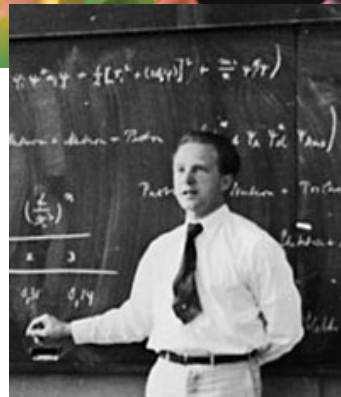


UNIDADE 2 – Aula 5

Átomo de Hidrogênio*

- 5.1 Aplicação da Equação de Schrödinger ao átomo de Hidrogênio
- 5.2 Solução da Equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio
- 5.3 Números Quânticos
- 5.4 Efeitos Magnéticos no Espectro Atômico – Efeito Zeeman
- 5.5 Spin Intrínseco
- 5.6 Níveis de Energia e Probabilidades Eletrônicas
- 5.7 Superposição de Estados



Werner Heisenberg
(1901-1976)

The atom of modern physics can be symbolized only through a partial differential equation in an abstract space of many dimensions. All its qualities are inferential; no material properties can be directly attributed to it. An understanding of the atomic world in that primary sensuous fashion...is impossible.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

- Werner Heisenberg

5.1: Aplicação da Equação de Schrödinger ao átomo de Hidrogênio

A energia potencial do sistema elétron-próton é eletrostática:

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

Usando a equação de Schrödinger independente do tempo em três dimensões.

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

Para átomos do tipo do Hidrogênio (*hidrogenóides*) (He^+ ou Li^{++})

Substituir e^2 por Ze^2 (Z é o número atômico).

Substituir m pela massa reduzida, μ .

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Coordenadas Esféricas

O potencial $V(r)$ depende da distancia r entre o próton e o elétron.



Simetria radial: usar coordenadas esféricas polares.

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

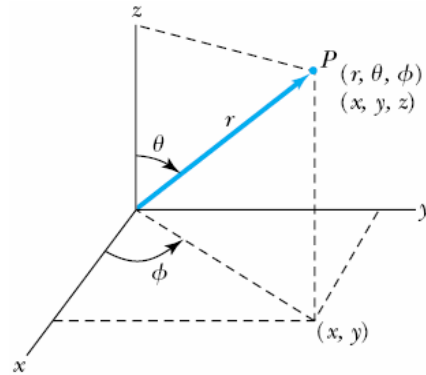
$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

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

$$\theta = \cos^{-1} \frac{z}{r} \text{ (Polar angle)}$$

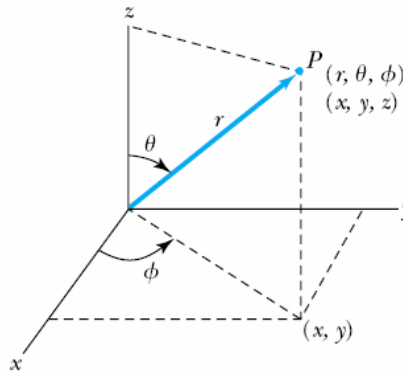
$$\phi = \tan^{-1} \frac{y}{x} \text{ (Azimuthal angle)}$$



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Equação de Schrödinger em Coordenadas Esféricas

Transformando a equação de Schrödinger dada em coordenadas espaciais, para coordenadas esféricas temos:



$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução Separável

A função de onda ψ é uma função de r, θ, ϕ . Esta é uma função potencialmente complicada.

Vamos assumir que ψ seja **separável**, isto é, o produto de três funções, cada uma dependente de apenas uma variável

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)f(\theta)g(\phi)$$

Isto pode tornar nossa vida bem mais simples!! E funciona muito bem!

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

5.2: Solução da equaçãp de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio

Separar a equação resultante em três equações: $R(r)$, $f(\theta)$, e $g(\phi)$.
As derivadas:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = fg \frac{\partial R}{\partial r} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = Rg \frac{\partial f}{\partial \theta} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = Rf \frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2}$$

Substituir:

$$\frac{fg}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{Rg}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{Rf}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) Rfg = 0$$

Multiplicar ambos os lados por $r^2 \sin^2 \theta / Rfg$

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

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução da Equação de Schrödinger para H

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

- r e θ aparecem apenas do lado esquerdo e ϕ aparece sómente do lado direito.
- O lado esquerdo da equação não pode variar se ϕ varia.
- O lado direito não pode variar com r ou θ .



Cada lado precisa ser igual a uma **constante** para a equação ser válida. Vamos estabelecer que esta constante seja $-m_l^2$

$$\frac{d^2 g}{d\phi^2} = -m_l^2 g \quad \text{equação azimutal}$$

É conveniente escolher a solução como sendo $e^{im_l \phi}$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução da Equação de Schrödinger para H

$e^{im_l \phi}$ satisfaz a equação azimutal para qualquer valor de m_l .

Esta solução deve ter um valor único (single valued) para ser uma solução válida para qualquer ϕ :

$$g(\phi = 0) = g(\phi = 2\pi) \quad g(\phi) = g(\phi + 2\pi)$$

$$e^0 = e^{2\pi i m_l}$$

m_l deve ser um inteiro (positivo ou negativo) para isto ser verdade.

Agora vamos igualar o lado esquerdo da equação a $-m_l^2$ e rearranjá-la [dividindo por $\sin^2(\theta)$].

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

Agora, o lado esquerdo depende somente de r , e o lado direito depende somente de θ .

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução da Equação de Schrödinger para H

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V) = \frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{f \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right)$$

Cada lado deve ser igual a uma constante, que vamos colocar convenientemente como $\ell(\ell + 1)$.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} \right] R = 0 \quad \text{Equação Radial}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} \right] f = 0 \quad \text{Equação Angular}$$

Separamos a equação de Schrödinger em três equações diferenciais ordinárias de segunda ordem, onde cada uma contém apenas uma variável.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução da Equação Radial para H

A equação radial é chamada de **equação de Laguerre associada** e as soluções R são chamadas de **funções de Laguerre associadas**. Existem infinitas delas para valores de $n = 1, 2, 3, \dots$

Assumindo que o estado fundamental tem $n = 1$ e $\ell = 0$, vamos achar esta solução.

A equação radial fica:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) R = 0$$

A derivada de $r^2 \frac{dR}{dr}$ leva a dois termos, ficando:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução da Equação Radial para H

Tente a solução: $R = Ae^{-r/a_0}$

A é uma constante de normalização.

a_0 é uma constante com dimensão de comprimento.

Derive R e coloque na equação radial.

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0 \Rightarrow \left(\frac{1}{a_0^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \right) + \left(\frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} - \frac{2}{a_0} \right) \frac{1}{r} = 0$$

Para satisfazer esta equação para qualquer r , ambas expressões em parênteses devem ser igual a zero.

Colocando a segunda expressão igual a zero e resolvendo para a_0 :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

Colocando a primeira expressão igual a zero e resolver para E :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} = -E_0$$

Ambos são iguais aos resultados de Bohr!

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Número Quântico Principal n

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0$$

Existem muitas soluções para a equação de onda radial, uma para cada valor positivo de n .

O resultado para a energia quantizada é:

$$E_n = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{E_0}{n^2} \quad E_0 = \frac{\mu}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 = 13,6 \text{ eV}$$

A energia negativa significa que o elétron e o próton estão ligados.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

5.3: Números Quânticos

Os três números quânticos:

- n : Número quântico Principal
- ℓ : Número quântico do momento angular orbital
- m_ℓ : Número quântico Magnético (azimutal)

As restrições para os números quânticos:

- $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
- $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, 1, \dots, \ell - 1, \ell$

Equivalentemente:

- $n > 0$
- $\ell < n$
- $|m_\ell| \leq \ell$

Os níveis de energia são:

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

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

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Funções de onda radiais para o átomo de H

Table 7.1 Hydrogen Atom Radial Wave Functions

Algumas funções de onda para $R_{n\ell}$

Subscritos em R indicam os valores de n e ℓ .

n	ℓ	$R_{n\ell}(r)$
1	0	$\frac{2}{(a_0)^{3/2}} e^{-r/a_0}$
2	0	$\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{e^{-r/2a_0}}{(2a_0)^{3/2}}$
2	1	$\frac{r}{a_0} \frac{e^{-r/2a_0}}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}}$
3	0	$\frac{1}{(a_0)^{3/2}} \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	$\frac{1}{(a_0)^{3/2}} \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$
3	2	$\frac{1}{(a_0)^{3/2}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução das Equações Angular e Azimutal

As soluções para a equação azimutal são are: $e^{im_\ell\phi}$

Soluções para as equações angular e azimutal estão ligadas pois ambas tem m_ℓ .

Físicos em geral agrupam estas soluções em funções chamadas de **Harmônicos Esféricos**:

$$Y(\theta, \phi) = f(\theta)g(\phi) \quad \text{harmônicos esféricos}$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Harmônicos Esféricos Normalizados

Table 7.2 Normalized Spherical Harmonics $Y(\theta, \phi)$

ℓ	m_ℓ	$Y_{\ell m_\ell}$
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$
1	± 1	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
3	± 1	$\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\phi}$
3	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\phi}$
3	± 3	$\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Solução das Equações Angular e Azimutal

A função de onda radial R e os harmônicos esféricos Y determinam a densidade de probabilidade para vários estados quânticos. A função de onda total $\psi(r, \theta, \phi)$ depende de n , ℓ , e m_ℓ , ficando:

$$\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Número Quântico ℓ do momento angular orbital

- Níveis de energia são **degenerados** com respeito a ℓ (a energia é independente de ℓ).

- Usamos letras para os vários valores de ℓ :

$\ell =$	0	1	2	3	4	5...
Letra =	s	p	d	f	g	h...

- Estados atômicos são geralmente referidos pelos seus valores de n e ℓ .

- Um estado com $n = 2$ e $\ell = 1$ é chamado de estado $2p$.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Número Quântico ℓ do momento angular orbital

Está associado com as partes $R(r)$ e $f(\theta)$ da função de onda.

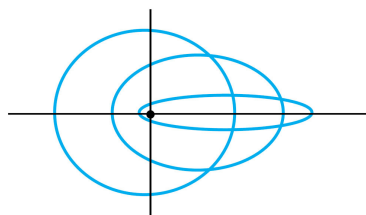
Classicamente, o momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ com $L = mv_{\text{orbital}}r$.

L está relacionado a ℓ por

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

Num estado $\ell = 0$, $L = \sqrt{0(1)}\hbar = 0$

Isto discorda do modelo “planetário” semi-clássico de Bohr onde os elétrons orbitavam no núcleo com $L = n\hbar$.



Órbitas Clássicas—as quais não existem na mecânica quântica

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

- O ângulo ϕ é o ângulo com o eixo z .
- A solução para $g(\phi)$ mostra que m_ℓ é um inteiro e está relacionado a componente z de L :

$$L_z = m_\ell \hbar$$

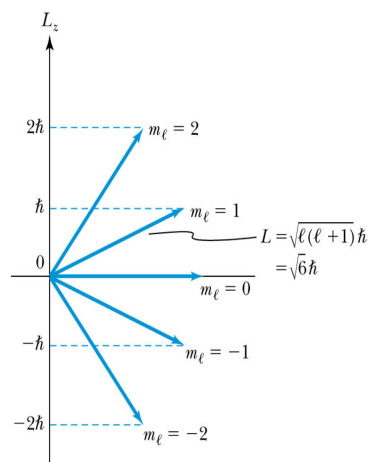
Exemplo: $\ell = 2$:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$

Somente certas orientações de \vec{L} são possíveis. Isto é chamado de **quantização espacial**.

E (exceto quando $\ell = 0$) nós simplesmente não sabemos L_x e L_y !

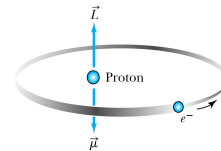
Número Quântico Magnético m_ℓ



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

5.4: Efeitos Magnéticos no Espectro Atômico — Efeito Zeeman

Em 1896, o físico holandês Pieter Zeeman mostrou que as linhas espectrais emitidas pelos átomos num campo magnético se separam em múltiplos níveis de energia. Isto é chamado de **Efeito Zeeman**.



Considere que o átomo se comporta como um pequeno magneto.

Pense no elétron percorrendo uma órbita circular em volta do núcleo, como se fosse uma corrente elétrica onde $I = dq / dt$. Se o período é $T = 2\pi r / v$,

então $I = -e/T = -e/(2\pi r / v) = -e v / (2\pi r)$ área A do anel de corrente

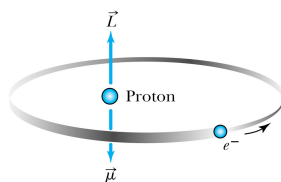
O anel de corrente tem um momento magnético $\mu = IA = [-e v / (2\pi r)] \pi r^2 = [-e/2m] mrv$:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad \text{onde } L = mvr \text{ é o módulo do momento angular orbital.}$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

O Efeito Zeeman

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$



A energia potencial devido ao campo magnético é:

$$V_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Se o campo magnético está na direção z , só nos interessa a direção da componente z do momento magnético μ :

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z = -\frac{e}{2m} (m_\ell \hbar) = -\mu_B m_\ell$$

onde $\mu_B = e\hbar / 2m$ é chamado de **magneton de Bohr**.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

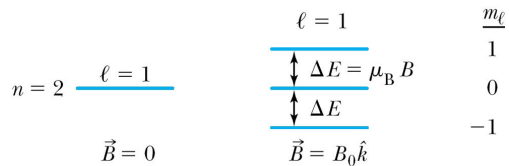
O Efeito Zeeman

O campo magnético separa os níveis m_ℓ . A energia potencial é quantizada e agora também depende do número quântico magnético m_ℓ .

$$V_B = -\mu_z B = +\mu_B m_\ell B$$

Quando um campo magnético é aplicado, o nível $2p$ do hidrogênio atômico é separado em três estados de energia diferentes com uma diferença de energia entre eles dada por $\Delta E = \mu_B B \Delta m_\ell$.

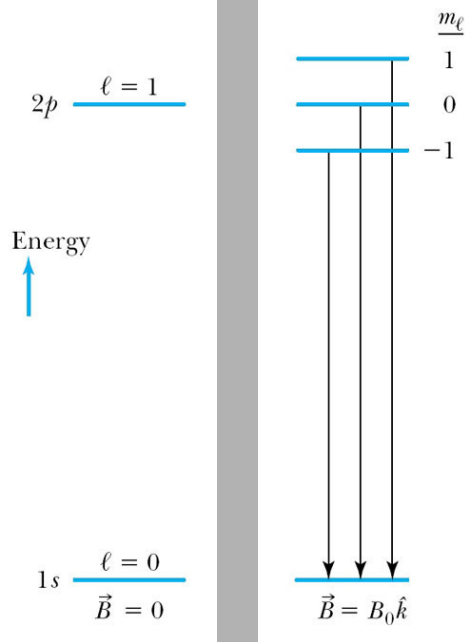
m_ℓ	Energy
1	$E_0 + \mu_B B$
0	E_0
-1	$E_0 - \mu_B B$



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

O Efeito Zeeman

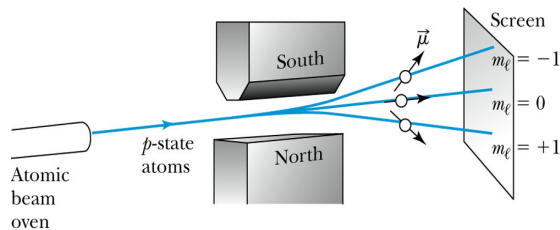
A transição de $2p$ para $1s$, separada pelo campo magnético.



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

O Efeito Zeeman

Um feixe de partículas atômicas num estado $\ell = 1$ passa através de um campo magnético ao longo da direção z .



$$V_B = -\mu_z B$$

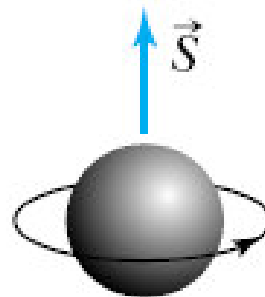
$$F_z = -(dV_B / dz) = \mu_z (dB / dz) = -\mu_B m_\ell (dB / dz)$$

O estado $m_\ell = +1$ será desviado para baixo, o estado $m_\ell = -1$ para cima, e o estado $m_\ell = 0$ não será desviado.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

5.5: Spin Intrínscico

Em 1925, dois estudantes de doutorado Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, na Holanda propuseram que **o elétron deve ter um momento angular intrínscico** e portanto um momento magnético.



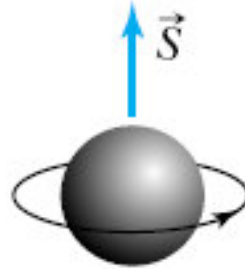
Para explicar seus dados experimentais, eles propuseram então:

o elétron deveria ter um número quântico intrínscico de spin $s = 1/2$.

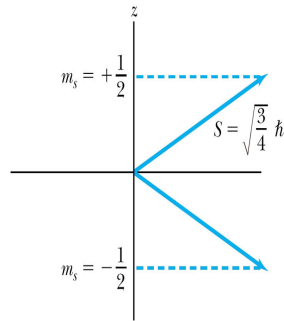
Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Spin Intrínscico

O elétron girante (“spinning”) se comporta como um elétron que faz uma órbita num campo magnético.



O **número quântico magnético de spin** m_s tem somente dois valores, $m_s = \pm 1/2$.



O spin do elétron será para cima (“up”) ou para baixo (“down”) e nunca pode estar girando com seu momento magnético μ_s exatamente na direção do eixo z .

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4}\hbar$$

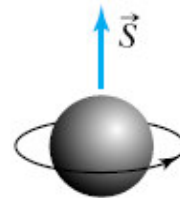
Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Spin Intrínscico

Lembre: $\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m}\vec{L}$ e $\mu_B = e\hbar/2m$

O momento magnético é $\vec{\mu}_s = -(e/m)\vec{S}$, or $-2\mu_B\vec{S}/\hbar$.

O coeficiente de \vec{S}/\hbar é $-2\mu_B$.



Introduzindo o **raio giromagnético**, g : $g_l = 1$ e $g_s = 2$:

$$\mu_L = -\frac{g_l\mu_B\vec{L}}{\hbar} = -\frac{\mu_B\vec{L}}{\hbar} \quad \text{e} \quad \vec{\mu}_s = -\frac{g_s\mu_B\vec{L}}{\hbar} = -2\frac{\mu_B\vec{L}}{\hbar}$$

A componente z de \vec{S} é $S_z = m_s\hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$.

Para uma estado $\ell = 0$ temos:

- Nenhuma separação devido a $\vec{\mu}_s$
- Não existe quantização do espaço devido ao spin intrínscico

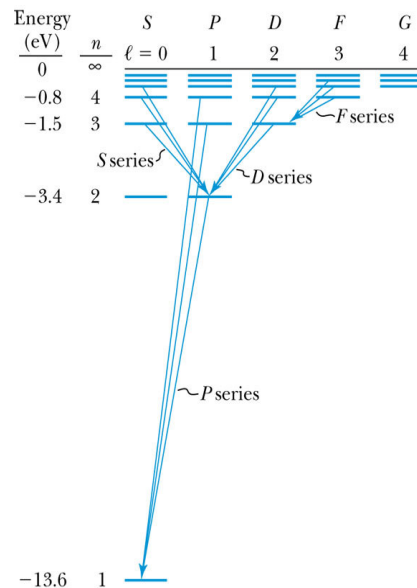
Aplicando m_s , a energia potencial fica: $V_B = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = +\frac{e}{m}\vec{S} \cdot \vec{B}$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

5.6: Níveis de Energia e Probabilidades Eletrônicas

Para o hidrogênio, os níveis de energia dependem do número quântico principal n .

No estado fundamental, uma átomo não pode emitir radiação. Ele pode absorver radiação eletromagnética, ou ganhar energia através de bombardeamento inelástico com partículas.



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Regras de Seleção

Podemos usar as funções de onda para calcular probabilidades de transição para o elétron “pular” de um estado para outro.

■ Transições Permitidas:

Elétrons absorvendo ou emitindo fótons

podem mudar de estados quando $\Delta\ell = \pm 1$ e $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$.

■ Transições Proibidas :

Outras transições são possíveis mas ocorrem com probabilidades muito menores.

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{qualquer} \\ \Delta \ell &= \pm 1 \\ \Delta m_\ell &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Função Distribuição de Probabilidade

Usamos as funções de onda para calcular a distribuição de probabilidades para os elétrons.

A “posição” do elétron é distribuída sobre o espaço e não é bem definida.

Podemos usar a função de onda radial $R(r)$ para calcular a distribuição de probabilidade radial para o elétron.

A probabilidade de encontrar o elétron num elemento diferencial de volume $d\tau$ é

$$dP = \psi^*(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) d\tau$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Função Distribuição de Probabilidade

O elemento diferencial de volume em coordenadas esféricas é

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

Portanto,

$$P(r) \, dr = r^2 R^*(r) R(r) \, dr \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} |g(\phi)|^2 \, d\phi$$

No momento, estamos somente interessados na dependência radial.

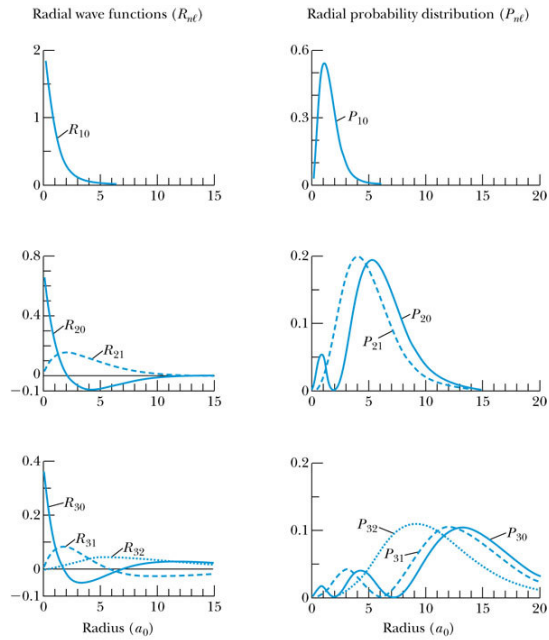
$$P(r) \, dr = r^2 |R(r)|^2 \, dr$$

A **densidade de probabilidade radial** é $P(r) = r^2 |R(r)|^2$ e depende somente de n e ℓ .

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Funções Distribuição de Probabilidade

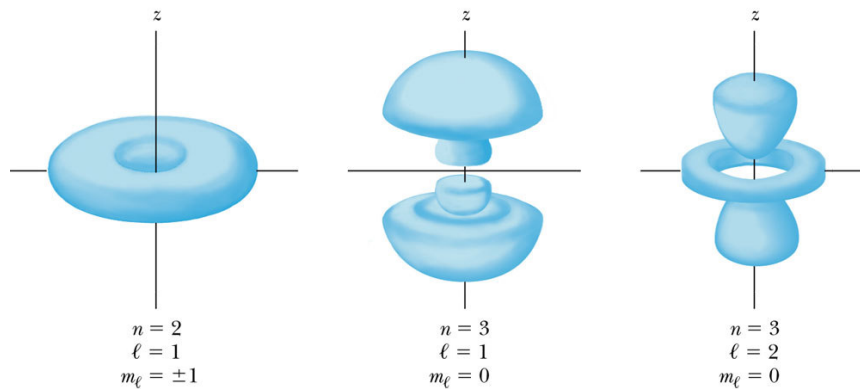
$R(r)$ e $P(r)$ para os estados mais baixos do átomo de hidrogênio.



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Função Distribuição de Probabilidade

A densidade de probabilidade para o átomo de hidrogênio para três diferentes estados eletrônicos.



Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Átomos com muitos elétrons

Quando mais de um elétron está envolvido, o potencial e a função de onda são funções de mais de uma posição:

$$V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Resolvendo a Equação de Schrödinger neste caso pode ser muito difícil. Mas podemos ter uma solução aproximada fazendo o produto de funções de onda para partículas únicas:

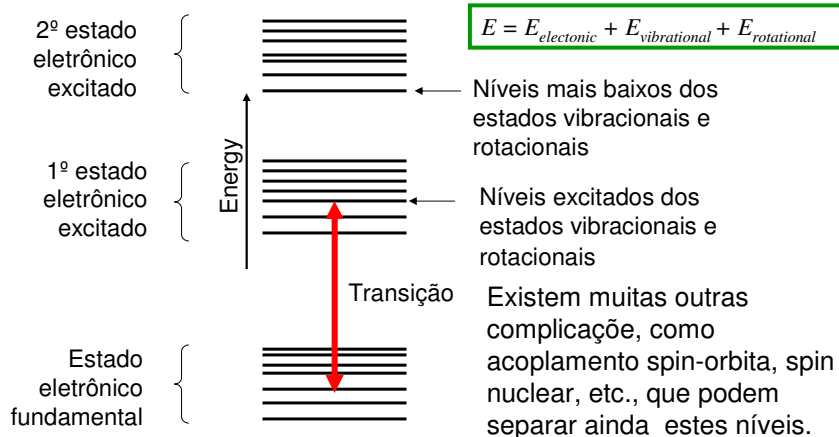
$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi_1(\vec{r}_1, t) \Psi_2(\vec{r}_2, t) \cdots \Psi_N(\vec{r}_N, t)$$

E isto faz com que, para elétrons (e outras partículas com spin $1/2$), todas as Ψ_i 's devem ser diferentes. Isto é o **Princípio de Exclusão de Pauli**.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Moléculas tem muitos níveis de energia

Níveis de energia típicos para uma molécula:



Como resultado, moléculas geralmente tem espectros muito complexos.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Princípio de Incerteza Generalizado

Definindo a **Comutação** de dois operadores, A e B , como:

$$[A, B] \equiv AB - BA$$

Então a relação de incerteza entre dois observáveis correspondentes será:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [A, B] \Psi \right|$$

Assim se A e B comutam, os dois observáveis podem ser medidos simultaneamente. Se não, eles não podem. Exemplo: momento (p) e posição (x)

$$[p, x] \Psi \equiv (px - xp) \Psi = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) (x\Psi) - x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi$$

Lembre:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi - i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) - x \left(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -i\hbar \Psi$$

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [p, x] \Psi \right| = \frac{1}{2} \left| -i\hbar \int \Psi^* \Psi \right| = \frac{\hbar}{2} \longrightarrow \Delta p \Delta x \geq \hbar / 2$$

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Dois tipos de incerteza em Mecânica Quântica

Nós vimos que algumas quantidades (por exemplo, níveis de energia) podem ser calculados precisamente, e alguns não podem, como o momento angular orbital (L_x).

Independente do caso, a precisão dos valores medidos está limitada pelo Princípio de Incerteza. Por exemplo, energias podem somente ser medidas com uma precisão de $\hbar / \Delta t$, onde Δt é o tempo usado para fazer a medida.

E existe outro tipo de incerteza: nós, muitas vezes, não sabemos em que estado o átomo se encontra!

Por exemplo, suponha que temos um conjunto de 100 átomos, que nós excitamos com apenas um fóton. Sómente um átomo (dos 100) será excitado, mas qual deles? Nós podemos dizer que cada átomo tem 1% de chance de estar num estado excitado e 99% de chance de estar no estado fundamental. Isto é chamado de **superposição de estados**.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

5.7: Superposição de estados



Estados estacionários são estacionários. Mas um átomo pode estar numa **superposição** de dois estados estacionários, e esta superposição se move.

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_1\psi_1(\vec{r})\exp(-iE_1t/\hbar) + a_2\psi_2(\vec{r})\exp(-iE_2t/\hbar)$$

A probabilidade $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |a_1\psi_1(\vec{r})|^2 + |a_2\psi_2(\vec{r})|^2 +$
é dada por:

$$2\text{Re } a_1\psi_1(\vec{r})a_2\psi_2^*(\vec{r})\exp[i(E_2 - E_1)t/\hbar]$$

Onde $|a_i|^2$ é a probabilidade do átomo estar num estado i .

Interessante!!! Esta falta de conhecimento sobre qual estado o átomo se encontra, significa fisicamente que o átomo está vibrando!

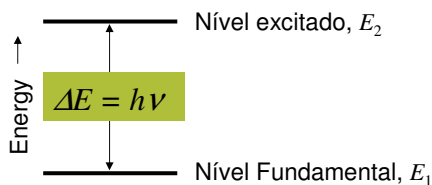
Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS

Superposição de estados

Vibrações ocorrem numa frequência que é dada pela diferença de energia entre os dois níveis.

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |a_1\psi_1(\vec{r})|^2 + |a_2\psi_2(\vec{r})|^2 +$$

$$2\text{Re } a_1\psi_1(\vec{r})a_2\psi_2^*(\vec{r})\exp[i(E_2 - E_1)t/\hbar]$$



O átomo está vibrando a uma frequência ν .

O átomo está no mínimo parcialmente num estado excitado.

Márcia Russman Gallas (FIS01184) IF-UFRGS