

# A Equação de Schrodinger em três dimensões; Poço quadrado infinito em 3D; Átomo de Hidrogênio

Aula 13

Prof. Márcio Sampaio Gomes Filho



# Observação

- ❖ Esses slides são um complemento à aula ministrada em sala;
- ❖ Explicações/desenvolvimentos serão feitas no quadro.



# Informação

- ❖ Página do curso: <https://marciosampaio.github.io/fisica-quantica-2025.1.html>

# A Equação de Schrodinger em três dimensões

Para compreender a estrutura atômica, precisamos da equação de Schrodinger em três dimensões:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z^2} + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (1)$$

# A Equação de Schrodinger em três dimensões

- ❖ Usando o operador diferencial laplaciano em coordenadas cartesianas:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (2)$$

podemos expressar a Equação de Schrodinger na sua forma completa como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}.$$

- ❖ Comentários.



❖ A função de onda tridimensional  $\Psi(x, y, z, t)$  possui uma interpretação semelhante à da versão unidimensional.

- O estado físico de um sistema microscópico é descrito por uma função, denominada função de onda.
- A densidade de probabilidade é dada por:

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = \Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t) \quad (3)$$

- Condição de normalização:

$$\int |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV = 1 \quad (4)$$

❖ E a probabilidade?

- ❖ A probabilidade de encontrar uma partícula em um sistema tridimensional é dada por:

$$P(x_1 < x < x_2, y_1 < y < y_2, z_1 < z < z_2, t) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dz dy dx.$$

- ❖ Qual seria a probabilidade de encontrar uma partícula em um sistema bidimensional?

# Operadores e Observáveis

- ❖ Vimos, por exemplo, que o momento linear é um operador diferencial para uma dada função de onda  $\Psi(x, t)$ :

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (5)$$

- ❖ Agora, para um sistema tridimensional, descrito por  $\Psi(x, y, z, t)$ , teremos um operador para cada coordenada espacial:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{e} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (6)$$

- ❖ Portanto, podemos calcular o valor esperado e a incerteza de um observável.



- ❖ Para um estado de energia total  $E$  bem definido (auto-estado de energia), temos:

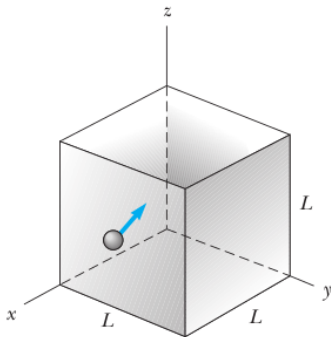
$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}. \quad (7)$$

- ❖ Para um estado estacionário,  $\Psi(x, y, z)$  deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z). \quad (8)$$

- ❖ Usamos o método de separação de variáveis novamente para transformar a equação diferencial parcial (EDP) em três equações diferenciais ordinárias (EDOs).

# Partícula em um poço quadrado infinito em 3D



**Figure 8.1** A particle confined to move in a cubic box of sides  $L$ . Inside the box  $U = 0$ . The potential energy is infinite at the walls and outside the box.

- ❖  $V(x, y, z) = 0$  para  $0 < x, y, z < L$
- ❖ A energia potencial é infinita do lado de fora dessa região de forma cúbica.
- ❖  $\Psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$

- ❖ Três EDOs, uma para cada direção espacial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m\psi_1} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} = E_1$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m\psi_2} \frac{d^2\psi_2}{dy^2} = E_2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m\psi_3} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} = E_3$$

- ❖  $E = E_1 + E_2 + E_3$

- ❖  $\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx)$  ;

- ❖ Condições de contorno em  $x = 0$  e  $x = L$ .

Em uma dimensão, vimos..

$$\blacklozenge B = 0$$

$$\blacklozenge k = \frac{n\pi}{L}.$$

$$\blacklozenge E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

$$\blacklozenge \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right);$$

## Para três dimensões

$$|p_x| = \hbar k_1 = n_1 \frac{\pi \hbar}{L} \quad n_1 = 1, 2, \dots$$

$$|p_y| = \hbar k_2 = n_2 \frac{\pi \hbar}{L} \quad n_2 = 1, 2, \dots$$

$$|p_z| = \hbar k_3 = n_3 \frac{\pi \hbar}{L} \quad n_3 = 1, 2, \dots$$

$$E = \frac{1}{2m} (|p_x|^2 + |p_y|^2 + |p_z|^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\}$$

❖ Portanto, temos três números quânticos.

## Para três dimensões

❖ Solução final:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (9)$$

❖ Função de onda completa:

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi_{n_1 n_2 n_3} = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) e^{-i\omega t}.$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \begin{cases} \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \text{sen}\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{n_3 \pi z}{L}\right) & 0 < x, y, z < L \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

# Degenerescência de níveis de energia quântica

No poço cúbico, muitos níveis de energia são **triplemente degenerados**, isto é, existem **três funções de onda diferentes com a mesma energia**.

$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n^2$	Degeneracy
1	1	1	3	None
1	1	2	6	} Threefold
1	2	1	6	
2	1	1	6	
1	2	2	9	} Threefold
2	1	2	9	
2	2	1	9	
1	1	3	11	} Threefold
1	3	1	11	
3	1	1	11	
2	2	2	12	None

# Degenerescência de níveis de energia quântica

## EXAMPLE 8.2 The Second Excited State

Determine the wavefunctions and energy for the second excited level of a particle in a cubic box of edge  $L$ . What is the degeneracy of this level?

**Solution** The second excited level corresponds to the three combinations of quantum numbers  $n_1 = 2$ ,

$n_2 = 2, n_3 = 1$  or  $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 2$  or  $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 2$ . The corresponding wavefunctions inside the box are

$$\Psi_{221} = A \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-iE_{221}t/\hbar}$$

$$\Psi_{212} = A \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right) e^{-iE_{212}t/\hbar}$$

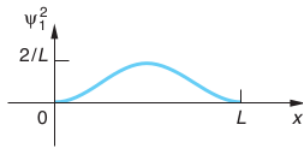
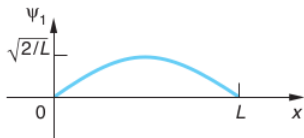
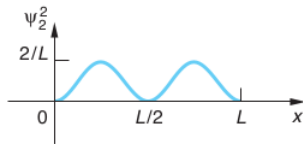
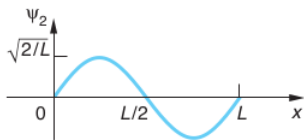
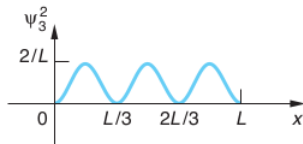
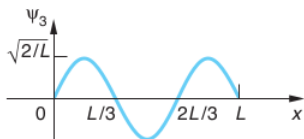
$$\Psi_{122} = A \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right) e^{-iE_{122}t/\hbar}$$

The level is threefold degenerate, since each of these wavefunctions has the same energy,

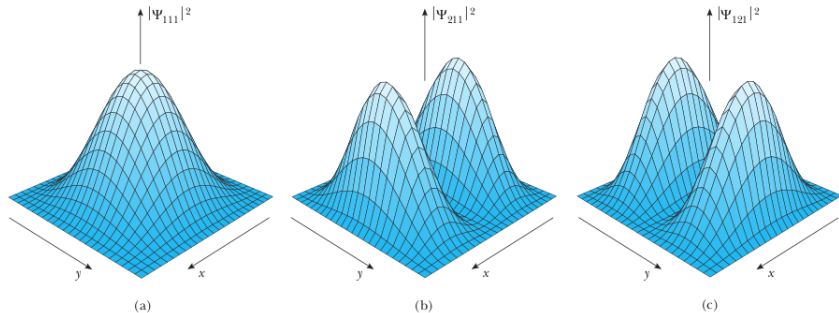
$$E_{221} = E_{212} = E_{122} = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$



# Funções de onda $\psi_n(x)$ e densidade de probabilidade $|\psi_n(x)|^2$ (1D)

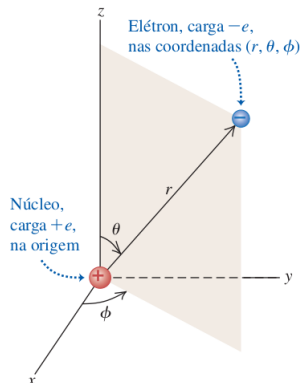
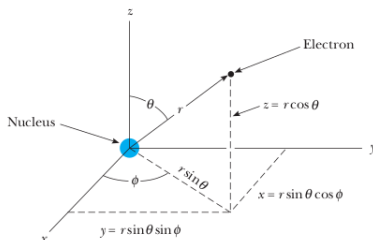


# Densidade de probabilidade $|\psi_n(x, y, x, t)|^2$ (3D)



**Figure 8.4** Probability density (unnormalized) for a particle in a box: (a) ground state,  $|\Psi_{111}|^2$ ; (b) and (c) first excited states,  $|\Psi_{211}|^2$  and  $|\Psi_{121}|^2$ . Plots are for  $|\Psi|^2$  in the plane  $z = \frac{1}{2}L$ . In this plane,  $|\Psi_{112}|^2$  (not shown) is indistinguishable from  $|\Psi_{111}|^2$ .

# Sistema de coordenadas - Força (Potencial) central



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

## Comentários gerais: Soluções

- ❖ Método de separação das variáveis:

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

- ❖ Função de energia potencial depende apenas de  $r$ :  $V(r)$  (“forças centrais”).
- ❖ Átomo de hidrogênio: O potencial de interação dominante elétron-núcleo é o de Coulomb:  $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ .



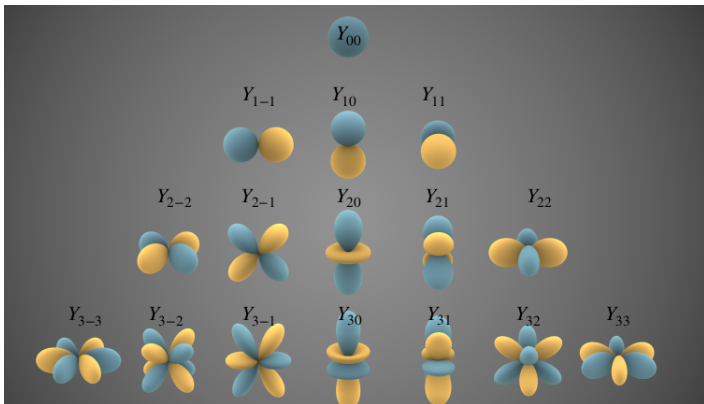
# Harmônicos esféricos

$$\diamond Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

$\ell = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$\ell = 1$	$m = 1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	$m = -1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$
$\ell = 2$	$m = 2$	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$
	$m = 1$	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$m = -1$	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
	$m = -2$	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

# Harmônicos esféricos

- ❖ As partes azuis representam regiões onde a função de onda é positiva, e as partes amarelas onde ela é negativa. A distância da superfície em relação à origem indica o valor absoluto de  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  na direção angular  $(\theta, \phi)$ .



# Quantização do Momento Angular do Átomo de Hidrogênio

- ❖ As condições de contorno da parte angular da Eq. Schrodinger levam a Quantização do momento angular. Isto é, somente certos valores do módulo e das componentes do momento angular orbital são permitidos.

**Módulo do momento angular orbital, átomo de hidrogênio**  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$   $(l = 0, 1, 2, \dots, n-1)$

Número quântico orbital

Constante de Planck dividida por  $2\pi$

Número quântico principal  $(n = 1, 2, 3, \dots)$

**Componente z do momento angular orbital, átomo de hidrogênio**  $L_z = m\hbar$   $(m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$

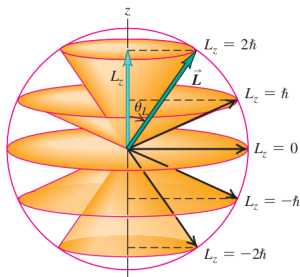
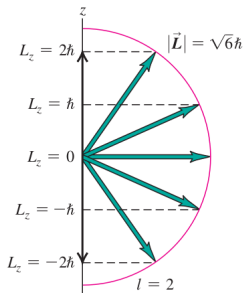
Número quântico magnético orbital

Constante de Planck dividida por  $2\pi$

Número quântico orbital



# Quantização do Momento Angular (modelo vetorial)





# Quantização da energia do Átomo de Hidrogênio (Solução radial)

- ❖ As soluções da equação radial existem apenas para alguns valores específicos da energia que podem ser etiquetados com um número quântico  $n$  (número quântico principal):

$$E_n = - \left( \frac{ke^2}{\hbar} \right)^2 \frac{m_e}{2n^2} = - \frac{13,60}{n^2} \text{ eV} \quad (10)$$

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

# Funções de onda radiais

- ❖ As funções de onda radiais dependem dos dois números quânticos  $n$  e  $\ell$ . As primeiras soluções são:

$n = 1$	$\ell = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$
$n = 2$	$\ell = 0$	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$
	$\ell = 1$	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
$n = 3$	$\ell = 0$	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left( 1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$
	$\ell = 1$	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left( 1 - \frac{r}{6a_0} \right) e^{-r/3a_0}$
	$\ell = 2$	$R_{32} = \frac{4}{8\sqrt{30a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$

# Soluções para o átomo de Hidrogênio

- ❖ As funções de onda (órbitalis atômicos) do átomo de hidrogênio são da forma:

$$\Psi_{nlm} = \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (11)$$

ela são determinadas pelos três números quânticos:

- número quântico principal:  $n = 1, 2, 3, \dots$
- número quântico orbital (azimutal):  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
- número quântico magnético:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ .

# Definições

- ❖ Chamamos de **camada** do átomo o conjunto de orbitais que possuem o mesmo número quântico principal  $n$ .
  - $n = 1$ : camada K
  - $n = 2$ : camada L
  - $n = 3$ : camada M
  - $n = 4$ : camada N
- ❖ Todos os orbitais de uma mesma camada possuem a mesma energia.

# Definições

- ❖ Chamamos de **subcamada** do átomo o conjunto de orbitais que possuem o mesmo número quântico principal  $n$  e o mesmo número quântico orbital  $\ell$ .
  - $\ell = 0$ : subcamada s
  - $\ell = 1$ : subcamada p
  - $\ell = 2$ : subcamada d
  - $\ell = 3$ : subcamada f
- ❖ Orbitais dentro da mesma subcamada possuem a mesma energia, mas podem ter diferentes orientações espaciais.

# Distribuições de probabilidade do elétron

- ❖ Como as distribuições de probabilidade para o átomo de hidrogênio são tridimensionais, elas são mais difíceis de serem visualizadas que as órbitas circulares bidimensionais do modelo de Bohr.
- ❖ Probabilidade de encontrar o elétron com um raio entre  $r$  e  $r + dr$  é dada pela densidade de probabilidade radial:

$$P(r) = \int_r^{r+dr} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n\ell m}|^2 dV \quad (12)$$

# Exemplos

❖ Estado fundamental ( $n = 1$ ):

- $\ell = 0$  e  $m = 0$

$$\begin{aligned}\Psi_{100}(r, \theta, \phi) &= R_{10}(r) Y_{10}(\theta, \phi) \\ &= \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\end{aligned}$$

# Exemplos

❖ Primeiro estado excitado ( $n = 2$ ) é quatro vezes degenerado:

- $\ell = 0$  e  $m = 0$

$$* \quad \Psi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_{00}(\theta, \phi)$$



# Exemplos

❖ Primeiro estado excitado ( $n = 2$ ) é quatro vezes degenerado:

- $\ell = 0$  e  $m = 0$

- \*  $\Psi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_{00}(\theta, \phi)$

- $\ell = 1$  e  $m = -1, m = 0, m = 1$

- \*  $\Psi_{21-1}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r) Y_{1-1}(\theta, \phi)$

- \*  $\Psi_{210}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \phi)$

- \*  $\Psi_{211}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \phi)$

# Exemplos

❖ Primeiro estado excitado ( $n = 2$ ) é quatro vezes degenerado:

- $\ell = 0$  e  $m = 0$

- \*  $\Psi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_{00}(\theta, \phi)$

- $\ell = 1$  e  $m = -1, m = 0, m = 1$

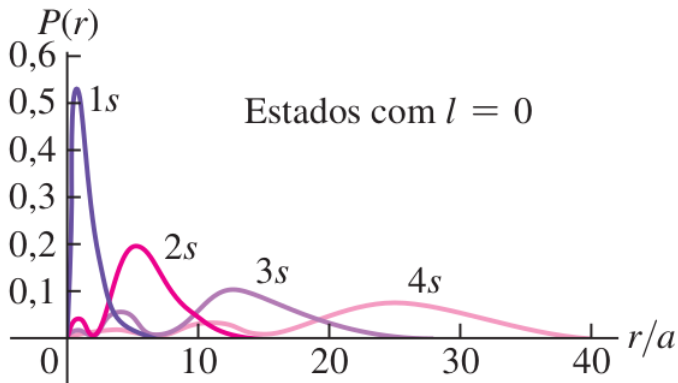
- \*  $\Psi_{21-1}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r) Y_{1-1}(\theta, \phi)$

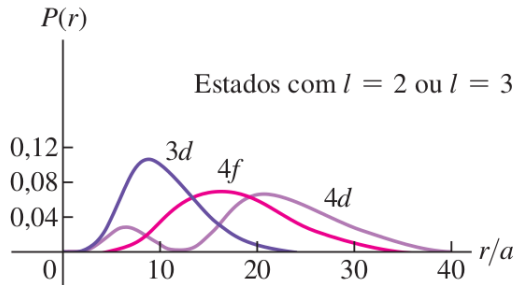
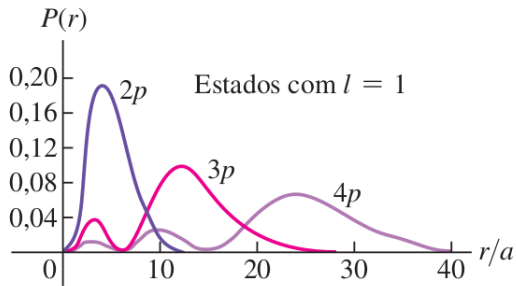
- \*  $\Psi_{210}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \phi)$

- \*  $\Psi_{211}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r) Y_{11}(\theta, \phi)$

❖ Energia  $E_2$ :

$$E_2 = -\frac{13,60}{2^2} \text{ eV} \quad (13)$$





# Átomo de Hidrogênio

