Aula 3ª (22/Abr)

Na aula de hoje:

* Revisão das aulas anteriores.
* Auto-energias do átomo de hidrogénio.
* Orbitais atómicos.
* Átomos hidrogenóides.

Revisão das últimas aulas

* Partícula num potencial central.
* Sistema de duas partículas descrito como sistema de uma partícula
* Átomo de Hidrogénio.

Capítulo 10: Partícula num potencial central e o átomo de hidrogénio

(10.3) Átomo de hidrogênio

Na última aula vimos que podemos escrever eq. Schr. radial (para o potencial de Coulomb) como

$$-r^2 \frac{d^2}{dr^2} u(r) = \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} \cdot r^2 + \frac{\mu e^2}{2\pi \varepsilon_0 \hbar^2} \cdot r - l(l+1) \right] u(r)$$

que tem a forma da eq. de Whittaker,

$$z^2 \cdot \frac{d^2}{dz^2} W(z) = \left[\frac{z^2}{4} - \kappa z + \left(m^2 - 1/4\right) \right] W(z) ,$$

que tem soluções do tipo

$$W(z) = z^{m+1/2} \cdot e^{-z/2} \cdot g(z)$$

Vimos também que

$$\frac{d^2 W}{dz^2} = z^{m+1/2} \cdot e^{-z/2} \left[g''(z) + \frac{g'(z)}{z} (2m+1-z) + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{z^2}\left(m^2 - \frac{1}{4}\right) - \frac{1}{z}\left(m + 1/2\right) \right) g(z) \right]$$

Inserindo esta segunda derivada na eq. de Whittaker obtemos

$$z^2\left[g''(z) + \frac{g'(z)}{z}(2m+1-z) + g(z).(\dots)\right].\cancel{z^{m+1/2}}.\cancel{e^{-z/2}} =$$

$$= \left[\frac{z^2}{4} - kz + (m^2-1/4)\right] g(z).\cancel{z^{m+1/2}}.\cancel{e^{-z/2}}$$

$$\Rightarrow z^2.g'' + z.g'(2m+1-z) + g.\left[\cancel{\frac{z^2}{4}} + \cancel{\left(m^2-\frac{1}{4}\right)} - z\left(m+\frac{1}{2}\right)\right] =$$

$$= \left[\cancel{\frac{z^2}{4}} - kz + \cancel{(m^2-1/4)}\right] g(z)$$

$$\Rightarrow z\, g''(z) + g'(z).(2m+1-z) + g(z).\left(k-m-\frac{1}{2}\right) = 0$$

Podemos resolver esta eqç admitindo que $g(z)$ é uma série de potências

$$g(z) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n . z^n ,$$

tal que as suas derivadas em z podem ser escritas como

$$g'(z) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n . n\, z^{n-1} ,$$

$$g''(z) \quad \sum_{n=0}^{\infty} b_n . n . (n-1) . z^{n-2} ,$$

que substituindo na eqç de Whittaker

$$\sum_{n=0}^{\infty} b_n\, n.(n-1).\, z^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty} b_n . n .\, z^{n-1}(2m+1-z)$$

↳ $n = n-1$ ↳ $n = n-1$

$$+ \sum_{n=0}^{\infty} b_n .\, z^{n}\left(k - m - 1/2\right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{n=0}^{\infty}\left[(n+1).(n+2m+1).b_{n+1} + \left(k-n-m-\tfrac{1}{2}\right)b_n\right].\, z^{n} = 0$$

Esta série será zero para todo z se todos os coeficientes forem zero, i.e.

$$(n+1).(n+2m+1).b_{n+1} + \left(k-n-m-\tfrac{1}{2}\right)b_n = 0$$

$$\Leftrightarrow b_{n+1} = \frac{n+m+1/2-k}{(n+1)(n+2m+1)} . b_n$$

Desta relação de recorrência é claro que

$$\lim_{n\to\infty} \frac{b_{n+1}}{b_n} \longrightarrow \frac{1}{n} ,$$

que, comparando com $e^{z/2}$ que aparece no denominador do ansatz para $W(z)$

$$e^{z/2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{z}{2}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \overbrace{\frac{1}{2^n . n!}}^{= c_n} z^n ,$$

que no limite $n \to \infty$, tem razão entre c_n sucessivos dado por

$$\lim_{n\to\infty} \frac{c_{n+1}}{c_n} = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{2.(n+1)} \longrightarrow \frac{1}{2n}$$

que nos leva à conclusão que os coefs. do numerador caem mais lentamente que os do denominador na função

$$W(z) = z^{m+1/2} . e^{-z/2} . g(z)$$

$$= \frac{\sum_{n=0} b_n . z^{n+m+1/2}}{\sum_{m=0} c_m . z^m} .$$

Assim, o comportamento de $W(z)$ quando $z \to \infty$ é dominado pelo numerador

↳ $W(z)$ não converge para zero se série for infinita

Como queremos $W(z) \longrightarrow 0$ quando $z \longrightarrow \infty$, para f.o. ser normalizável, vamos ter que requerer que série $\sum_{n=0} b_n \cdot z^n$ seja finita

↳ Isto implica que terá que haver um inteiro $n_0 \in \mathbb{N}_0$ tal que

$$n_0 + m - k + 1/2 = 0 \quad ,$$

o que será suficiente para a série no denominador ser finita

$$g(z) = \sum_{n=0}^{n_0} b_n \cdot z^{n+m+1/2} \quad ,$$

$$b_{n+1} = \frac{n + m + 1/2 - k}{(n+1)(n+2m-1)} \quad ,$$

e assim $W(z)$ será normalizável.

Isto dá-nos as soluções $W(z)$ da eq. de Whittaker que são normalizáveis,

$$W(z) = z^{m+1/2} \cdot e^{-z/2} \cdot g(z) \, .$$

Voltando à eqç Schr. radial, mostremos como a podemos transformar na eqç Whittaker:

$$r^2 \frac{d^2}{dr^2} u(r) = \left[-\frac{2\mu E}{\hbar^2} r^2 - \frac{\mu e^2}{2\pi \varepsilon_0 \hbar^2} \cdot r + l(l+1) \right] \cdot u(r)$$

Aplicando a seguinte transf. de variável

$$\frac{z^2}{4} = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \cdot r^2 \Rightarrow z = \frac{\sqrt{-8\mu E}}{\hbar} \cdot r \,,$$

que é transf. válida para $E<0$, i.e. para os estados ligados do potencial $V_{ef}(r)$ que é exactamente o que queremos.

Fazendo esta transformação de variáveis ficamos com

$$z^2 \frac{d^2 \tilde{u}(z)}{dz^2} = \left[\frac{z^2}{4} - \frac{\mu e^2}{2\pi \varepsilon_0 \hbar^{\cancel{2}}} \frac{\cancel{\hbar}}{\sqrt{-8\mu E}} z + l(l+1) \right] \cdot \tilde{u}(z)$$

ou seja, os parâmetros $\underline{k}$ e $\underline{m}$ da eqç de Whittaker são dados por

$$k = \frac{e^2}{2\pi\varepsilon_0 \hbar}\sqrt{-\frac{\mu}{8E}}$$

$$m^2 - 1/4 = l^2 + l \iff m = \pm\sqrt{l^2 + l + 1/4}$$

$l \geq 0$

$$\iff m = \pm\sqrt{(l+1/2)^2} = \boxed{+}\,(l+1/2)$$

escolhemos $m = l + 1/2$ pois é essa a única solução compatível com o "bom comportamento" na origem, tal que $W(z=0) = 0$ (da condição em 10.1 que requer $u_{k,l}(0) = 0$).

10.3.1) Níveis energia do átomo de hidrogénio

Os valores admitidos para as energias do átomo de hidrogénio podem ser obtidos substituindo k e m na condição $n_0 + m - k + 1/2 = 0$ com $n_0 \in \mathbb{N}_0$,

$$\Rightarrow n_0 + (l + 1/2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar}\sqrt{-\frac{\mu}{2E}} + 1/2 = 0$$

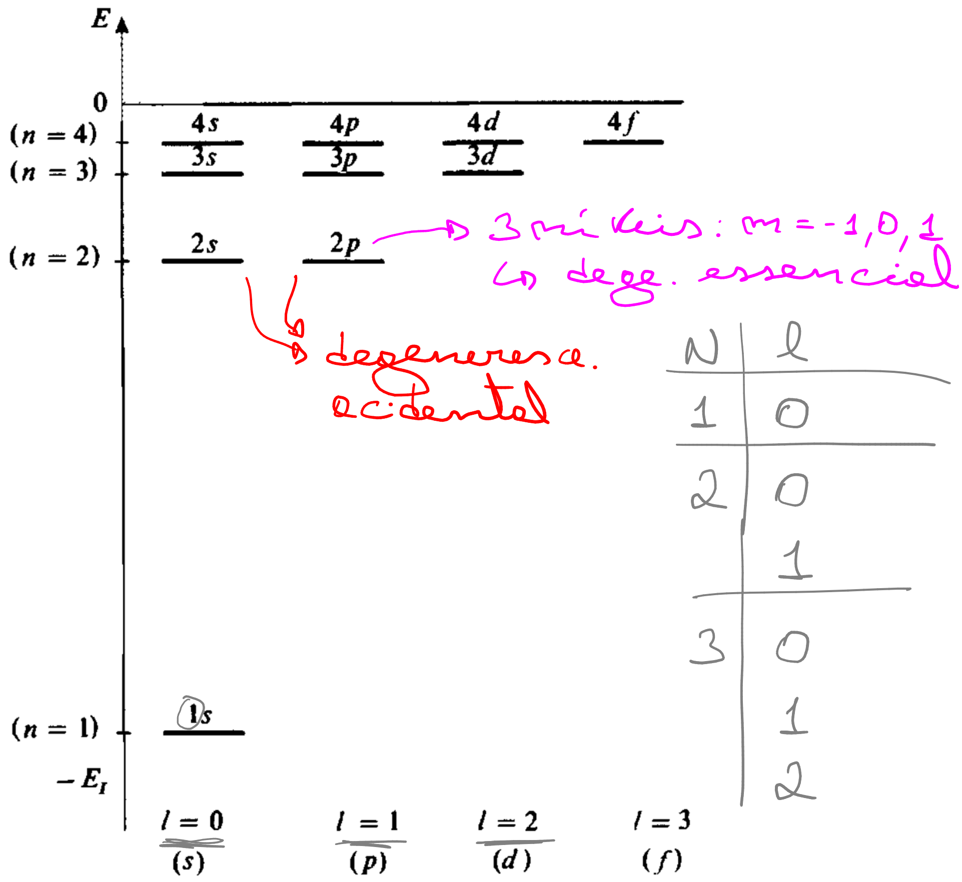
$$\Leftrightarrow \left[(n_0+l+1)\cdot\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar}{e^2}\right]^2 = -\frac{\mu}{2E}$$

$$\Leftrightarrow E_{n_0,l} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2\cdot\frac{1}{2(n_0+l+1)^2}$$

que se definirmos o número quântico principal, $N \equiv n_0+l+1$, podemos escrever como

$$\boxed{E_N = -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2\cdot\frac{1}{2N^2}}$$

que é o espectro de energias do átomo de hidrogénio.



N	l
1	0
2	0
	1
3	0
	1
	2

n_0	l	n_0+l
0	1	1
1	0	1
2		
3		

$\Rightarrow E_{(0,1)} = E_{(1,0)}$

Nota: Usamos anteriormente $E_{k,l}$ para indexar os auto-vals de $\hat{H}$ num potencial central

↳ Esses dois índices, no caso do átomo de hidrogênio são n_0 e l, que definem $E_{n_0,l}$. No entanto, no átomo de hidrogênio, para além da degenerescência acidental (associada aos $2l+1$ valores possíveis do número quântico m) temos também degenerescência acidental entre níveis $E_{n_0,l}$ e $E_{n_0',l'}$ onde $n_0 + l = n_0' + l'$.

↳ Faz então sentido definir outro número quântico $N \equiv n_0 + l + 1$, em termos do qual expressamos o valor dos níveis de energia.

$l = N - n_0 - 1$

Nota: Como definimos $N = n_0 + l + 1$ e substituímos $E_{n_0,l} \longrightarrow E_N$, para um dado valor de N teremos os seguintes valores possíveis de $\underline{l}$,

$$l = 0, 1, 2, \ldots, N-1,$$

todos com a mesma energia.

<u>Nota</u>: Teremos ainda níveis com $m = -l, -l+1, \ldots l$, para cada um dos valores de $\underline{l}$ todos com a mesma energia.

↳ degenerescência essencial.

<u>Nota</u>: O grau total de degenerescência no átomo de hidrogénio num nível identificado por $\underline{N}$ será

$$\underbrace{1}_{l=0} + \underbrace{3}_{l=1} + \underbrace{5}_{l=2} + \ldots + \underbrace{\left(2(N-1)+1\right)}_{l=N-1} = N^2$$

<u>Nota</u>: É comum usar-se notação espectroscópica para identificar os valor do

número quântico de momento angular orbital total, $\underline{l}$. Nesta notação identificamos

$$l=0 \longrightarrow s$$
$$l=1 \longrightarrow p$$
$$l=2 \longrightarrow d$$
$$l=3 \longrightarrow f$$
$$\vdots$$

Quando nos referimos ao auto-estado com $N=2$ e $\underline{l=0,1,2,\ldots}$, identificamo-los como sendo os orbitais 2s, 2p, 2d, etc..

↳ O número identifica a camada e a letra o momento angular.

10.3.2) Orbitais atômicos do átomo de hidrogênio

Vamos agora estudar a forma dos auto-estados do atomo de hidrogênio, que comumente conhecemos por orbitais atômicos.

Usemos a definição de raio atômico de Bohr,

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu . e^2},$$

que nos permite reescrever a expressão dos níveis de energia como

$$\boxed{E_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \cdot \frac{1}{N^2}}$$

A transf. variáveis na eq. Whittaker

$$z = \frac{\sqrt{-8\mu E}}{\hbar} . r = \sqrt{-\frac{8\cancel{\mu}}{\cancel{\hbar^2}}\left(-\frac{\cancel{\hbar^2}}{2\cancel{\mu} a_0^2}\right)\frac{1}{N^2}} . r$$

$$= \frac{2}{a_0 N} . r$$

Podemos então escrever f.o. radial como

$$R_{N,l}(r) = \frac{u_{N,l}(r)}{r} = \frac{W\left(z = \frac{2r}{a_0 N}\right)}{r}$$

$$= \frac{e^{-r/a_0 N}}{r} \cdot \sum_{n=0}^{n_0 = N-l-1} b_n \cdot \left(\frac{2r}{a_0 N}\right)^{n+l+1}$$

onde a relação de recorrência entre os $\underline{b_n}$ da série será

$$b_{n+1} = \frac{n + \overset{l+1/2}{m} + 1/2 - \overset{= n_0 + l + 1 = N}{K}}{(n+1)(n+2\underset{l+1/2}{m}+1)} \cdot b_n$$

$$\Longleftrightarrow b_{n+1} = \frac{n+l+1-N}{(n+1)(n+2l+2)} \cdot b_n .$$

A relação de normalização para os $R_{Nl}(r)$ será dada pela expressão da seção 10.1

$$\int_0^\infty dr\, r^2 \cdot \left| R_{Nl}(r) \right|^2 = 1$$

Podemos então obter os estados de menor energia usando estes ingrediantes.

* $\underline{n=1}$, $\underline{l=0}$: Chamado de orbital $\underline{1s}$, tem relação de recorrência

$$b_{n+1} = \frac{n}{(n+1)(n+2)} \cdot b_n$$

onde, se fixarmos $b_0 = C$, então teremos $b_n = 0$ para todos $n \geq 1$. Assim,

$$R_{(1,0)}(r) = \frac{e^{-r/a_0}}{\cancel{r}} \cdot C \cdot \frac{2\cancel{r}}{a_0} = \frac{2.C}{a_0} \cdot e^{-r/a_0}$$

que normalizando

$$\int_0^\infty dr\, r^2 \cdot \frac{4.|C|^2}{a_0^2} \cdot e^{-2r/a_0} = 1$$

$$\iff \int_0^\infty dr . \underbrace{r^2}_{u} . \underbrace{e^{-2r/a_0}}_{v'} = \frac{a_0^2}{4|C|^2}$$

$$\iff \ldots \iff \frac{a_0^{3}}{\cancel{4}} = \frac{\cancel{a_0^2}}{\cancel{4}.|C|^2} \iff C = 1/\sqrt{a_0}$$

ou seja,

$$R_{(1,0)}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-r/a_0},$$

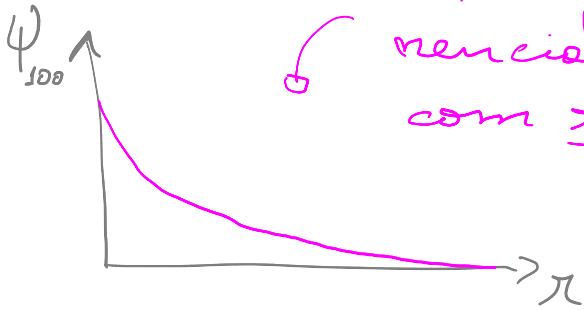
o que nos dá o auto-estado $\psi_{(1,0,0)}(r,\theta,\phi)$

$$\underset{\substack{\uparrow\ \ \uparrow\ \ \uparrow\\ N\ \ l\ \ m}}{\psi_{(1,0,0)}}(r,\theta,\phi) = R_{(1,0)}(r) \cdot Y_0^0(\theta,\phi) \qquad Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0}.$$

$\psi_{(1,0,0)}$ não depende de θ e ϕ, logo tem simetria esférica.

$\psi_{(1,0,0)}$ decai exponencialmente com r.



* $N=2$, $l=0$: Chamado orbital $2s$, tem relação recorrência

$$b_{n+1} = \frac{n-1}{(n+1)(n+2)} \cdot b_n$$

Novamente fixamos $b_0 = C$ e obtemos que $b_1 = -C/2$, e $b_n = 0$ para $n \geq 2$. Assim o f.o. radial fica

$$R_{(2,0)}(r) = \frac{e^{-r/2a_0}}{r} \cdot \left(C \cdot \frac{\cancel{2}r}{a_0 \cdot \cancel{2}} - \frac{C}{2} \cdot \left(\frac{\cancel{2}r}{a_0 \cdot \cancel{2}}\right)^2 \right)$$

$$= \frac{C}{2a_0}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0}$$

que normalizando, dá que $C = \frac{1}{\sqrt{2a_0}}$,
ou seja,

$$R_{(2,0)}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0},$$

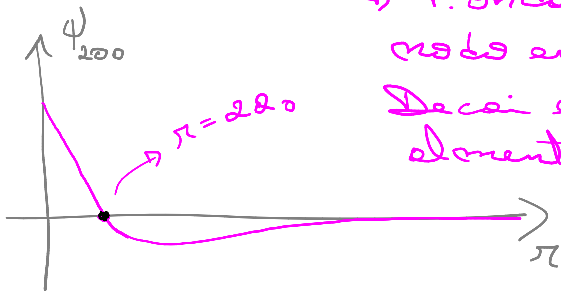
o que resulta em $\psi_{(2,0,0)}(r,\theta,\phi)$ com a forma

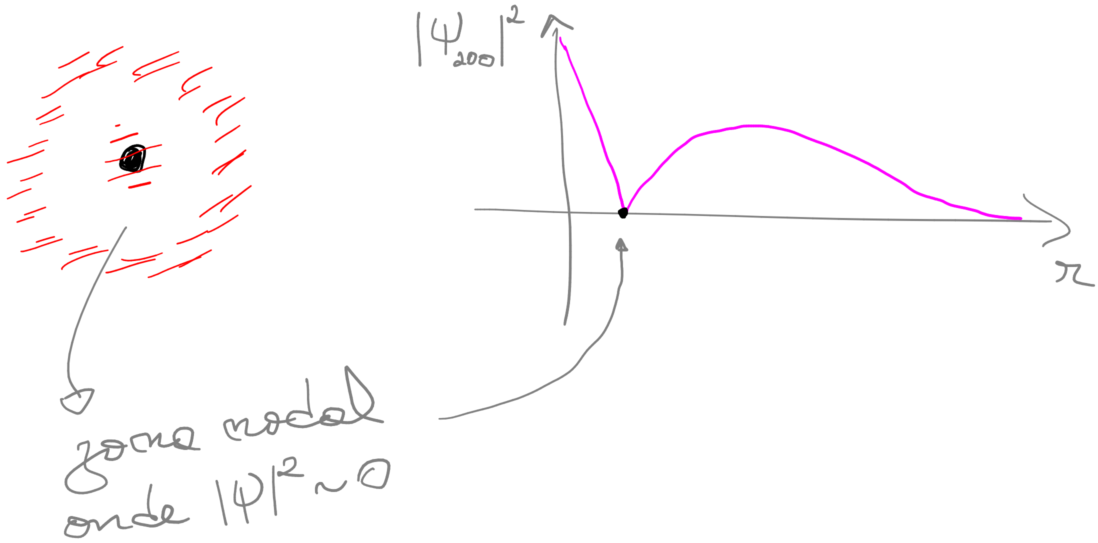
$$\psi_{(2,0,0)}(r,\theta,\phi) = R_{(2,0)}(r) \cdot Y_0^0(\theta,\phi) \qquad = 1/\sqrt{4\pi}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0}$$

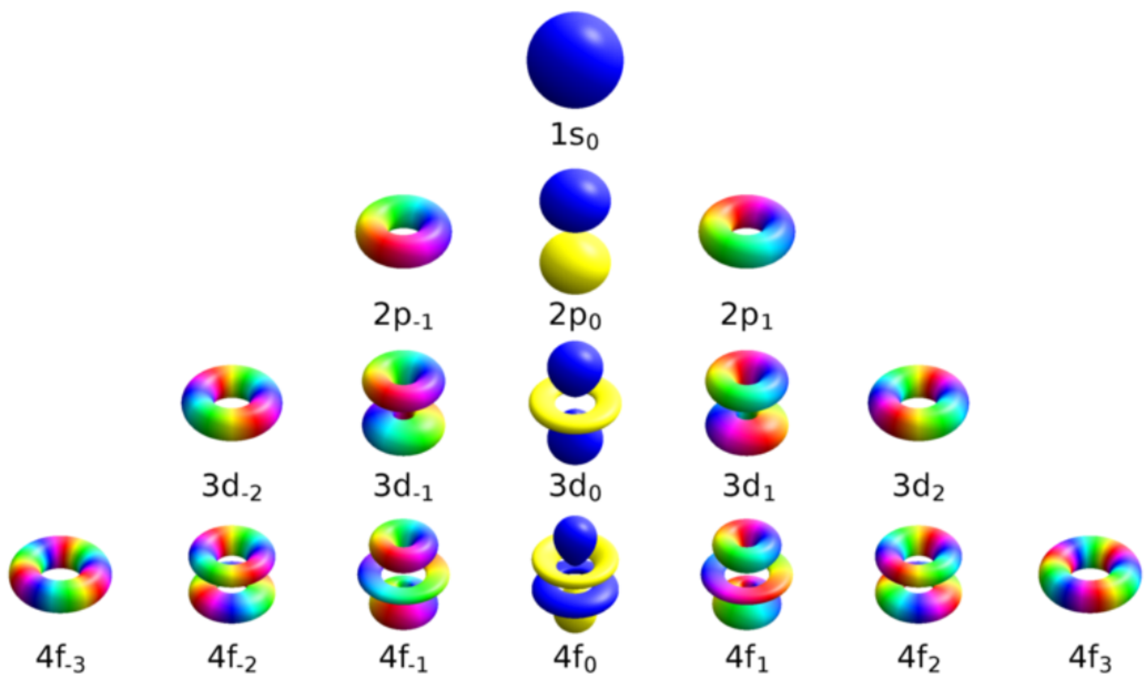
ψ_{200} também tem simetria esférica pois não depende de θ e ϕ.

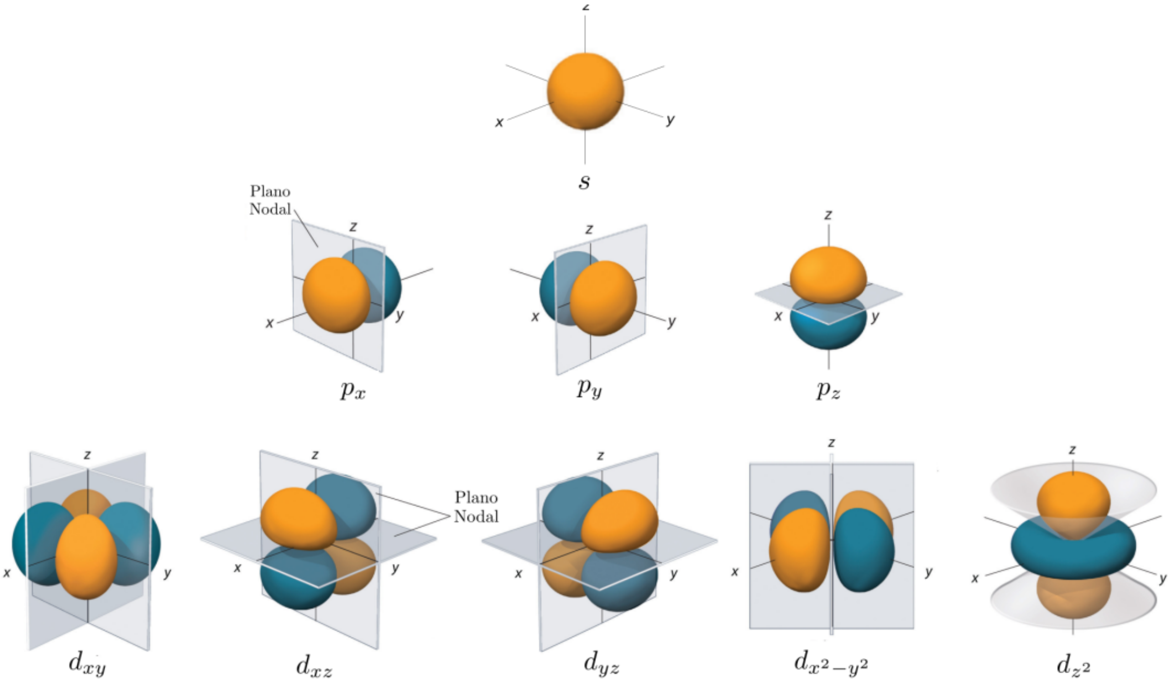
→ F. onda tem um nodo em $r = 2a_0$. Decai exponencialmente com r.



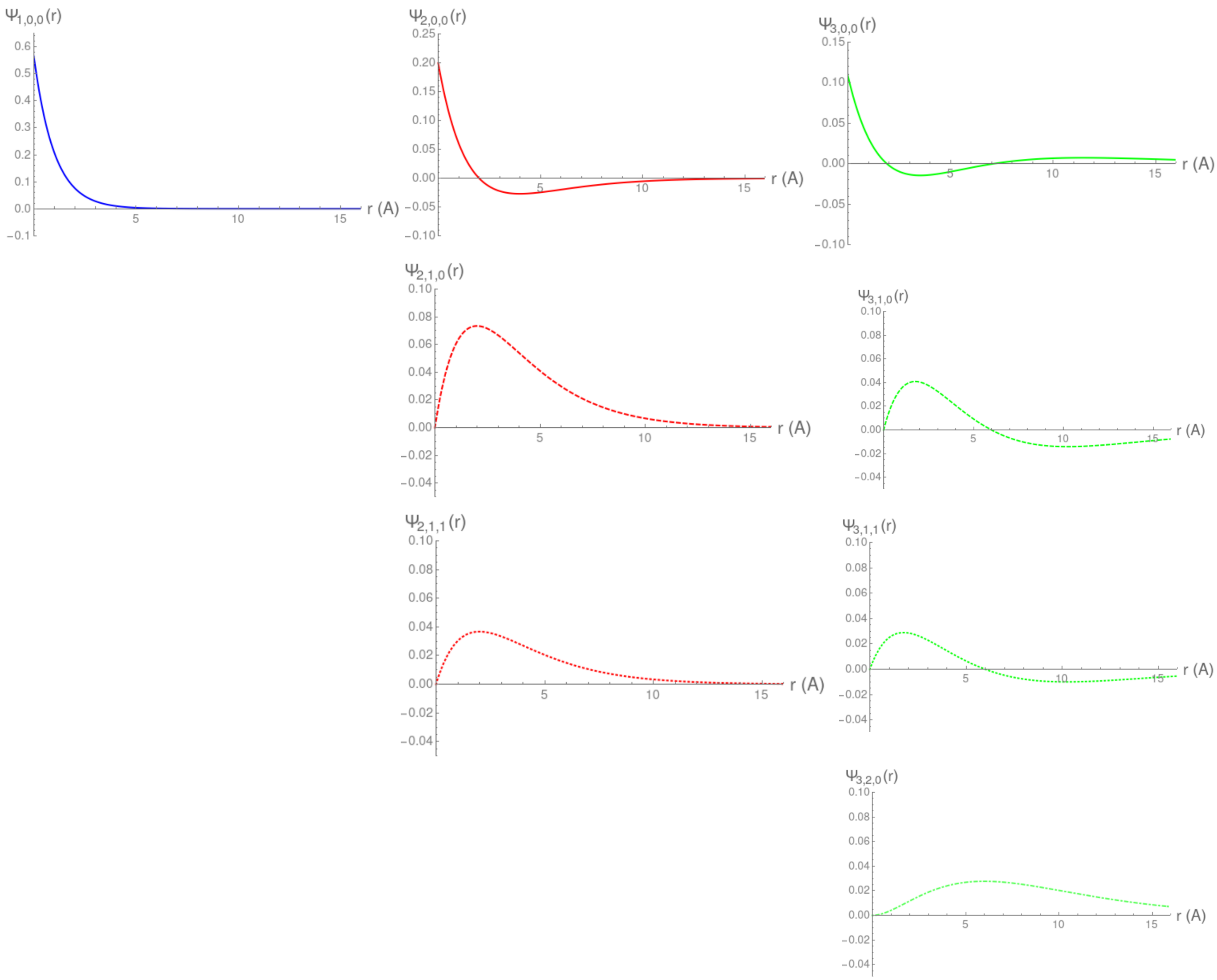

$|\psi_{200}|^2$
r
zona nodal
onde $|\psi|^2 \sim 0$

$$\begin{aligned}
\Psi_{(1,0,0)}(t,r,\theta,\phi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a_0^3}e^{-r/a_0}e^{-iE_1t/\hbar}\,,\\
\Psi_{(2,0,0)}(t,r,\theta,\phi) &= \frac{1}{\sqrt{8\pi}}\frac{1}{a_0^3}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)e^{-r/2a_0}e^{-iE_2t/\hbar}\,,\\
\Psi_{(2,1,0)}(t,r,\theta,\phi) &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\frac{1}{a_0^3}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\cos\theta e^{-iE_2t/\hbar}\,,\\
\Psi_{(2,1,\pm1)}(t,r,\theta,\phi) &= \frac{1}{\sqrt{64\pi}}\frac{1}{a_0^3}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\sin\theta e^{\pm i\phi}e^{-iE_2t/\hbar}\,.
\end{aligned}$$

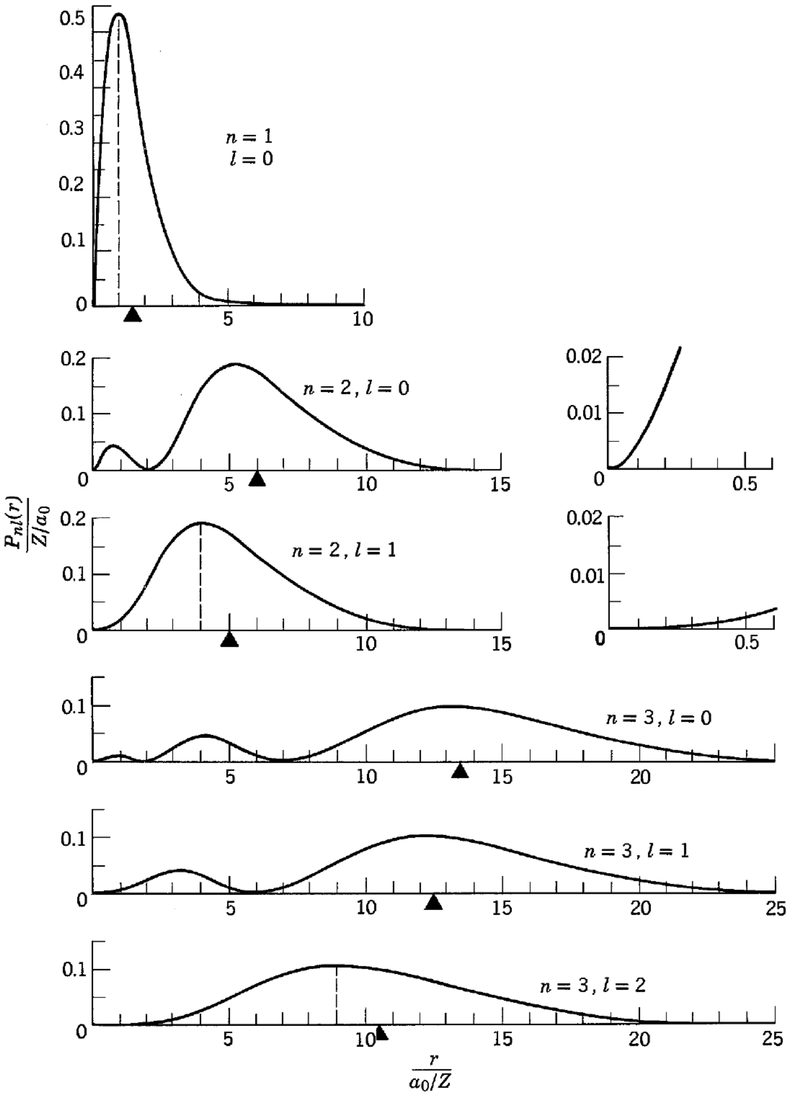




s
Plano Nodal
p_x
p_y
p_z
Plano Nodal
d_{xy}
d_{xz}
d_{yz}
$d_{x^2-y^2}$
d_{z^2}



$\Psi_{1,0,0}(r)$
$\Psi_{2,0,0}(r)$
$\Psi_{3,0,0}(r)$
$\Psi_{2,1,0}(r)$
$\Psi_{3,1,0}(r)$
$\Psi_{2,1,1}(r)$
$\Psi_{3,1,1}(r)$
$\Psi_{3,2,0}(r)$
r (A)



$$\Psi_{(1,0,0)}(t,r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-rZ/a_0} e^{-iE_1 t/\hbar},$$

$$\Psi_{(2,0,0)}(t,r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{rZ}{2a_0}\right) e^{-rZ/2a_0} e^{-iE_2 t/\hbar},$$

$$\Psi_{(2,1,0)}(t,r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{rZ}{a_0} e^{-rZ/2a_0}\cos\theta e^{-iE_2 t/\hbar},$$

$$\Psi_{(2,1,\pm1)}(t,r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{rZ}{a_0} e^{-rZ/2a_0}\sin\theta e^{\pm i\phi} e^{-iE_2 t/\hbar},$$