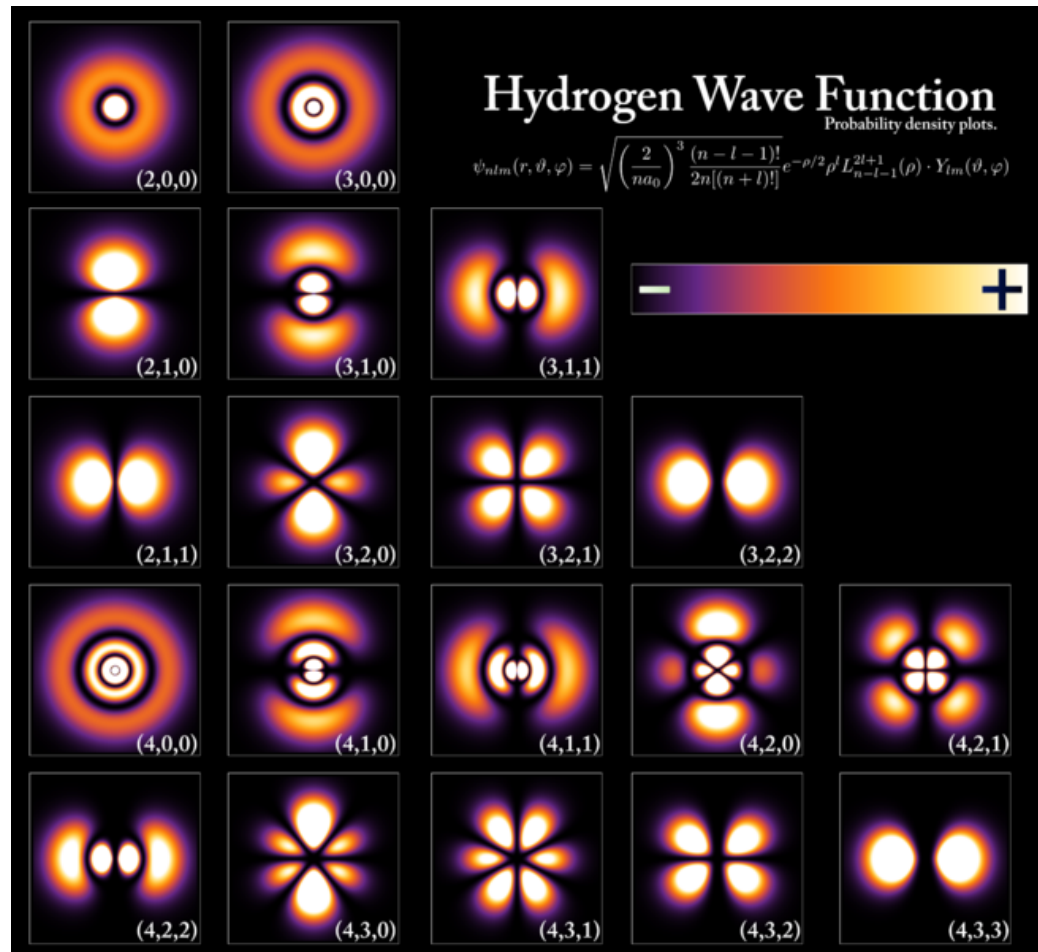


## 6. O átomo de hidrogénio

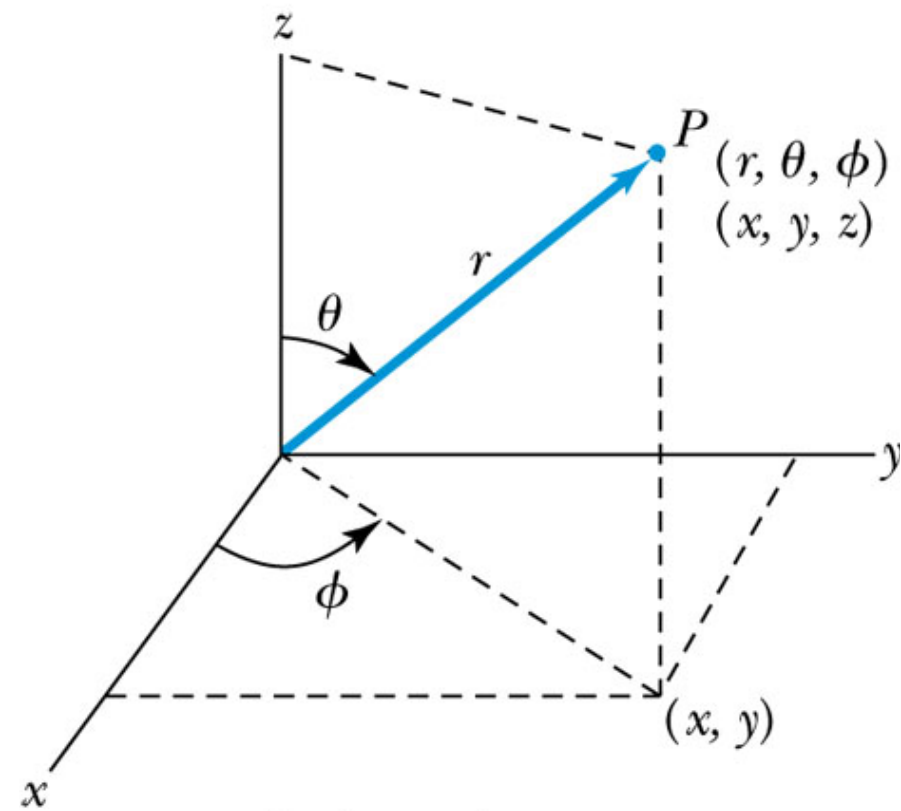


## Potencial central

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

Equação de Schrödinger independente tempo

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



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

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

$$z = r \cos \theta$$

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

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

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

## Equação em coordenadas esféricas

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

Esta equação admite soluções de variáveis separadas:

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

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

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

multiplicando por  $r^2 \sin^2 \theta / R \Theta \Phi$

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

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

O lado esq. da eq. depende de  $r$ ,  $\theta$  mas o lado dir. só depende de  $\phi$ . A forma de satisfazer a igualdade é cada lado ser igual a constante.

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m_L^2 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_L^2 \Phi \quad \text{Eq. azimutal}$$

sendo  $-m_L^2 < 0$  as soluções são funções periódicas  $\Phi \sim e^{im_L \phi}$

Dado que  $\phi$  é o ângulo azimutal, e tendo em consideração a simetria do potencial fisicamente devemos ter

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \Rightarrow e^{im_L\phi} = e^{im_L(\phi + 2\pi)}$$

em particular

$$\Phi(0) = \Phi(0 + 2\pi) \Rightarrow e^0 = 1 = e^{im_L(2\pi)}$$

tomando então a parte real de  $e^{im_L\phi} \rightarrow \cos(m_L\phi)$

$$1 = \cos(m_L 2\pi)$$

$$m_L 2\pi = 0 + n 2\pi \Rightarrow m_L = n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

voltando à parte esquerda da equação

$$-\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta (E - V(r)) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = -m_L^2$$

separando em duas partes uma dependendo em  $r$  e outra em  $\theta$

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

Mais uma vez temos apenas uma variável de cada lado da equação.

Vamos escolher para constante o valor  $l(l+1)$

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

$$\frac{m_L^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = l(l+1)$$



Reescrevemos as equações na seguinte forma:

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

barreira angular de  
potencial

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m_L^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad \text{Equação angular}$$

## Soluções da equação radial

A equação diferencial para R é conhecida como a equação associada de Laguerre e as soluções são os polinómios associados de Laguerre.

Começando por analisar o caso  $l=0$

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

$$R = Ae^{-r/a_0} \quad \text{tentativa de solução}$$

$$\frac{dR}{dr} = -\frac{R}{a_0}$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{R}{a_0^2}$$

$$\frac{R}{a_0^2} - \frac{2}{r} \frac{R}{a_0} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R = 0$$

reescrevendo a equação

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

Uma parte depende de  $E$  e a outra de  $r$

a única forma da igualdade se verificar para qualquer valor de  $r$  é:

$$\left( \frac{1}{a_0^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \right) = 0 \quad , \quad \left( \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} - \frac{2}{a_0} \right) = 0$$

$$a_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \right)$$

raio de Bohr

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} = -13.6 \text{ eV}$$

Energia do 1º nível

# Introdução dos números quânticos

A solução completa da equação radial requer a introdução do número quântico  $n=1,2,\dots$

Da aplicação de condições fronteira (**as funções radiais têm que tender para zero no infinito**) e as funções angulares devem ser periódicas. Todas as funções devem ser continuas bem como as suas derivadas.

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

Notar que os níveis de energia não dependem do número quântico  $l$  (apenas de  $n$ ).

Dizem-se degenerados relativamente a  $l$

$$l=0,1,2,\dots,n-1$$

Em cada nível existem  $n^2$  estados degenerados em energia

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

## Momento angular L e o número quântico l

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

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

O valor obtido não concorda com o valor da teoria de Bohr

$$L = n\hbar$$

Notar que  $n > 0$ , não permite  $L=0$

A teoria de Bohr é bastante limitada

Notar que os níveis de energia não dependem do número quântico l (apenas de n). Dizem-se degenerados relativamente a l

## Projecção do momento angular $L_z$ e o número quântico $m_L$

A rotação em torno de  $zz$  é medida com base no ângulo  $\phi$ .

O momento angular de um corpo de momento de inércia  $I$  que roda em torno de um eixo é dado por

$$L_z = I \dot{\phi} \quad \text{notar a semelhança com} \quad p_z = m \dot{z}$$

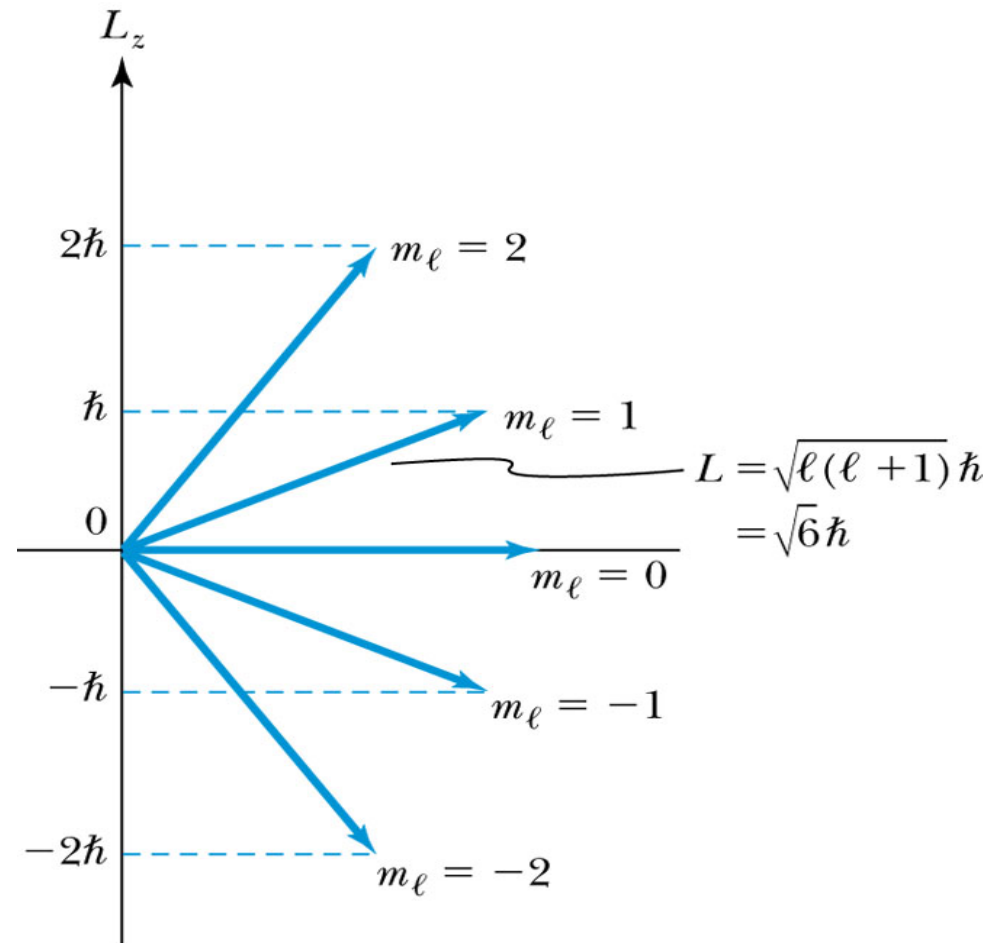
$$L_z = m_L \hbar$$

## Quantificação da projecção do momento angular: quantificação do espaço

Notar que:

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

$L$  é o comprimento do vector momento angular



$L^2$  e  $L_z$  podem ser conhecidos em simultâneo,  
mas não uma das outras projecções  $L_x$  ou  $L_y$ .

O conhecimento simultâneo das 3 componentes viola o principio de incerteza:

Se  $\vec{L}$  é conhecido o movimento do electrão é num plano perpendicular a  $\vec{L}$ .

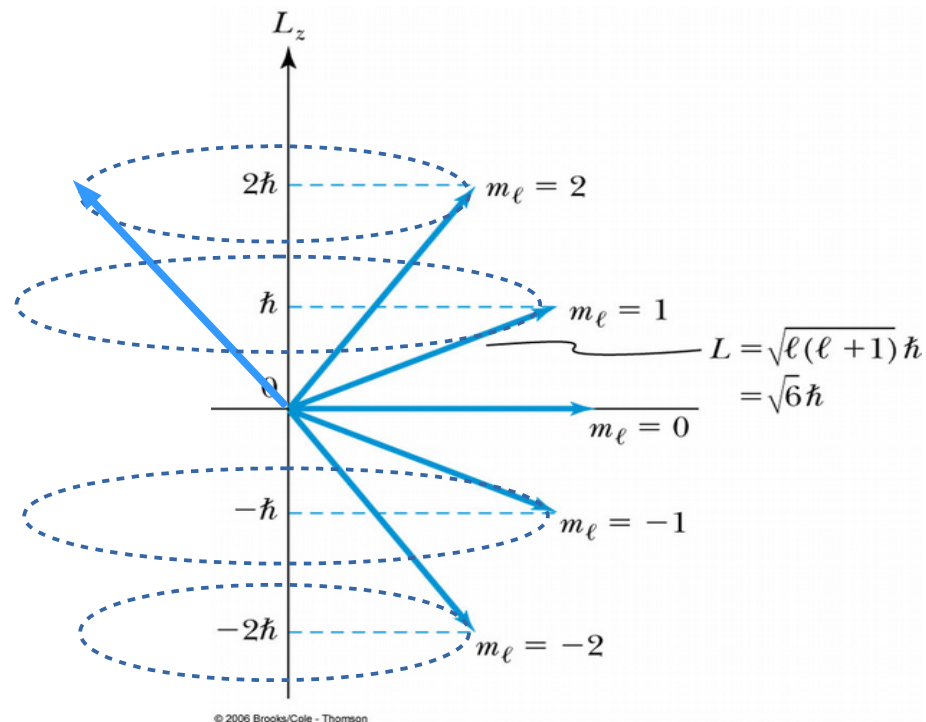
O vector velocidade também está contido nesse plano (só existiria  $v_x$  e  $v_y$  sendo  $v_z=0$ )  
pelo que conheceríamos em simultaneo  $z$  e  $p_z$ .



$$\Delta \phi \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{relação de incerteza}$$

Se conhecemos o valor de  $L_z$  não podemos conhecer o valor de  $\phi$ .

Há uma precessão em torno do eixo dos  $z$  para estados com  $L_z$  bem determinado



## Porquê $l(l+1)$ ?

É experimentalmente comprovado que  $L_z$  varia de  $-l$  a  $+l$  ( $2l+1$  valores)

As 3 componentes são equivalentes  $\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \langle L_z^2 \rangle$

$$\langle L^2 \rangle = 3 \langle L_z^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=+l} m^2 \hbar^2 = l(l+1) \hbar^2$$

$$\sum_{m=1}^{m=+l} m^2 = \frac{1}{6} l(l+1)(2l+1) \Rightarrow \sum_{m=-l}^{m=+l} m^2 = \frac{1}{3} l(l+1)(2l+1)$$

## Soluções da equação angular

A equação angular contém o parâmetro  $m_l$  pelo que as soluções da equação angular e azimutal estão interligadas.

A parte  $\Theta(\theta)$  é dada pelos polinómios de Legendre

No seu conjunto  $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  constituem as funções harmónicas esféricas  $Y(\theta,\phi)$

## Função de Onda

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

**Table 7.1** Hydrogen Atom Radial Wave Functions

$n$	$\ell$	$R_{n\ell}(r)$
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	$\frac{1}{(a_0)^{3/2}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$

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

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

**TABLE 7.1 Some Hydrogen Atom Wave Functions**

$n$	$l$	$m_l$	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
1	0	0	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	0	0	$\frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$\frac{2}{(3a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	1	0	$\frac{8}{9\sqrt{2}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	1	$\pm 1$	$\frac{8}{9\sqrt{2}(3a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	2	$\pm 1$	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$
3	2	$\pm 2$	$\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_0)^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$

## Funções densidade de probabilidade

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

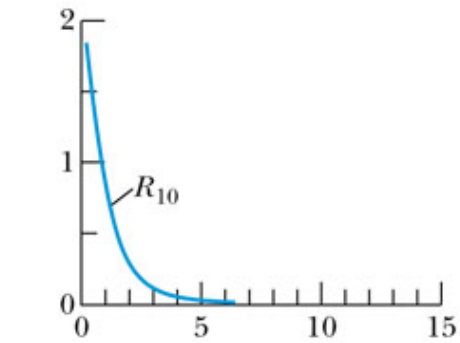
$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad \text{elemento volume em coordenadas esféricas}$$

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

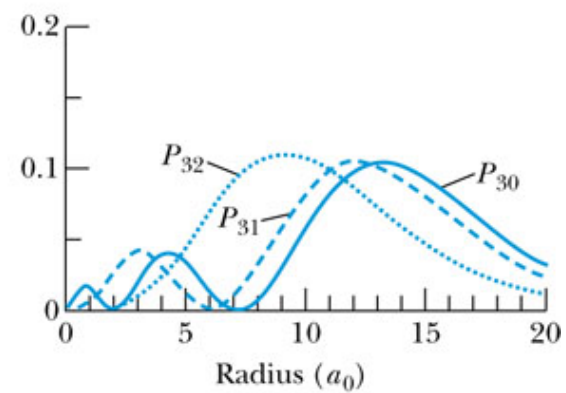
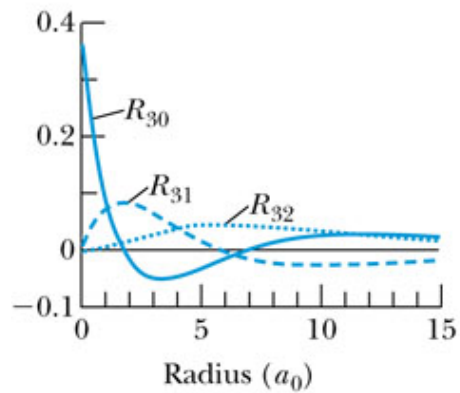
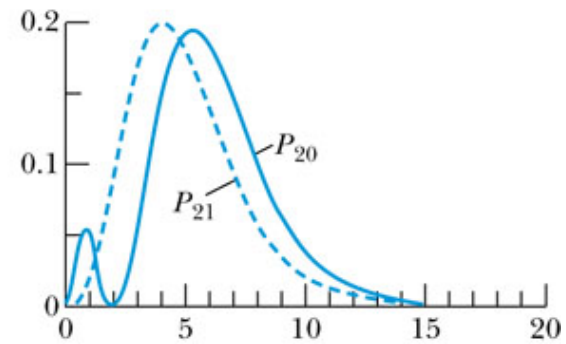
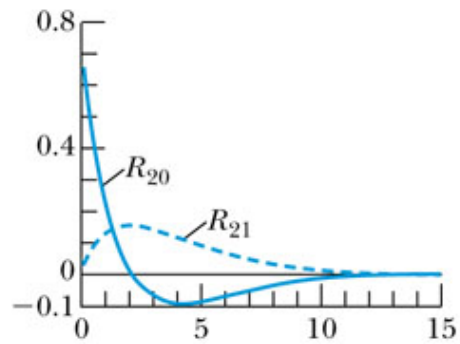
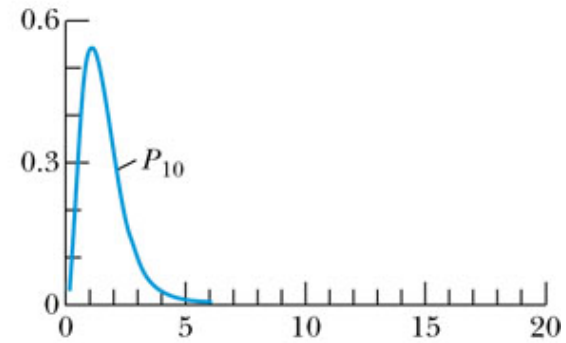
As funções  $Y(\theta, \phi)$  estão normalizadas pelo que:

$$P(r) dr = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr$$

Radial wave functions ( $R_{n\ell}$ )



Radial probability distribution ( $P_{n\ell}$ )



(a)

(b)



## Raio médio do átomo hidrogénio para $n=1$

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad a_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \right) \quad \text{raio de Bohr}$$

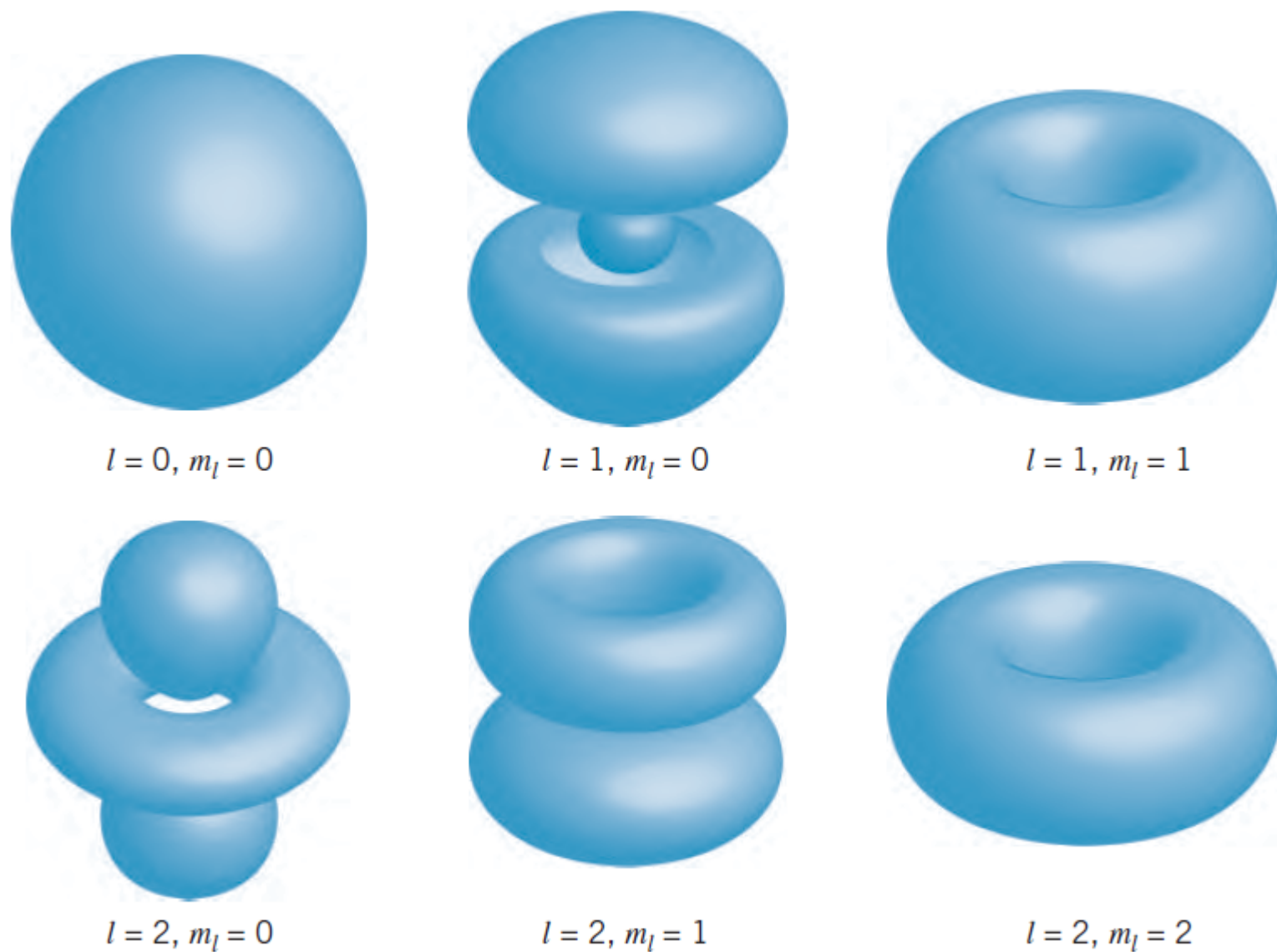
$$P(r)dr = r^2 R_{10}^2(r)dr \quad \text{distribuição de probabilidade}$$

Valor mais provável da distância ao núcleo (máximo da distribuição)

$$\frac{dP}{dr} = 0 \Rightarrow r = a_0$$

Valor médio da distância ao núcleo

$$\langle r \rangle = \int r P(r) dr = \int r^3 R_{10}^2(r) dr \quad \langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0$$



**FIGURE 7.9** Representations of  $|\psi|^2$  for different sets of quantum numbers. The  $z$  axis is the vertical direction. The diagrams represent surfaces on which the probability has the same value.

Para a explicação de algumas ligações químicas é mais útil a representação das orbitais em termos de combinações lineares das soluções de Schrödinger para o átomo de hidrogénio.

Como exemplo para o nível  $n=2$ ,  $l=1$ , designando  $\psi_{210}$ ,  $\psi_{211}$  e  $\psi_{21-1}$  as soluções da equação de Schrödinger para este estado construímos as combinações lineares

$$[\psi_{2p}]_x = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{211} + \psi_{21-1}]$$

$$[\psi_{2p}]_y = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{211} - \psi_{21-1}]$$

