



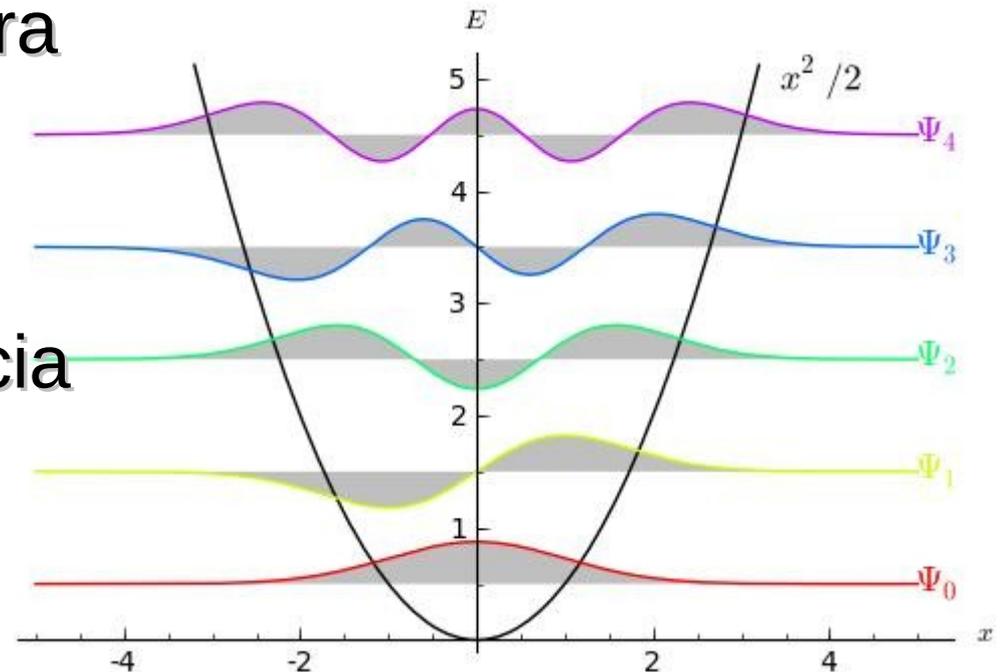
Universidade Federal do ABC

Mecânica Quântica

Aula 12: Separação da Eq. de Schrödinger ind. do tempo para Potencial Central $V(r)$, Eq. de Schrödinger para átomos de um elétron, Autofunções, Autovalores e Degenerescência

Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br



<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/MQ.html>

A Equação de Schrödinger em Três Dimensões

Lembrete: Na **Equação de Schrödinger** em **três dimensões** (independente do tempo), a segunda derivada d^2/dx^2 deve ser substituída pela “segunda derivada 3D”, o **operador laplaciano**:

$$\Delta = \nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

=> **Equação de Schrödinger em três dimensões**:

$$-\hbar^2/2m \cdot (\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2) + V(x,y,z) \cdot \psi(x,y,z) = E \cdot \psi(x,y,z)$$

ou simplesmente $-\hbar^2/2m \cdot \nabla^2\psi + V \cdot \psi = E \cdot \psi$

Em geral, no caso 3D, as soluções podem ser caracterizados por **três parâmetros** ou **números quânticos**.

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

O uso de coordenadas esféricas é útil, no caso que o **potencial** é **esfericamente simétrico** em torno de um centro. Se este centro fica na origem do sistema de coordenadas, o potencial é da forma

$$V(\mathbf{r}) = V(r)$$

e a **força** $\mathbf{F}(r) = -\nabla V(r)$ é na **direção radial** e seus **módulo** e **sentido**, (para o centro ou para fora) também **dependem** apenas de r ,

$|\mathbf{F}| = F(r)\hat{\mathbf{r}}$, onde $\hat{\mathbf{r}}$ é o vetor unidade na direção de \mathbf{r}
e $F(r)$ é **positivo** para forças apontando para **fora**
e **negativa** para forças apontando **para o centro**

Chamamos forças deste tipo de **forças centrais**.

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esféricas

Às vezes é útil usar **coordenadas esféricas**, i. e. quando o **potencial** é devido a uma **força central**, ou seja, **esfericamente simétrico**,

$$V(\mathbf{r}) = V(r) = V(\sqrt{x^2+y^2+z^2}):$$

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\theta = \cos^{-1} z/r = \cos^{-1} z/\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} y/x$$

transformação inversa:

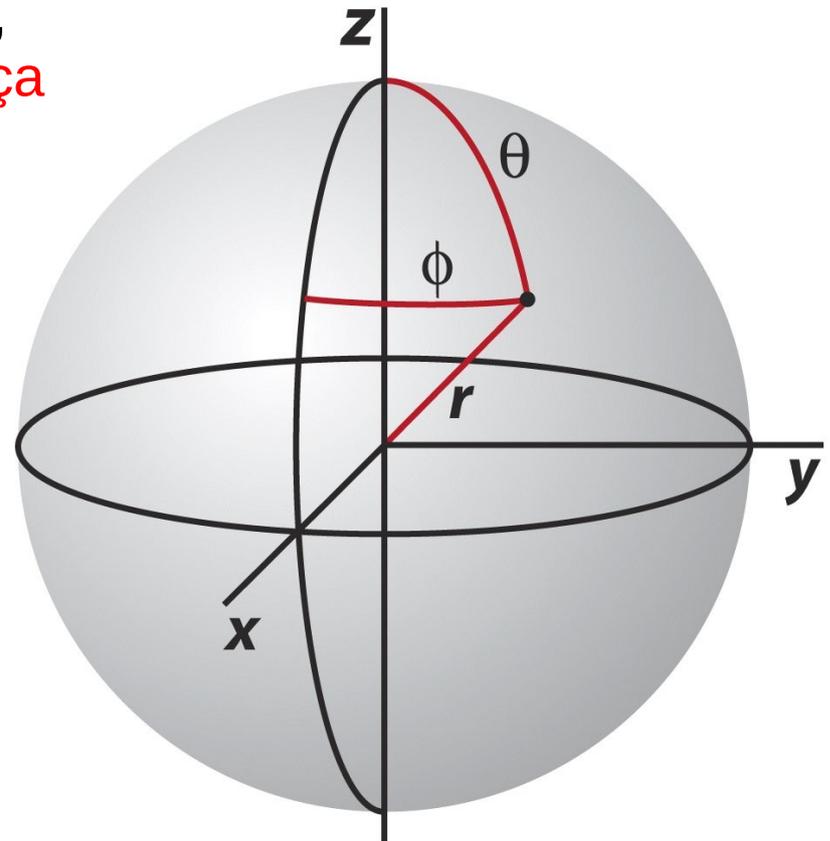
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

O laplaciano ∇^2 também tem que ser escrito em coordenadas esféricas, e a Equação de Schrödinger vira:

$$-\hbar^2/2m \cdot 1/r^2 \cdot \partial/\partial r(r^2 \partial\psi/\partial r) - \hbar^2/2mr^2 [1/\sin \theta \partial/\partial\theta(\sin \theta \partial\psi/\partial\theta) + 1/\sin^2 \theta \cdot \partial^2\psi/\partial\varphi^2] + V(r,\theta,\varphi) \cdot \psi = E \cdot \psi$$



A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Reescrevendo e Interpretando

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r})}_{(p_r^2)_{op}} - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + \underbrace{V(r, \theta, \varphi)}_{E_{pot,op}} \cdot \psi = E \cdot \psi$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{E_{cin,r,op}} \quad \underbrace{\hspace{15em}}_{(L^2)_{op}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{E_{pot,op}}$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{E_{cin,\theta,\varphi,op}}$$

$$\underbrace{\hspace{20em}}_{E_{cin,op}\psi}$$

$$\underbrace{\hspace{30em}}_{H_{op}\psi}$$

ou seja: $\frac{1}{2m} \cdot (p_r^2)_{op} \psi + \frac{1}{2mr^2} \cdot (L^2)_{op} \psi + V(r, \theta, \varphi) \cdot \psi = E \cdot \psi,$

onde $(p_r^2)_{op}$ contém **apenas termos** que **dependem só** de r (quer dizer, não de θ e φ),
 e $(L^2)_{op}$ contém **apenas termos** que **dependem só** de θ e φ (e não de r).

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

No caso de **forças centrais**, $V = V(r)$, de maneira similar ao que fizemos separando a função de onda em uma parte dependendo do tempo, e uma dependendo da posição para potenciais independentes do tempo, podemos **separar a função de onda** em duas partes, uma dependendo apenas da **coordenada radial** e uma, apenas das **coordenadas angulares**. Esta segunda parte podemos ainda separar em duas que dependem cada uma de uma das duas coordenadas angulares:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Também de maneira similar ao que fizemos para potenciais independentes do tempo (usando constantes de separação), podemos **separar a equação de Schrödinger** em duas (ou três) **equações diferenciais**, uma para cada parte da função de onda:

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Substituindo na Equação de Schrödinger

$$1/2m \cdot (p_r^2)_{\text{op}} R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) + 1/2mr^2 \cdot (L^2)_{\text{op}} R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) + V(r) \cdot R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) = E \cdot R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$$\Rightarrow 1/2mr^2 \cdot (L^2)_{\text{op}} RY = -1/2m \cdot (p_r^2)_{\text{op}} RY - V(r) \cdot RY + E \cdot RY \quad | \cdot 2mr^2 / RY$$

$$\Rightarrow 1/R Y \cdot (L^2)_{\text{op}} RY = -r^2 / R Y \cdot (p_r^2)_{\text{op}} RY - 2mr^2 V(r) \cdot RY / RY + 2mr^2 E \cdot RY / RY$$

$$\Rightarrow R / R Y (L^2)_{\text{op}} Y = -r^2 Y / R Y (p_r^2)_{\text{op}} R - 2mr^2 V(r) + 2mr^2 E$$

$$\Rightarrow \underset{\text{(I)}}{1/Y} \cdot (L^2)_{\text{op}} Y = \underset{\text{(II)}}{-r^2/R} \cdot (p_r^2)_{\text{op}} R - \underset{\text{(III)}}{2mr^2 V(r) + 2mr^2 E} =: l(l+1)\hbar^2$$

$$\text{(I)} = \text{(III)}: 1/Y \cdot (L^2)_{\text{op}} Y = l(l+1)\hbar^2 \quad | \cdot Y \Rightarrow (L^2)_{\text{op}} Y = l(l+1)\hbar^2 \cdot Y$$

\Rightarrow Equação de Schrödinger pra parte angular

$$\text{(III)} = \text{(II)}: l(l+1)\hbar^2 = -r^2/R \cdot (p_r^2)_{\text{op}} R - 2mr^2 V(r) + 2mr^2 E$$

$$\Rightarrow l(l+1)\hbar^2 + r^2/R \cdot (p_r^2)_{\text{op}} R + 2mr^2 V(r) = 2mr^2 E \quad | \cdot R / 2mr^2$$

$$\Rightarrow 1/2m \cdot (p_r^2)_{\text{op}} R + l(l+1)\hbar^2 / 2mr^2 \cdot R + V(r) \cdot R = E \cdot R$$

\Rightarrow Equação de Schrödinger pra parte radial

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

Substituindo os operadores de volta:

Parte radial:

$$\underbrace{-\hbar^2/2mr^2 \cdot d/dr(r^2 \cdot d/dr)}_{E_{\text{cin},r,\text{op}}} R(r) + \underbrace{[V(r) + 1/2mr^2 \cdot l(l+1)\hbar^2]}_{V_{\text{eff}}} \cdot R(r) = E \cdot R(r)$$

Para resolver esta, precisamos conhecer o potencial $V(r)$

Parte angular:

$$\underbrace{[-\hbar^2/\text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\text{sen } \theta \partial/\partial\theta) + 1/\text{sen}^2 \theta \cdot (L_z^2)_{\text{op}}]}_{(L^2)_{\text{op}}} Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \cdot Y(\theta, \varphi)$$

Não contém $V(r) \Rightarrow$ A parte **angular** da **função de onda** é **igual** para **todos** os **potenciais esfericamente simétricos!**

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

Esta última, da parte angular, ainda pode ser separada em duas, uma para $\Theta(\theta)$ e uma para $\Phi(\varphi)$:

$$[-\hbar^2/\text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\text{sen } \theta \partial/\partial\theta) + 1/\text{sen}^2 \theta \cdot (Lz^2)_{\text{op}}]Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$$[-\hbar^2/\text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\text{sen } \theta \partial/\partial\theta) - 1/\text{sen}^2 \theta \cdot \hbar^2\partial^2/\partial\varphi^2]\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$= l(l+1)\hbar^2 \cdot \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\Rightarrow -\hbar^2/\text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\text{sen } \theta \partial(\Theta(\theta)\Phi(\varphi))/\partial\theta) - l(l+1)\hbar^2 \cdot \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$= 1/\text{sen}^2 \theta \cdot \hbar^2\partial^2(\Theta(\theta)\Phi(\varphi))/\partial\varphi^2 \quad | \cdot (-\text{sen}^2 \theta/\hbar^2\Theta\Phi)$$

$$\Rightarrow 1/\Theta\Phi \cdot \text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\Phi \cdot \text{sen } \theta \partial\Theta/\partial\theta) + l(l+1) \cdot \text{sen}^2 \theta$$

$$= -1/\Theta\Phi \cdot \Theta\partial^2\Phi/\partial\varphi^2$$

$$\Rightarrow 1/\Theta\Phi \cdot \Phi \cdot \text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\text{sen } \theta \partial\Theta/\partial\theta) + l(l+1) \cdot \text{sen}^2 \theta = -1/\Phi \cdot \partial^2\Phi/\partial\varphi^2$$

$$\Rightarrow 1/\Theta \cdot \text{sen } \theta \partial/\partial\theta(\text{sen } \theta \partial\Theta/\partial\theta) + l(l+1) \cdot \text{sen}^2 \theta = -1/\Phi \cdot \partial^2\Phi/\partial\varphi^2 =: m_l^2$$

(I)

(II)

(III)

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

$$\underbrace{1/\Theta \cdot \sin \theta \partial/\partial\theta(\sin \theta \partial\Theta/\partial\theta)}_{(I)} + \underbrace{l(l+1) \cdot \sin^2 \theta}_{(II)} = \underbrace{-1/\Phi \cdot \partial^2\Phi/\partial\varphi^2}_{(III)} =: m_l^2$$

$$\begin{aligned} (I) &= (III): 1/\Theta \cdot \sin \theta \partial/\partial\theta(\sin \theta \partial\Theta/\partial\theta) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta = m_l^2 \quad | \cdot \Theta \\ \Rightarrow \sin \theta \partial/\partial\theta(\sin \theta \partial\Theta/\partial\theta) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta \cdot \Theta &= m_l^2 \cdot \Theta \quad | -l(l+1) \cdot \sin^2 \theta \Theta \\ \Rightarrow \sin \theta \cdot d/d\theta(\sin \theta d\Theta(\theta)/d\theta) &= [m_l^2 - \sin^2 \theta \cdot l(l+1)] \cdot \Theta(\theta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (II) &= (III): -1/\Phi \cdot \partial^2\Phi/\partial\varphi^2 = m_l^2 \quad | \cdot (-\Phi) \\ \Rightarrow d^2\Phi(\varphi)/d\varphi^2 &= -m_l^2 \cdot \Phi(\varphi) \end{aligned}$$

Equações de Schrödinger para $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\varphi)$.

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

A última destas duas, $d^2\Phi(\varphi)/d\varphi^2 = -m_l^2 \cdot \Phi(\varphi)$, dá para resolver:

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l\varphi} =: \Phi_{m_l}(\varphi), \quad \text{onde } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \leftarrow \Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

Já que $|\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 = 1$, Φ_{m_l} não importa no cálculo de $P(\mathbf{r})$, isto é, $P(\mathbf{r})$ independe de φ e tem **simetria rotacional** em torno do eixo z.

A anterior, $\text{sen } \theta \cdot d/d\theta(\text{sen } \theta d\Theta(\theta)/d\theta) = [m_l^2 - \text{sen}^2 \theta \cdot l(l+1)] \cdot \Theta(\theta)$, tem as **soluções**

$\Theta(\theta) = \text{sen}^{|m_l|}\theta F_{|m_l|}(\cos \theta) =: \Theta_{|m_l|}(\theta)$, onde l é **inteiro** e $\geq |m_l|$,
e $F_{|m_l|}(\cos \theta)$ são polinômios em $\cos \theta$,
chamadas funções de Legendre associadas,

As **partes angulares completas**, $Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{|m_l|}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$
são chamadas **harmônicas esféricas**.

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

O que significam l e m_l ?

Aplicando o **operador quadrado do momento angular**,

$(L^2)_{\text{op}} = -\hbar^2[1/\sin \theta \partial/\partial\theta(\sin \theta \partial/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \cdot \partial^2/\partial\varphi^2]$, na função de onda:

$$\begin{aligned}(L^2)_{\text{op}}\psi(r, \theta, \varphi) &= (L^2)_{\text{op}}[R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)] = R(r) \cdot (L^2)_{\text{op}}Y(\theta, \varphi) \\ &= R(r) \cdot l(l+1)\hbar^2 \cdot Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \cdot R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \cdot \psi(r, \theta, \varphi)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow L^2\psi &= l(l+1)\hbar^2\psi \Rightarrow L^2 = l(l+1)\hbar^2 \Rightarrow L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar, \\ &\text{ou } \sqrt{l(l+1)} \text{ é o } \mathbf{módulo} \text{ do } \mathbf{momento angular}, \text{ em unidades de } \hbar.\end{aligned}$$

Por isto, l é chamado **número quântico do momento angular**.

\Rightarrow O **momento angular** é **quantizado**.

O momento dado pelo número quântico l é um pouco maior que $l\hbar$.
Exceção: para $l = 0$, $L = 0$ também.

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

O que significam l e m_l ?

Aplicando o **operador componente z** do **momento angular**,
 $L_{z,op} = -i\hbar \cdot \partial/\partial\varphi$ na função de onda:

$$\begin{aligned}L_{z,op}\psi(r, \theta, \varphi) &= L_{z,op}[R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)] = -i\hbar \cdot \partial[R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)]/\partial\varphi \\ &= -i\hbar \cdot R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \partial\Phi(\varphi)/\partial\varphi = -i\hbar \cdot R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot im_l \cdot e^{im_l\varphi} \\ &= m_l\hbar \cdot R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot e^{im_l\varphi} = m_l\hbar \cdot R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = m_l\hbar \cdot \psi(r, \theta, \varphi)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow L_z\psi = m_l \hbar\psi \Rightarrow L_z = m_l\hbar,$$

onde $l \geq |m_l|$ ou $m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, l-1, l$

ou m_l é o **componente z** do **momento angular**, em unidades de \hbar .

\Rightarrow A **orientação** do **momento angular** é **quantizada**!

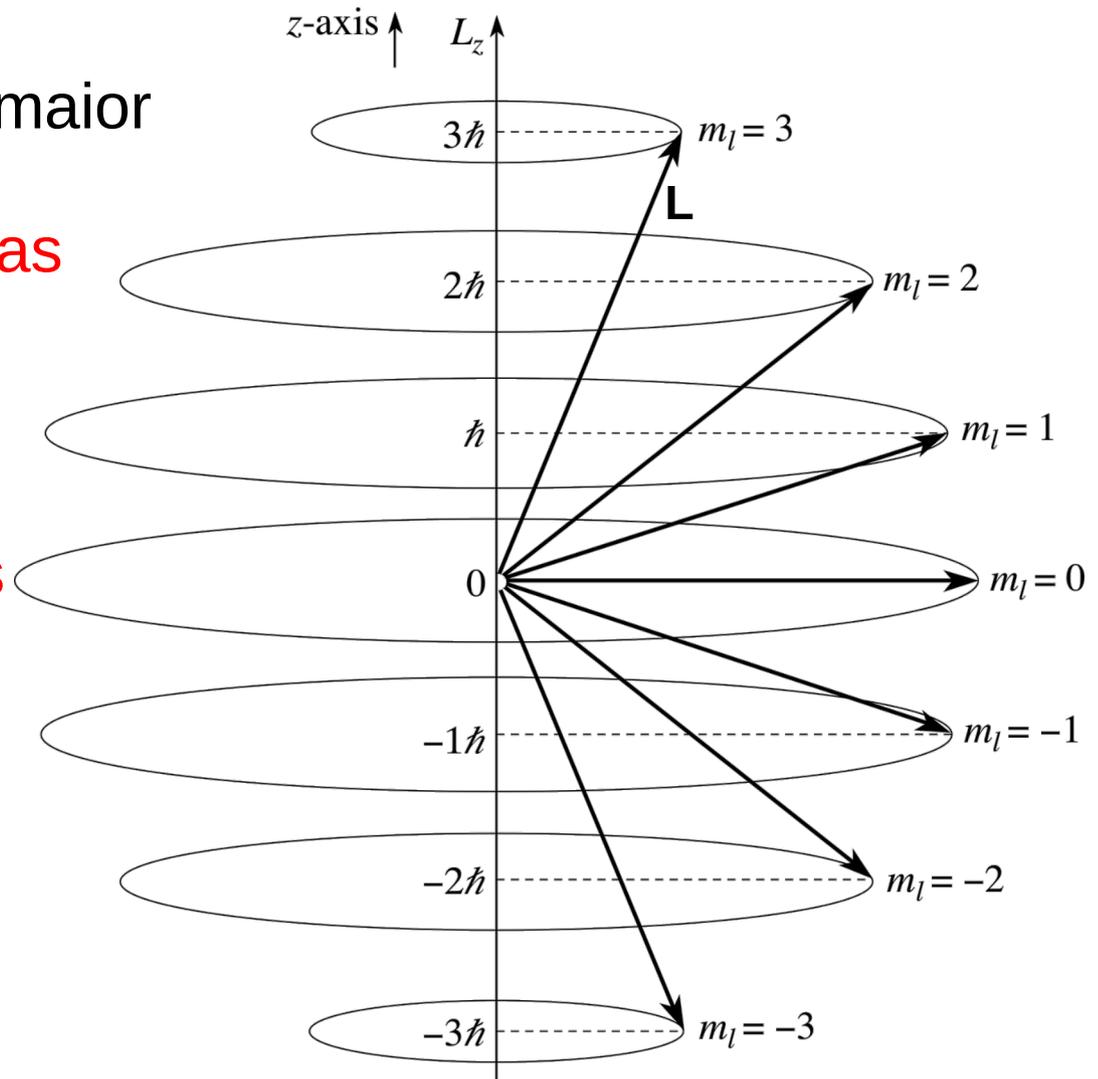
A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

Forças Centrais

Pelo fato, que L é um pouco maior que $l\hbar$, e L_z varia de $-l\hbar$ a $l\hbar$, para dados l e m_l há **incertezas** nos **componentes x e y** do **momento angular**, aqui ilustrado para $l = 3$.

Só **um** dos três **componentes** pode ser **determinado ao mesmo tempo**. A medição de um segundo leva à perda da informação sobre o primeiro.

De novo, e exceção é para momento angular zero.



A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

E como são estas funções angulares $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$?

Fórmulas das partes angulares das funções de onda com $l = 0, 1$ e 2 (das harmônicas esféricas)

$$\bullet Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$\bullet Y_{10}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$\bullet Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} e^{\pm i\phi} \sin\theta$$

$$\bullet Y_{20}(\theta, \phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\bullet Y_{2\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} e^{\pm i\phi} \sin\theta \cos\theta$$

$$\bullet Y_{2\pm 2}(\theta, \phi) = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} e^{\pm 2i\phi} \sin^2\theta$$

Gráficos das partes angulares das funções de onda com $l = 0, 1$ e 2 (vermelho: valores positivos, azul: valores negativos)



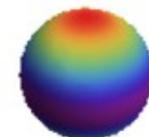
$l = 0 \ m = 0$



$l = 1 \ m = 0$



$l = 1 \ m = 1$



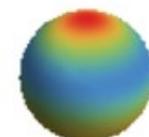
$l = 2 \ m = 0$



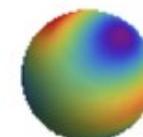
$l = 2 \ m = 1$



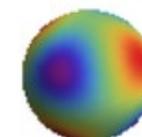
$l = 2 \ m = 2$



$l = 3 \ m = 0$



$l = 3 \ m = 1$



$l = 3 \ m = 2$

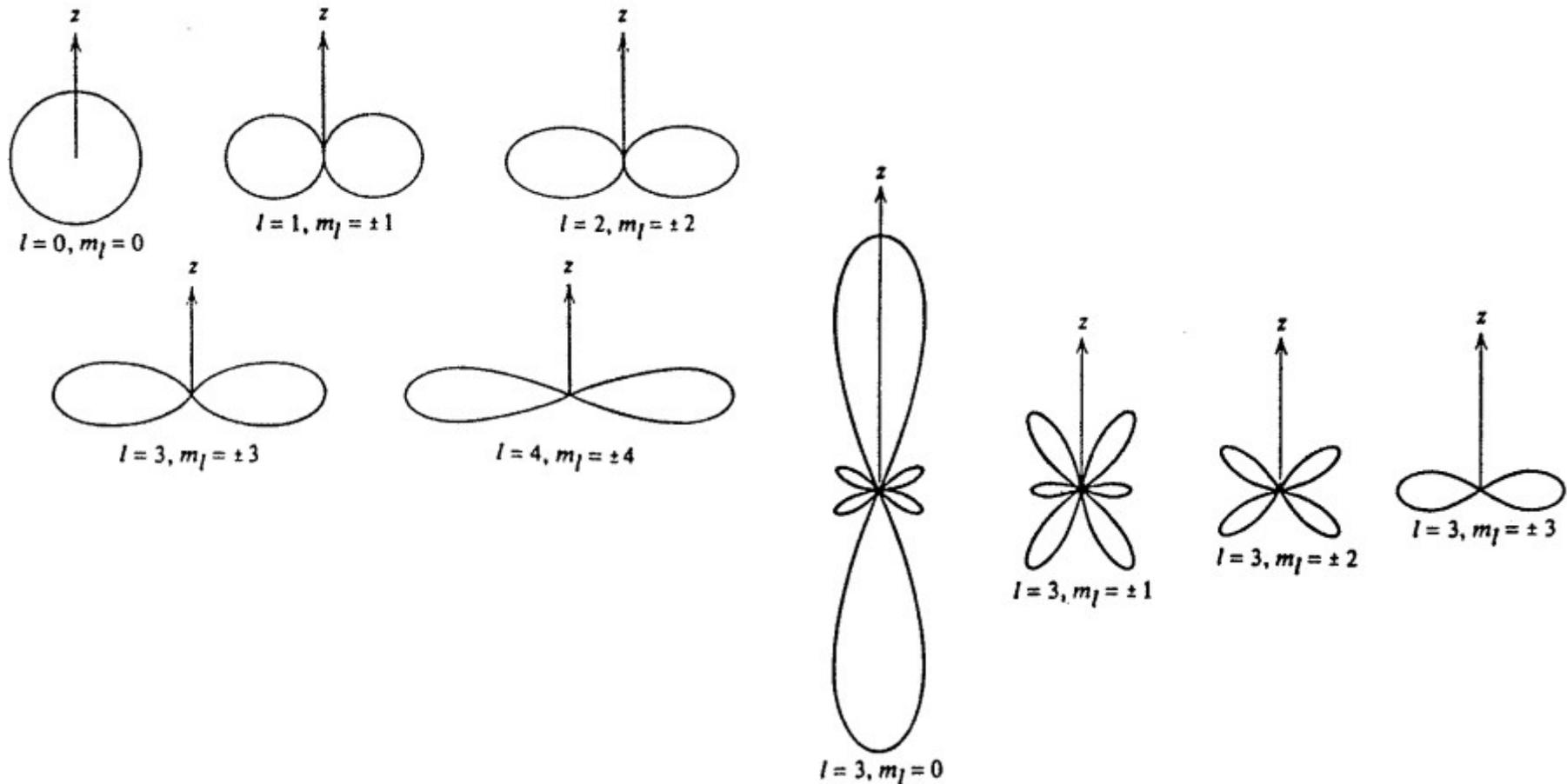


$l = 3 \ m = 3$

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

E como são estas funções angulares $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$?

”curvas de contorno” de $|Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2$ (interseção com o plano xz)



A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esfericas

E como são estas funções angulares $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$?

Como mencionado, as distribuições de probabilidade $P(\theta, \varphi)$, têm **simetria rotacional** em torno do eixo z.

Elas dependem apenas do módulo e não do sinal de m_l , q. d., as distribuições de probabilidade de Y_{lm_l} e Y_{l-m_l} são iguais (mas as funções, não!).

Funções com $l = 0$ (e, então $m_l = 0$ também) são **esfericamente simétricos**.

Para um dado l , quanto **maior** é $|m_l|$, tanto mais **achatada** é a distribuição, isto é, tanto mais concentrada perto do plano xy, para $m_l = 0$, ela se concentra perto do **eixo z**.

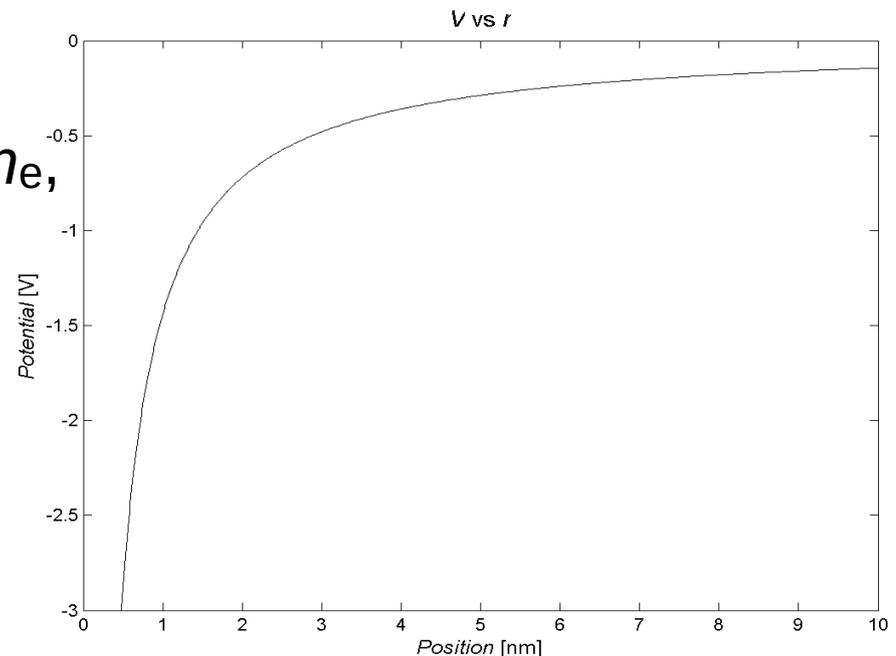
O Átomo de Hidrogênio

Um problema desta natureza (força central) é aquele de encontrar a **função de onda** do **elétron** num **átomo de hidrogênio**, ou de um outro átomo com núcleo $+Ze$ e **um só elétron**, chamado **hidrogenóide**.

Como a massa do núcleo é muito maior do que aquela do elétron, o **núcleo** pode ser tido como **parado no ponto zero** do sistema de coordenadas, usando pra massa do elétron a **massa reduzida** $\mu = (M/m_e + M) \cdot m_e$, onde m_e = massa do elétron, M = massa do núcleo.

Num átomo com um elétron, o **potencial elétrico** é dado pela **distância entre o núcleo e o elétron**, $r = |\mathbf{r}|$:

$$V(r) = V_{\text{Coulomb}} = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$$



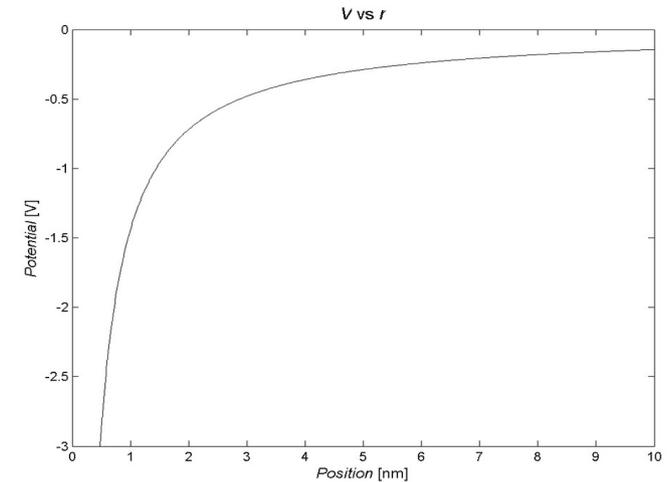
O Átomo de Hidrogênio

Tamanho Mínimo e Energia do Ponto Zero

Antes de começar:

Classicamente, o elétron “cairia” rapidamente até o núcleo.

O fato, de que acharemos uma solução de **menor energia** (finita) e **tamanho > 0** pode ser interpretado como resultado do **princípio de incerteza**:



Se o momento linear do e^- é p , os componentes dele variam entre $-p$ e p , então Δp é da ordem do próprio p : $\Delta p \approx p$.

E Δx deve ser da ordem do “raio” da função de onda do elétron (i.e. da região, onde esta é apreciavelmente diferente de 0), o que é uma medida pro “raio” R do átomo: $\Delta x \approx R$.

$$\Rightarrow R \cdot p \approx \Delta x \cdot \Delta p \approx \hbar \Rightarrow p = \hbar/R.$$

O Átomo de Hidrogênio

Tamanho Mínimo e Energia do Ponto Zero

Calculando a energia do elétron:

$$E = K + V = p^2/2\mu - Ze^2/4\pi\epsilon_0 r = \\ = \hbar^2/2\mu R^2 - Ze^2/4\pi\epsilon_0 R$$

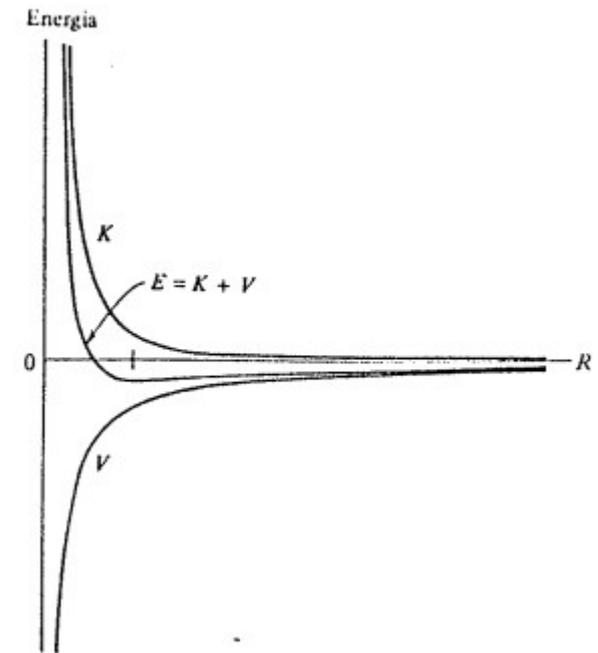
=> A energia **não** tende a $-\infty$ para $R \rightarrow 0$,
mas tem um **mínimo** em

$$R = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2 = a_0 \text{ e}$$

$$E = \mu e^4/32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 = E_0,$$

que são justamente **raio** e **energia** de **Bohr**!

O **princípio de Incerteza evita** o **colapso** do **átomo**!



O Átomo de Hidrogênio

A Parte Radial $R(r)$

Substituindo o potencial $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ na equação diferencial para a parte radial para o caso da força central:

$$\underbrace{-\hbar^2/2\mu r^2 \cdot d/dr(r^2 \cdot d/dr)R(r)}_{E_{\text{cin},r,\text{op}}} + \underbrace{[-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r]}_{V(r)} + \underbrace{1/2\mu r^2 \cdot \underbrace{l(l+1)\hbar^2}_{L^2}}_{\text{"V" centrifugal}} \cdot R(r) = E \cdot R(r)$$

V_{eff}

O Átomo de Hidrogênio

As **soluções** são da forma:

$$R(r) = e^{-Zr/a_0} (Zr/a_0)^l G_{nl}(Zr/a_0) =: R_{nl}(r), \text{ onde } n \text{ é inteiro e } > l,$$
$$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2 = \text{raio de Bohr},$$

G_{nl} são polinômios de n -ésima ordem chamados polinômios de Laguerre

As **energias** correspondentes são:

$$E = E_n = -Z^2/n^2 \cdot E_0, \text{ onde } E_0 = \mu e^4/32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 = \text{energia de Bohr}$$

! As **mesmas** energias do **átomo** de **Bohr**!

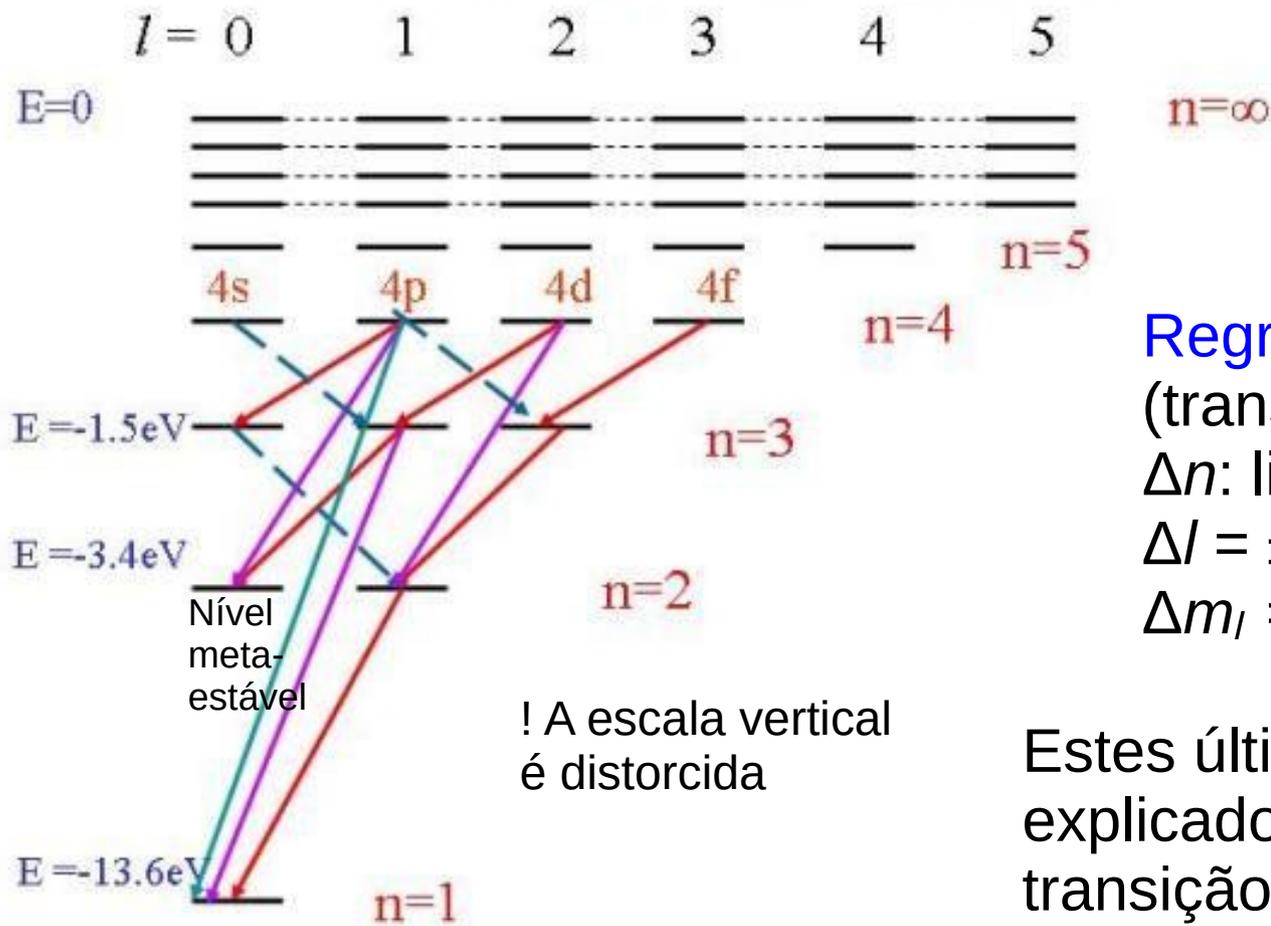
Ainda bem, senão nosso modelo mecânico-quântico não conseguiria explicar o **espectro** de **hidrogênio**.

As **energias dependem** apenas de n

=> **degenerescência** em l e m_l

Diagrama de Níveis de Energia

Energy level diagram



Degenerescência para níveis com o mesmo n

Regras de Seleção

(transições “permitidas”):

Δn : livre

$\Delta l = \pm 1$

$\Delta m_l = 0$ ou ± 1

! A escala vertical é distorcida

Estes últimos dois podem ser explicados pelo fato que, em uma transição, um **fóton** é emitido ou absorvido (o fóton tem $l = 1$ e $m_l = -1, \dots, 1 = 0$ ou ± 1)

O Átomo de Hidrogênio

Como interpretar a parte **radial**,
 $R_{nl}(r) = e^{-Zr/a_0n} (Zr/a_0)^l G_{nl}(Zr/a_0)$?

Gráficos das partes radiais das
 funções de onda com $n = 1, 2$ e 3

Fórmulas das partes radiais das
 funções de onda com $n = 1, 2$ e 3

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

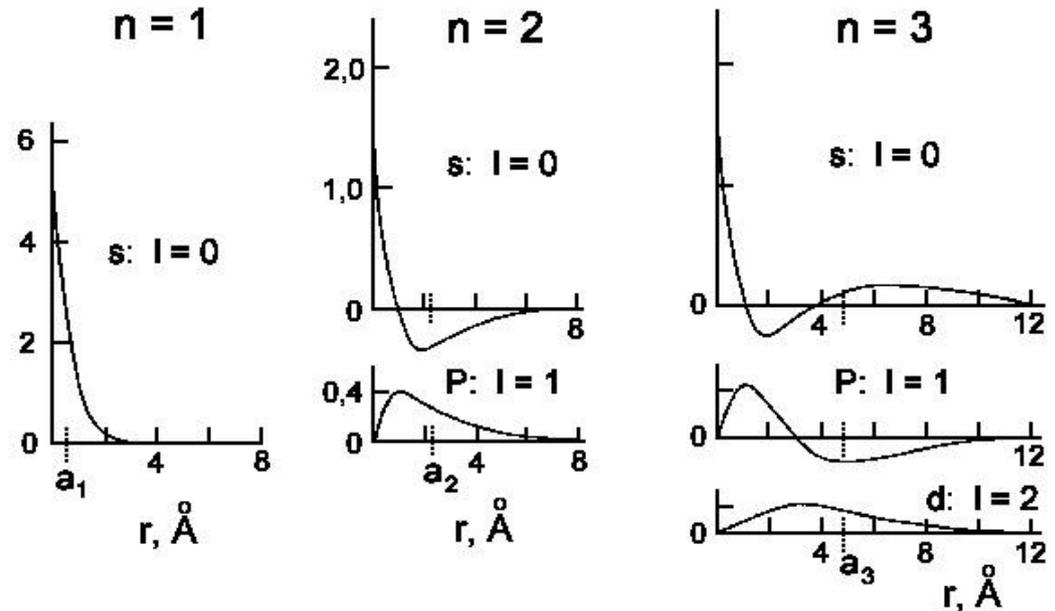
$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

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

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

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

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



O Átomo de Hidrogênio

Como interpretar a parte **radial**,
 $R_{nl}(r) = e^{-Zr/a_0 n} (Zr/a_0)^l G_{nl}(Zr/a_0)$?

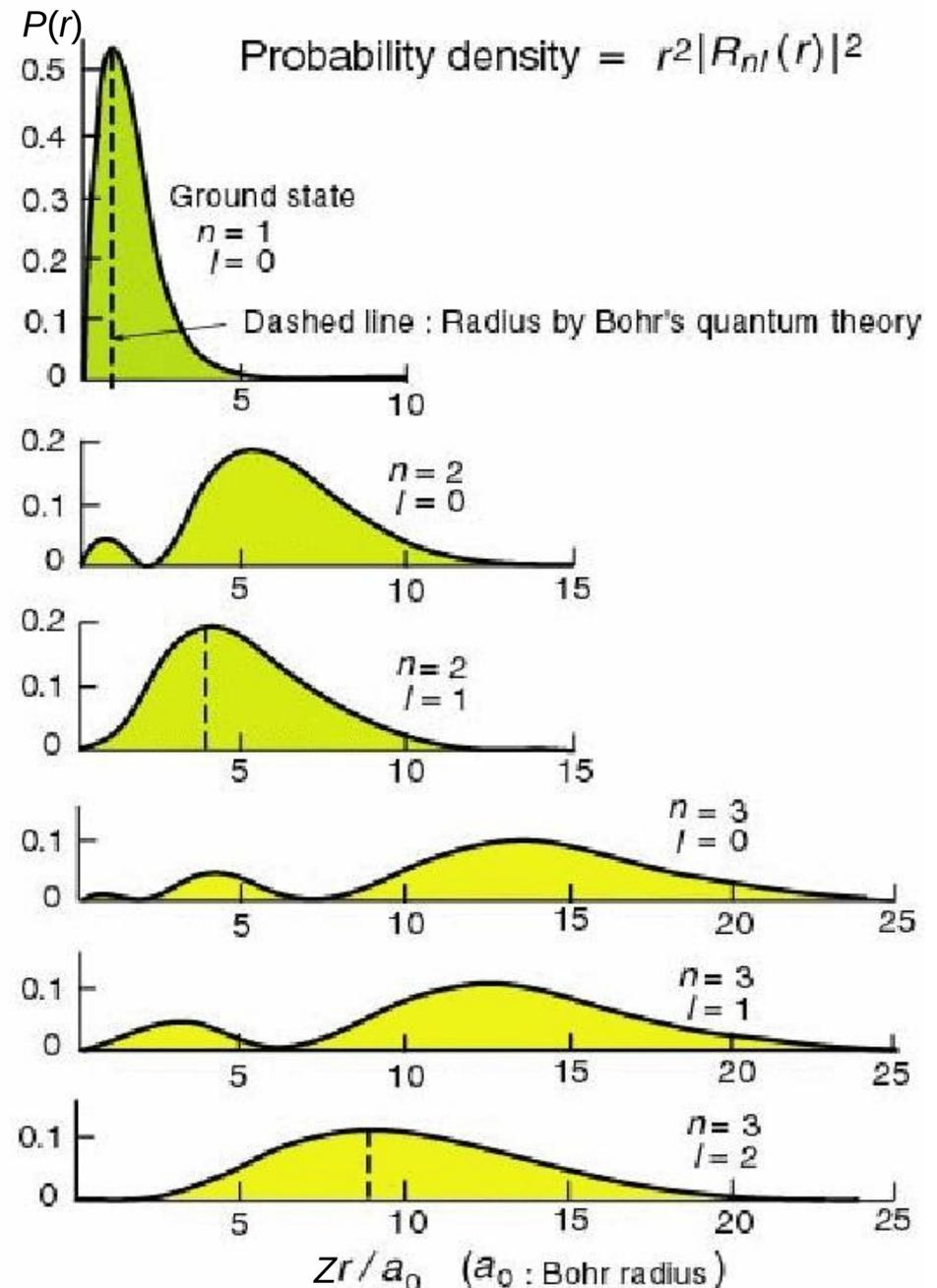
! $P(r) = 4\pi r^2 \cdot P(\mathbf{r})$ prop. $r^2 |R_{nl}(r)|^2$,
 já que $P(\mathbf{r})$ é a probabilidade de
 estadia num único ponto \mathbf{r} , e $P(r)$
 é a probabilidade somada sobre
 todos os pontos na distância r .

n dá uma dica do **tamanho** do
 orbital, o valor esperado para r ,
 $\langle r_{nl} \rangle$ é da ordem de $n^2 a_0 / Z$

(fórmula exata $\frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$),

o que condiz com o fato, que
 n quantifica a **energia** do orbital.

A distribuição tem $n-l$ máximos em r
 e $n-l-1$ pontos zero, “nós”
 (tirando aquele em $r = 0$).

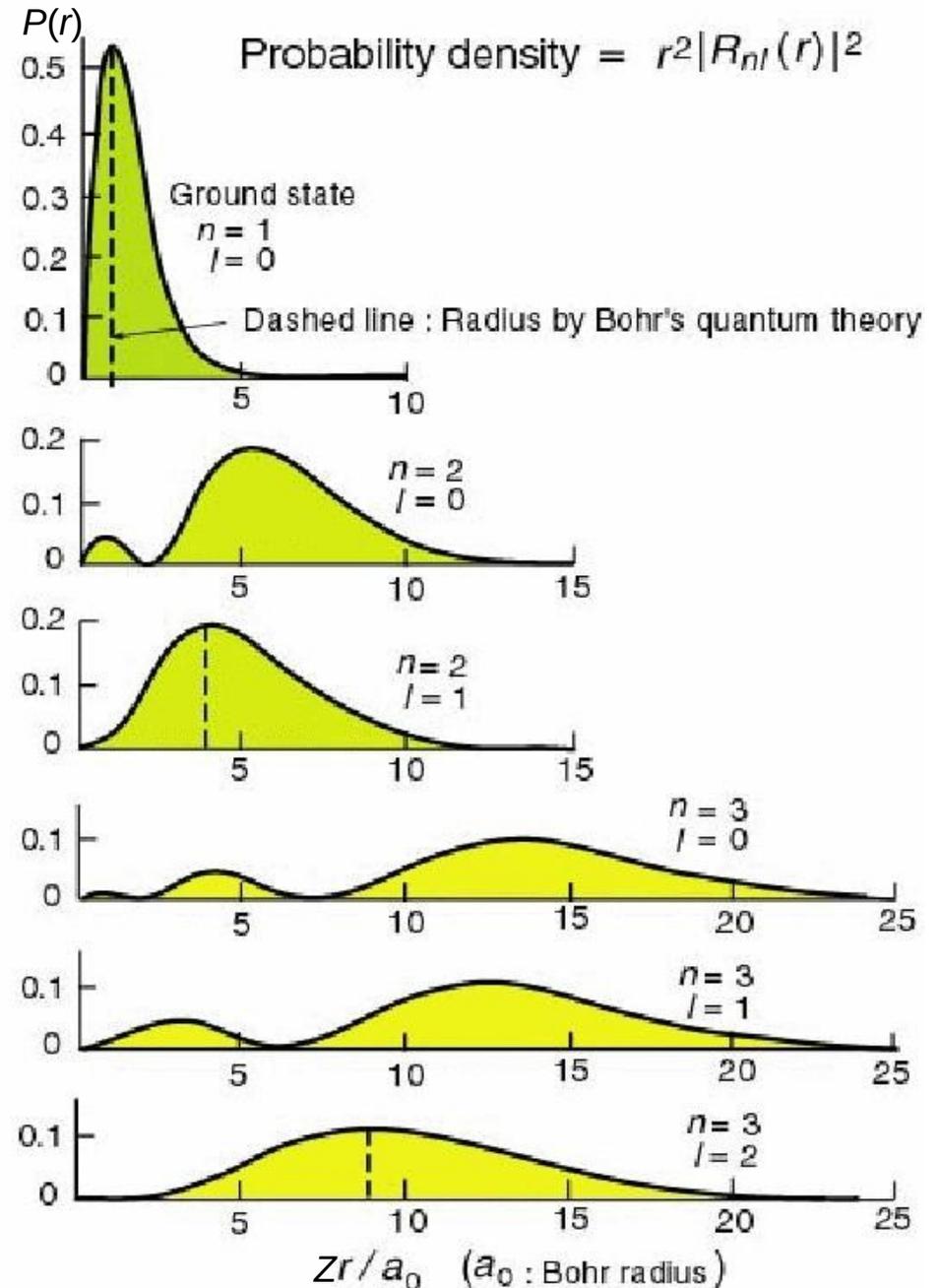


O Átomo de Hidrogênio

Como interpretar a parte **radial**,
 $R_{nl}(r) = e^{-Zr/a_0 n} (Zr/a_0)^l G_{nl}(Zr/a_0)$?

Para $r \rightarrow 0$, $R \propto r^l \Rightarrow P \propto r^{2l+2}$

\Rightarrow apenas para $l = 0$ temos
probabilidade apreciável de $r \approx 0$,
isto é, de achar o elétron perto
do núcleo.



O Átomo de Hidrogênio

Combinando as partes radial e angular
 => As funções de onda completas

n	l	m_l	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$

O Átomo de Hidrogênio

As funções **probabilidade** de **estadia** do elétron P_{nlm_l} que correspondem às soluções n, l, m_l ,

$$P_{nlm_l}(\mathbf{r}) = |\psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2,$$

são chamadas **orbitais**, e são o análogo quanto-mecânico das órbitas dos elétrons.

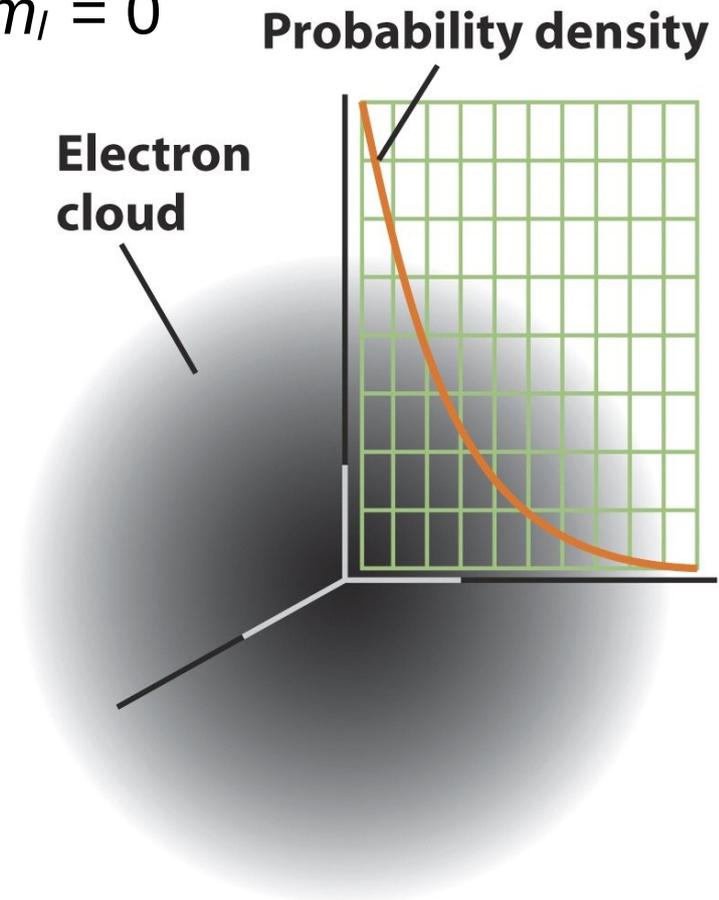
O Átomo de Hidrogênio

Os orbitais

O **estado fundamental** $1s$: $n = 1$, $l = m_l = 0$

$\Rightarrow E = -E_0$, $L = 0$, $\langle r \rangle = r_1 = a_0$

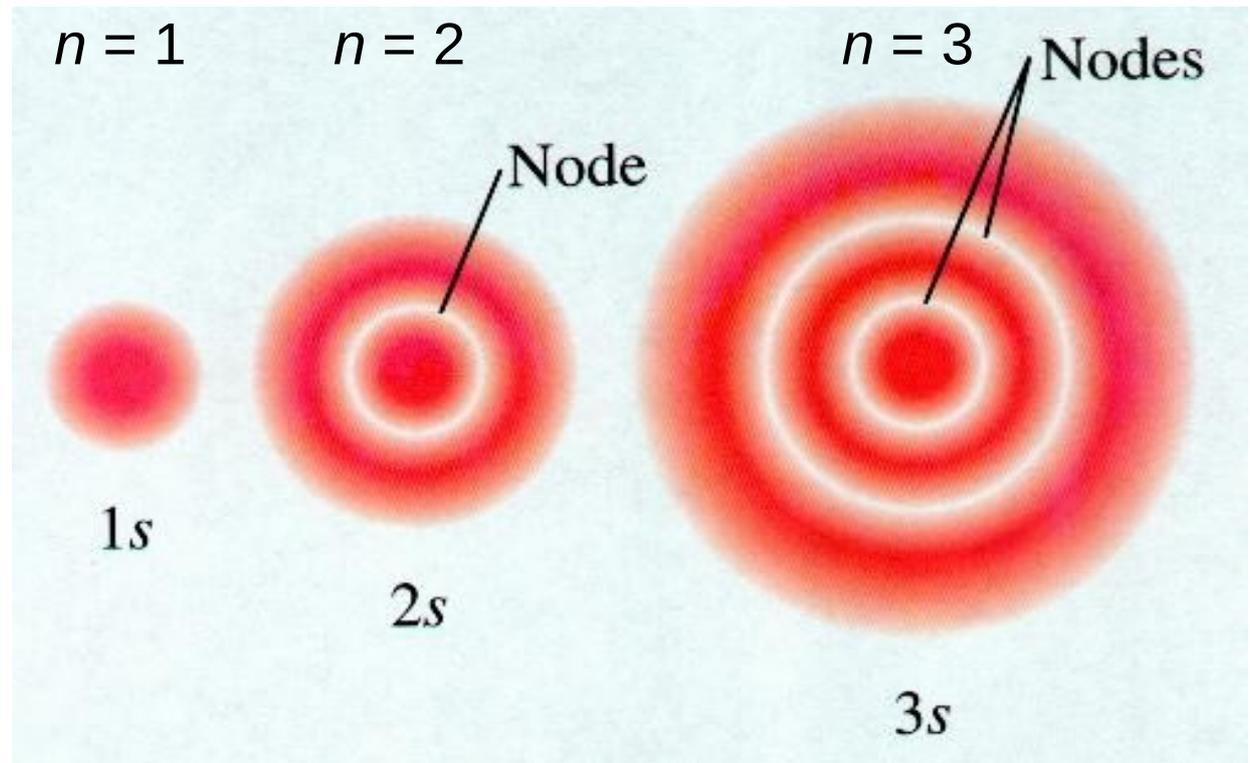
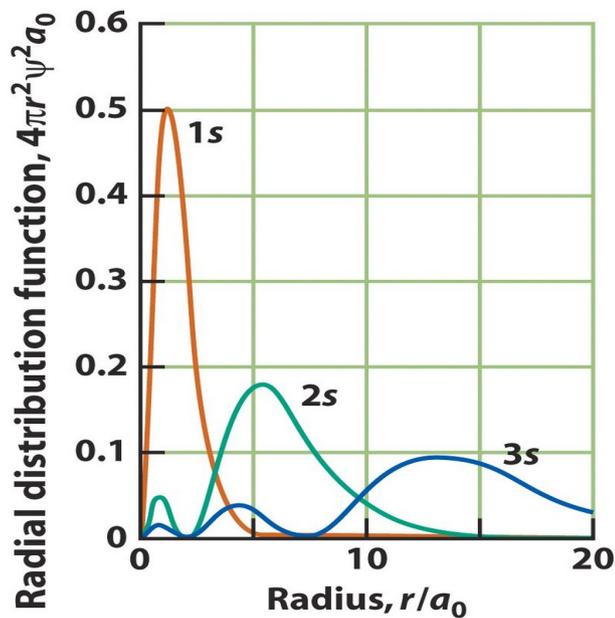
- **Esfericamente simétrica**
(como todos os orbitais s)
- A **probabilidade** de estadia do elétron **cai exponencialmente** com a **distância** do núcleo.



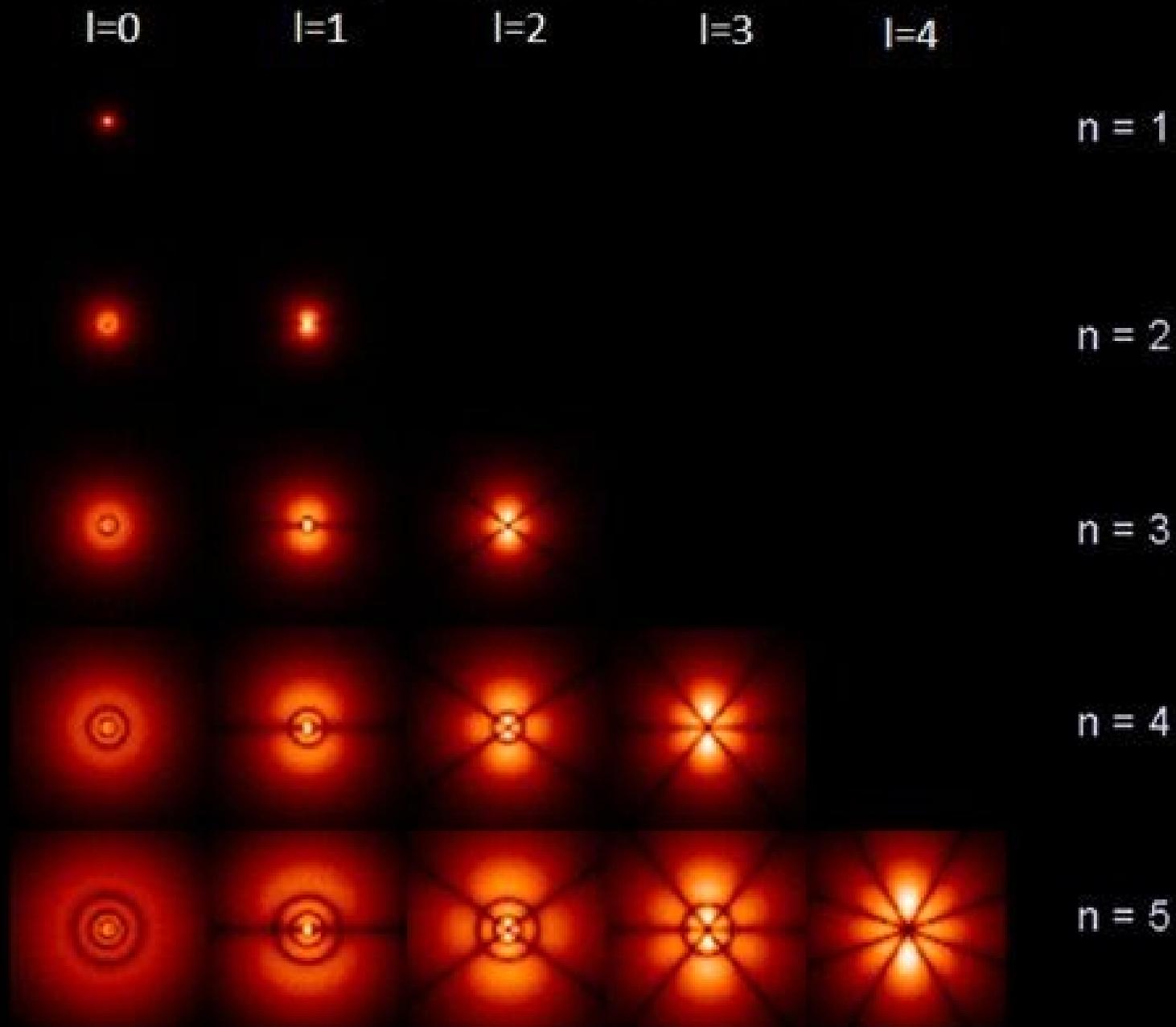
O Átomo de Hidrogênio

Os orbitais

Os $n-l-1$ nós significam que, num dado orbital, há **distâncias nucleocêntricas**, naquelas o **elétron não** pode se **encontrar**, “esferas nodais”. Exemplo: Os três orbitais s (esfericamente simétricas, $l = m_l = 0$, $L = 0$) de mais baixa energia ($n = 1, 2, 3$)



Hydrogen atom orbitals $m_l = 0$



O Átomo de Hidrogênio

Resumo dos números quânticos

1. o número quântico principal n

$n = 1, 2, 3, \dots$: determina a **energia** do elétron: $E_n = -(Z^2/n^2) \cdot E_0$, onde E_0 = energia de Bohr.

As **energias** do Átomo de Hidrogênio mecânico-quântico são as **mesmas** do que no modelo de **Bohr**, senão a mecânica quântica não conseguiria explicar o **espectro de hidrogênio**.

Para **hidrogenóides** (átomos com 1 e⁻), todas as funções de onda com o **mesmo n** (são n^2) têm a **mesma energia E_n** .

=> **degenerescência**

O conjunto das funções de onda com o mesmo n é se chama **camada**.

Deram letras às camadas.

Exemplo: Se diz que um elétron com $n = 3$ encontra-se na camada M.

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

O Átomo de Hidrogênio

Resumo dos números quânticos

2. o número quântico do momento angular, azimutal ou secundário, l

$l = 0, 1, \dots, n-1$: determina o momento angular orbital do elétron:

$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$, onde \hbar = constante de Planck reduzida

São quase os valores de Bohr, mas ao contrário do modelo de Bohr, não é o número quântico n que determina o momento angular.

As funções de onda com os mesmos n e l são da mesma subcamada. Deram letras também.

l	0	1	2	3	4	5	...
subcamada	s	p	d	f	g	h	...

Exemplo: a subcamada com $n = 3$, $l = 2$ se chama 3d.

3. o número quântico magnético m_l (às vezes só m)

$m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$: determina o componente z do momento angular: $L_z = m_l \cdot \hbar$.

Quanto maior $|m_l|$, tanto mais achatado é o orbital na direção dos z.

Notação Espectroscópico do Estado de um Elétron

n [código para l]

Exemplo: Elétron no estado fundamental
($n = 1$ e $l = 0$): $1s$

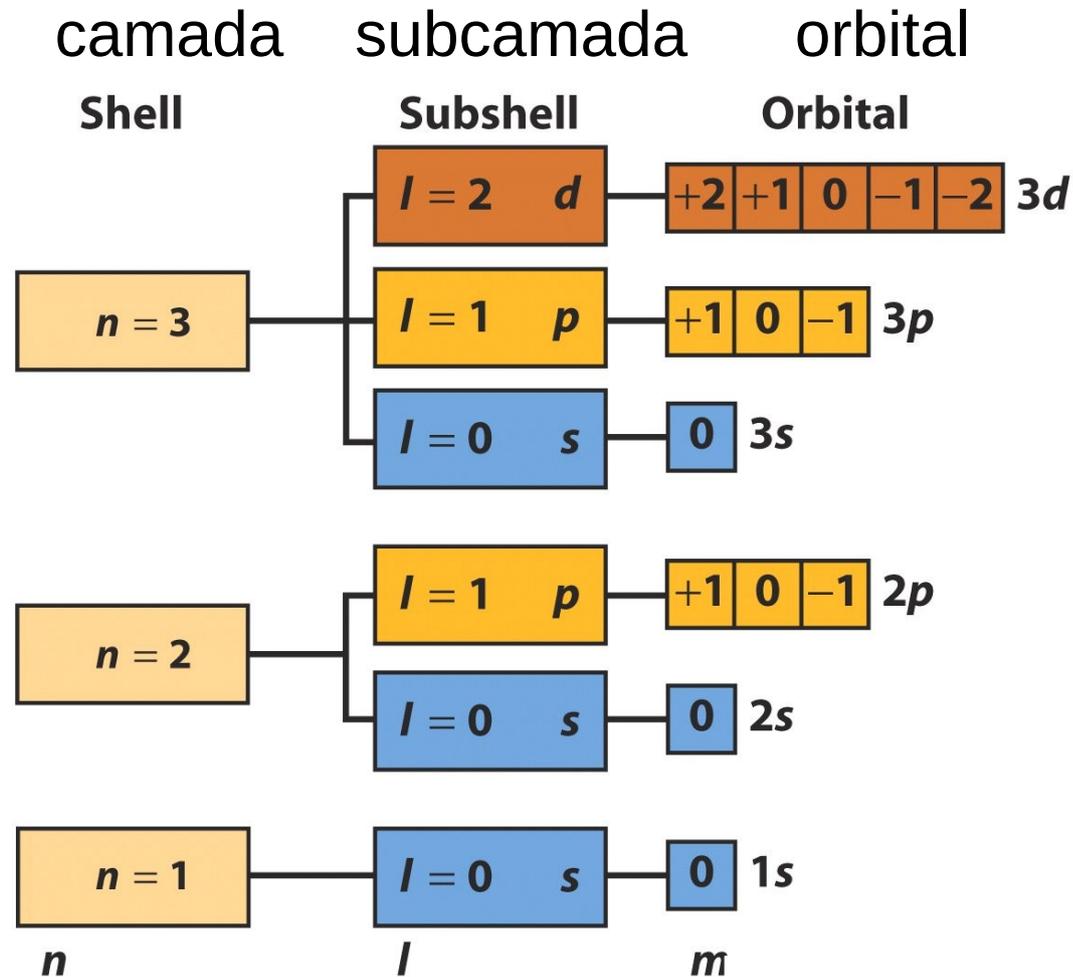
Elétron com $n = 2$, $l = 1$: $2p$

O m_l não aparece nesta notação.

Em uma configuração eletrônica,
2 elétrons em orbitais $2p$: $2p^2$

O Átomo de Hidrogênio

Resumo dos orbitais ($n = 1, 2, 3$)



O Átomo de Hidrogênio

Resumo dos orbitais ($n = 4$)

camada subcamada orbital

$n = 4$

4f	<table border="1"><tr><td>+3</td><td>+2</td><td>+1</td><td>0</td><td>-1</td><td>-2</td><td>-3</td></tr></table>	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	
+3	+2	+1	0	-1	-2	-3			
4d	<table border="1"><tr><td>+2</td><td>+1</td><td>0</td><td>-1</td><td>-2</td></tr></table>	+2	+1	0	-1	-2			
+2	+1	0	-1	-2					
4p	<table border="1"><tr><td>+1</td><td>0</td><td>-1</td></tr></table>	+1	0	-1					
+1	0	-1							
4s	<table border="1"><tr><td>0</td></tr></table>	0	16						
0									

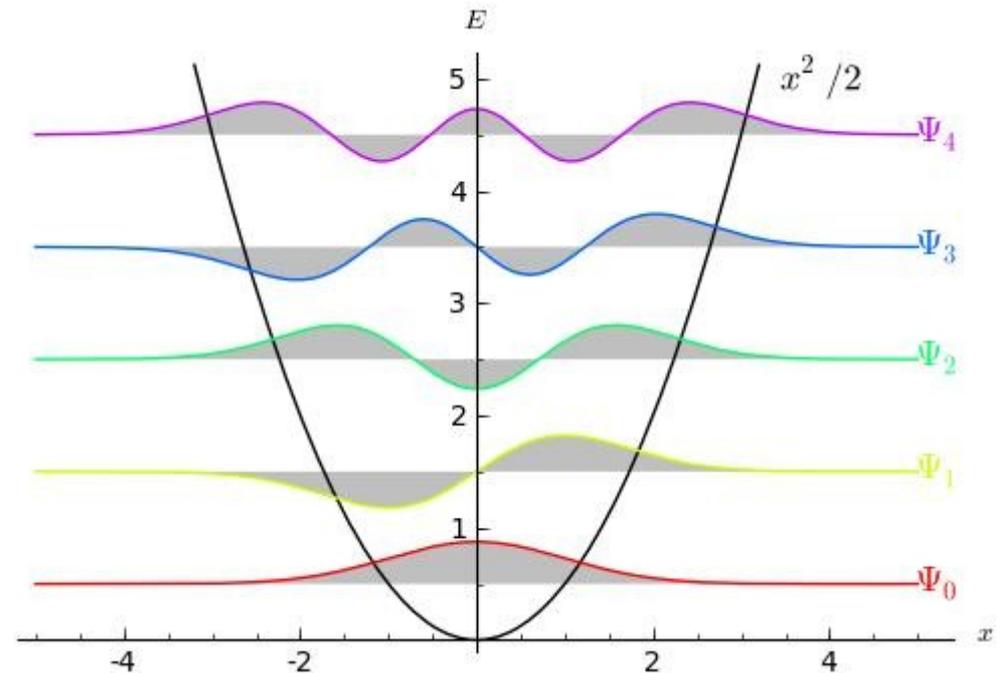
etc.

Física Quântica

FIM PARA HOJE



Universidade Federal do ABC



<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/MQ.html>