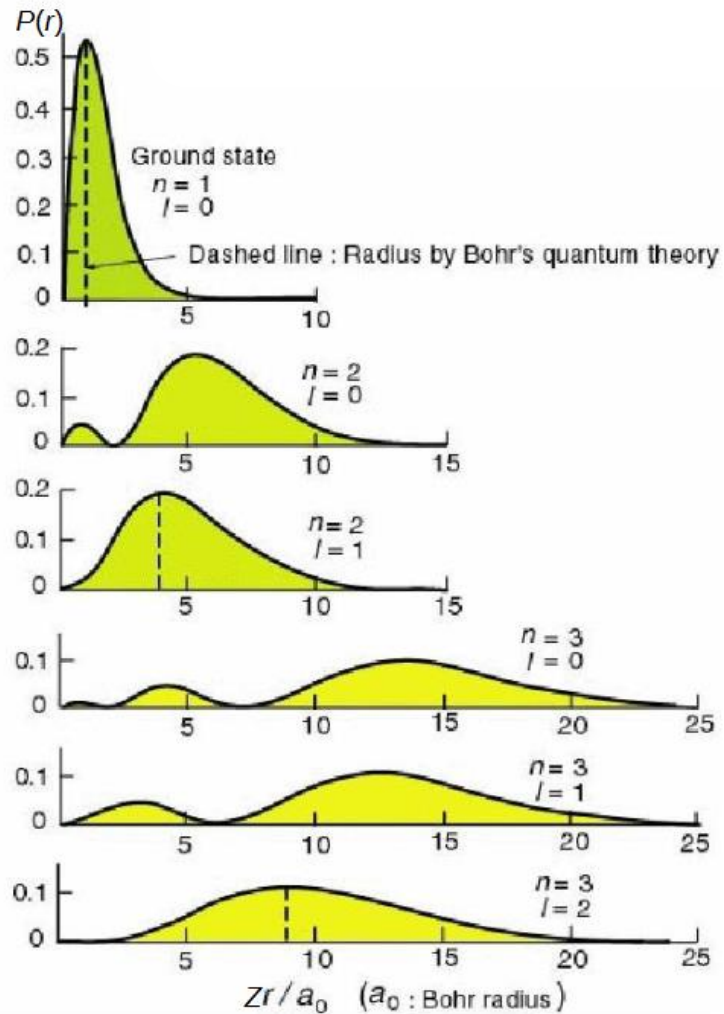
Função de distribuição de probabilidade radial para orbitais com $\ell = 0$

(simetria esférica)

Figura 41.9 Funções de distribuição de probabilidade tridimensional $|\psi|^2$ para as funções de onda esféricamente simétricas 1s, 2s e 3s do átomo de hidrogênio.



Outras possíveis combinações de n e l



Função de onda completa:

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

Radial

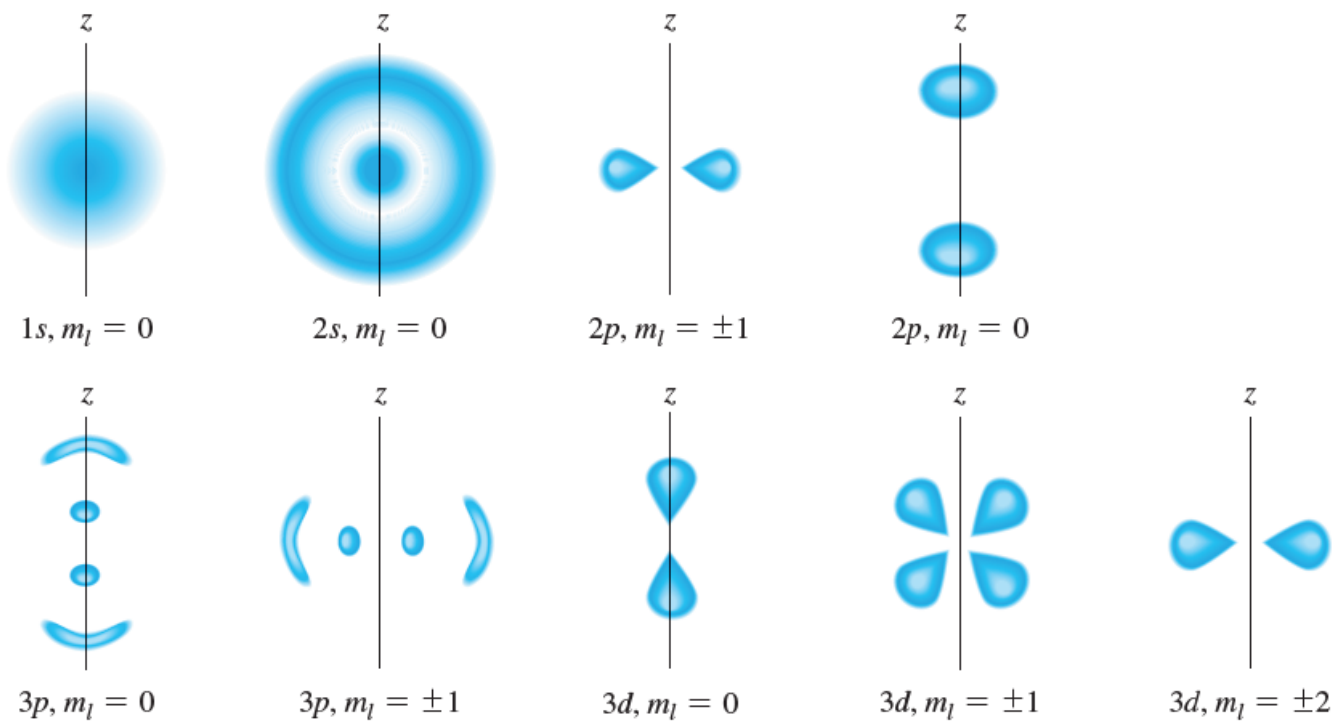
Angular
Harmônicos esféricos

Dependem dos números quânticos:

n l m

n	l	m	$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \cos\theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left[27 - 18\frac{Zr}{a} + \left(\frac{Zr}{a}\right)^2\right] e^{-Zr/3a}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/3a} \cos\theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/3a} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

Figura 41.10 Seções transversais das distribuições de probabilidades tridimensionais de alguns estados quânticos do átomo de hidrogênio. Os desenhos não foram feitos na mesma escala. A linha vertical escura representa o eixo z ; imagine uma rotação da figura em torno desse eixo para visualizar a representação tridimensional de $|\psi|^2$. Por exemplo, a distribuição de probabilidade do estado $2p, m_l = \pm 1$, lembra vagamente uma rosquinha.



Ao resolvermos a função de onda radial obtemos uma quantização da energia.

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

$$a = r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu}$$

raio de Bohr

- ❑ Os níveis do átomo de um único elétron, que encontramos resolvendo a equação de Schrödinger, coincidem exatamente com os encontrados no modelo simplificado de Bohr.
- ❑ No entanto, esse resultado não necessitou de nenhuma hipótese heurística, mas é uma consequência natural e bem fundamentada da teoria quântica de Schrödinger.
- ❑ O modelo de Bohr foi formulado em 1911 e descrevia muito bem os resultados experimentais, alguns deles conhecidos desde o século anterior, das linhas de absorção de luz pelos átomos de hidrogênio.
- ❑ A teoria de Schrödinger, de 1925, ao reproduzir e, de fato, explicar os resultados do modelo de Bohr, obteve assim o seu primeiro grande sucesso.

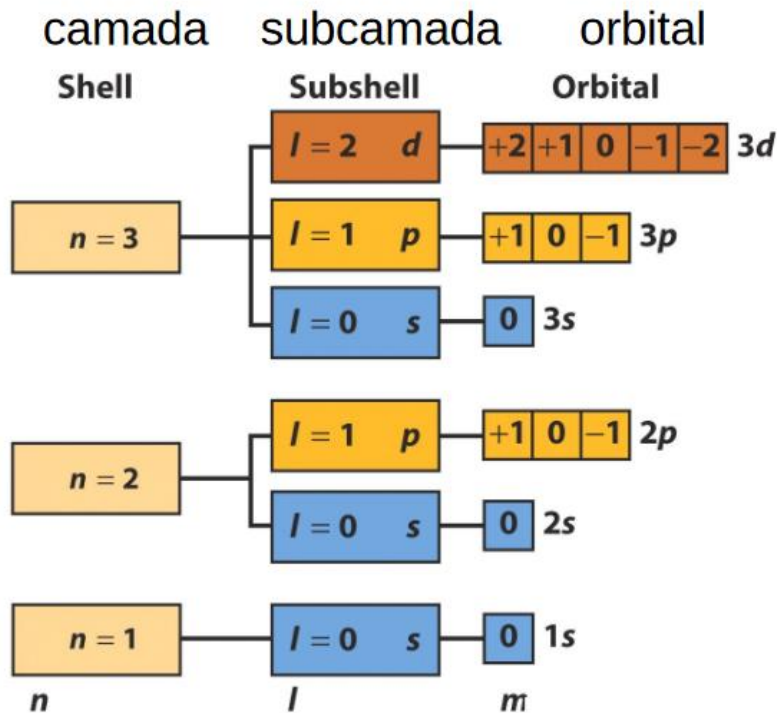
A solução da equação radial também limita os valores dos números quânticos:

$$n \quad l \quad m$$

n Número quântico principal (da quantização da energia)

l Número quântico de momento angular $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$


m_l Número quântico de magnético $m = -l, -(l - 1), 1, 0, (l - 1), l$



A solução da equação radial também limita os valores dos números quânticos:

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

Se substituirmos os valores das constantes físicas encontraremos que:


$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} eV$$

Veja que a quantização da energia depende apenas de n .

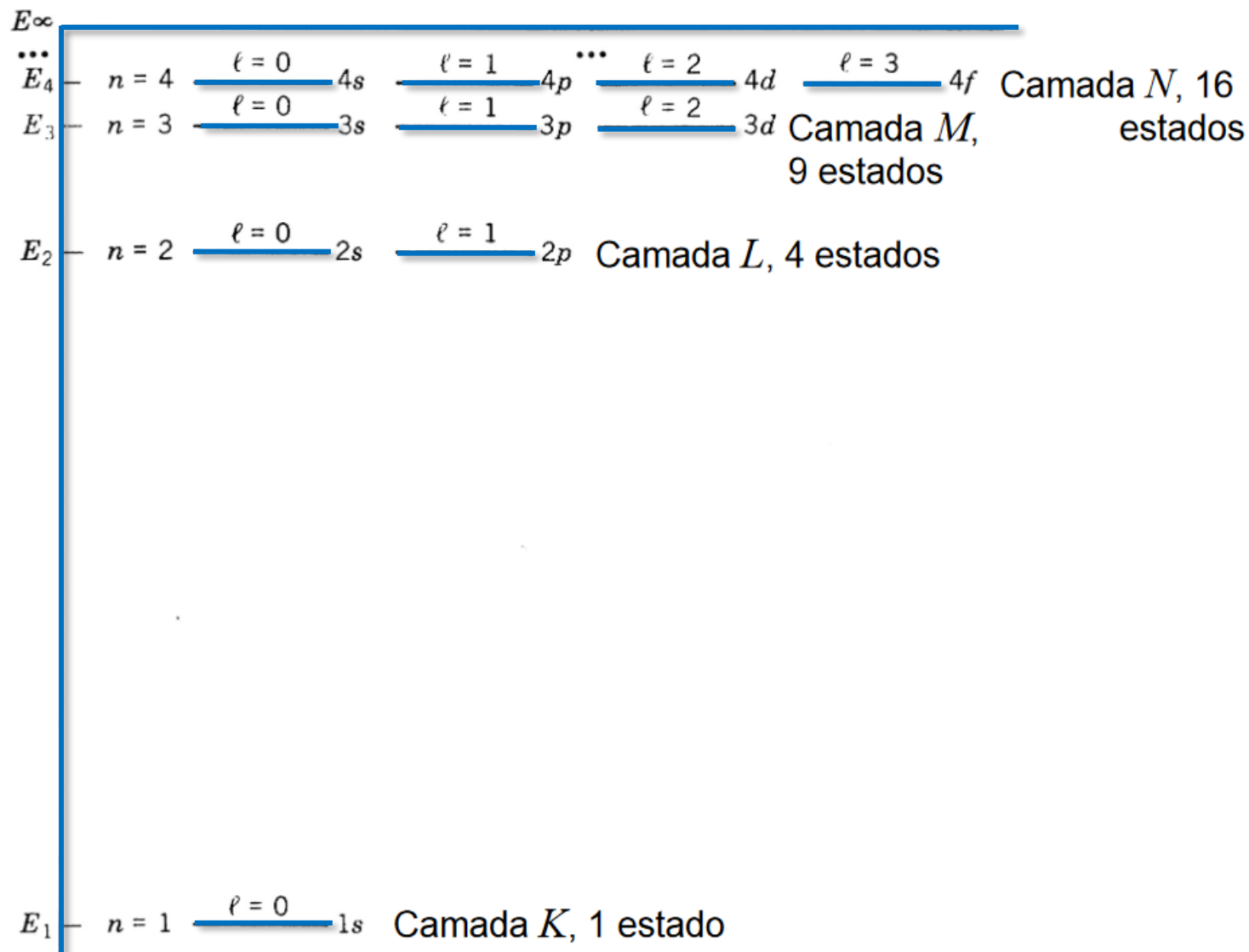
Teremos então vários estados com l e m diferentes com a mesma energia.


A degenerescência é $d_n = n^2$

$n = 1$ numero de estados com a mesma energia será 1

$n = 2$ numero de estados com a mesma energia será 4

$n = 3$ 9





https://www.youtube.com/watch?v=LBTNKzZLo-s&feature=emb_logo