

Física Quântica

Aula 14

O Átomo de Hidrogênio: parte 1

Alex Gomes Dias

14 de abril de 2016

- Poço tridimensional de potencial infinito.

A equação de Schrodinger independente do tempo para a função de onda de uma partícula, dependendo das três coordenadas espaciais

$$\psi \equiv \psi(x, y, z)$$

é

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

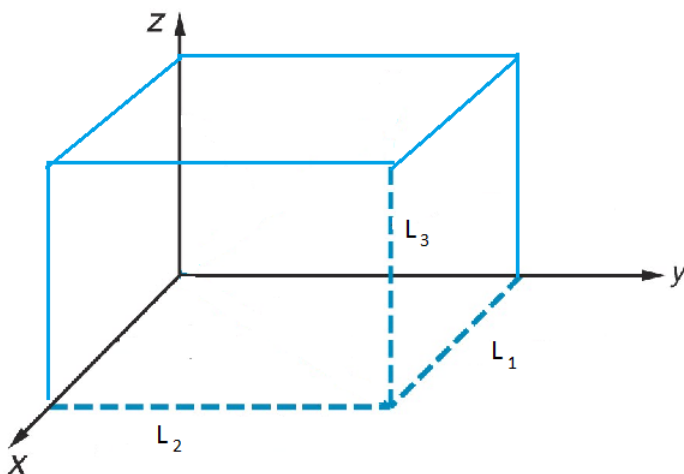
onde

$$V \equiv V(x, y, z)$$

Consideremos o problema da partícula no poço tridimensional infinito onde

$$V = 0 \quad \text{para} \quad \begin{cases} 0 < x < L_1 \\ 0 < y < L_2 \\ 0 < z < L_3 \end{cases}$$

e $V = \infty$ para os demais pontos (i. e. fora da caixa na figura abaixo).



A função de onda é portanto nula fora do poço. No domínio da caixa a equação a ser resolvida é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi = E \psi$$

Essa equação é resolvida supondo que ψ é um produto na forma

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z).$$

Isso é o chamado *método de separação de variáveis* e leva, nesse caso, a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\psi_1}{dx^2} \psi_2\psi_3 + \psi_1 \frac{d^2\psi_2}{dy^2} \psi_3 + \psi_1\psi_2 \frac{d^2\psi_3}{dz^2} \right] = E \psi_1\psi_2\psi_3$$

\implies

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{\psi_1} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{1}{\psi_2} \frac{d^2\psi_2}{dy^2} + \frac{1}{\psi_3} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} \right] = E$$

As três funções entre parênteses devem sempre se somar para dar o valor E , independente dos valores de x , y , e z . Assim, essas funções devem ser constantes, i. e.,

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{d^2 \psi_1}{d x^2} = -k_1^2$$

$$\frac{1}{\psi_2} \frac{d^2 \psi_2}{d y^2} = -k_2^2$$

$$\frac{1}{\psi_3} \frac{d^2 \psi_3}{d z^2} = -k_3^2$$

dando

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)$$

Cada uma dessas equações é resolvida como no caso do poço de potencial unidimensional.

Para ψ_1

$$\frac{d^2 \psi_1}{d x^2} = -k_1^2 \psi_1$$

as condições de contorno

$$\psi_1(0) = \psi_1(L_1) = 0$$

fornecem as soluções

$$\psi_{n_1}(x) = A_1 \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L_1} x\right), \quad k_{n_1}^2 = \frac{n_1^2 \pi^2}{L_1^2}$$

Da mesma forma

$$\psi_{n_2}(y) = A_2 \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L_2} y\right), \quad k_{n_2}^2 = \frac{n_2^2 \pi^2}{L_2^2}$$

$$\psi_{n_3}(z) = A_3 \sin\left(\frac{n_3 \pi}{L_3} z\right), \quad k_{n_3}^2 = \frac{n_3^2 \pi^2}{L_3^2}$$

Assim, as autofunções e as energias dos estados da partícula na caixa são

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L_1} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L_2} y\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi}{L_3} z\right)$$

e

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

com os números quânticos $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots$

Para $L_1 < L_2 < L_3$ os estados de energia estão representados na figura

$$L_1 < L_2 < L_3$$



$$\begin{aligned} & E_{221} \\ & E_{212} \\ & E_{122} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & E_{211} \\ & E_{121} \\ & E_{112} \end{aligned}$$



$$E_{111}$$

Repare que no caso em que dois ou os três lados L_i são iguais existem estados diferentes e que correspondem a mesma energia. No caso em que $L_2 = L_3 = L > L_1$ tem-se

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L_1} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi}{L} z\right)$$

com

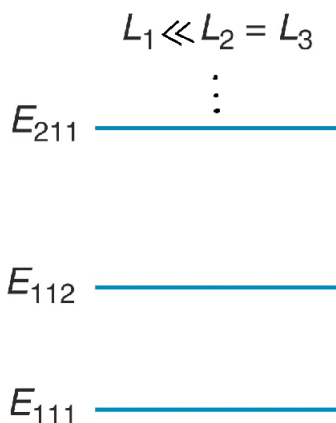
$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{1}{L^2} (n_2^2 + n_3^2) \right].$$

Nessa situação tem-se que para um dado n_1 existem sempre dois estados diferentes que correspondem a mesma energia, i.e.,

$$n_1, n_2 = m, n_3 = l; \quad \text{e} \quad n_1, n_2 = l, n_3 = m, \quad (l \neq m)$$

$$\psi_{n_1 m l} \quad \text{e} \quad \psi_{n_1 l m}$$

$$E_{n_1 m l} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{1}{L^2} (m^2 + l^2) \right]$$



Estados diferentes e que têm a mesma energia são denominados *estados degenerados*. Em geral, a degenerescência é um reflexo de uma ou mais simetrias presentes no sistema.

$$\textit{Simetria} \longleftrightarrow \textit{Degenerescência}$$

No caso acima a simetria relacionada à degenerescência é a de troca de coordenadas $y \longleftrightarrow z$.

Para a caixa quadrada, $L_1 = L_2 = L_3$, a simetria é maior e, portanto a degenerescência é também maior.

$$\textit{Redução de simetria} \longrightarrow \textit{Redução da degenerescência}$$

- Estados ligados via potencial de Coulomb: átomo de hidrogênio.

Passemos a tratar o sistema de um elétron ligado a um núcleo. Sendo μ a massa reduzida do sistema elétron-núcleo

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

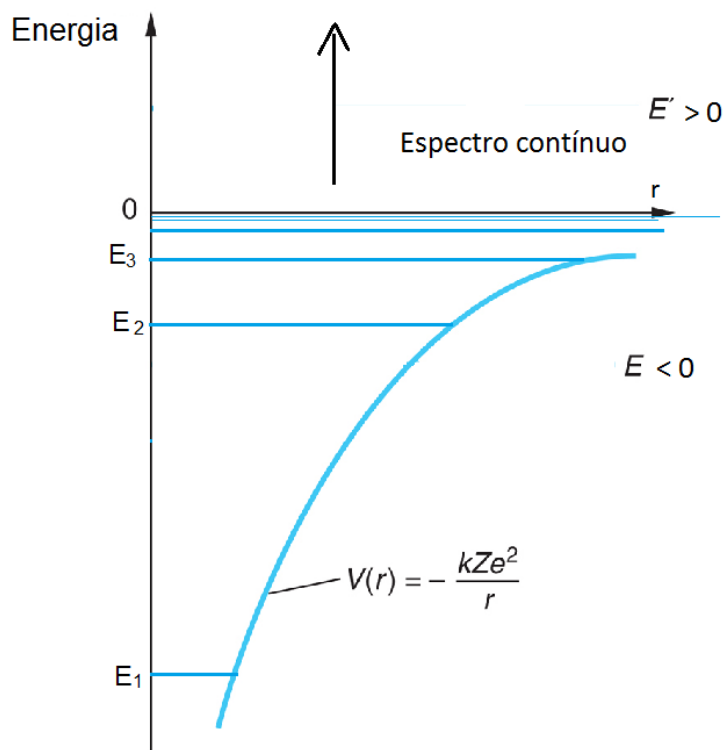
O potencial de interação dominante elétron-núcleo é o de Coulomb

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

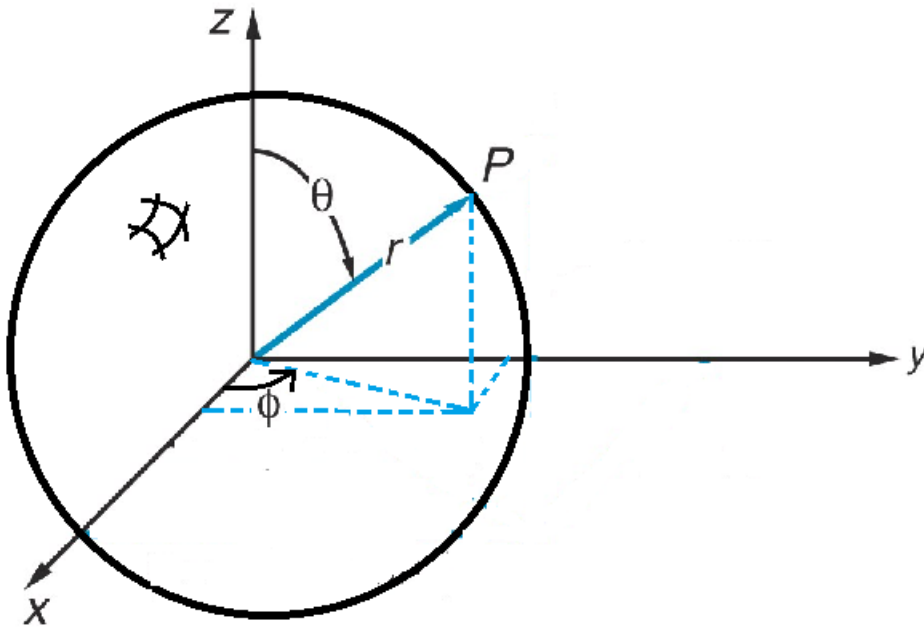
onde

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

$V(r)$ é um potencial confinante. As energias do sistema ligado elétron-núcleo formam um espectro discreto.

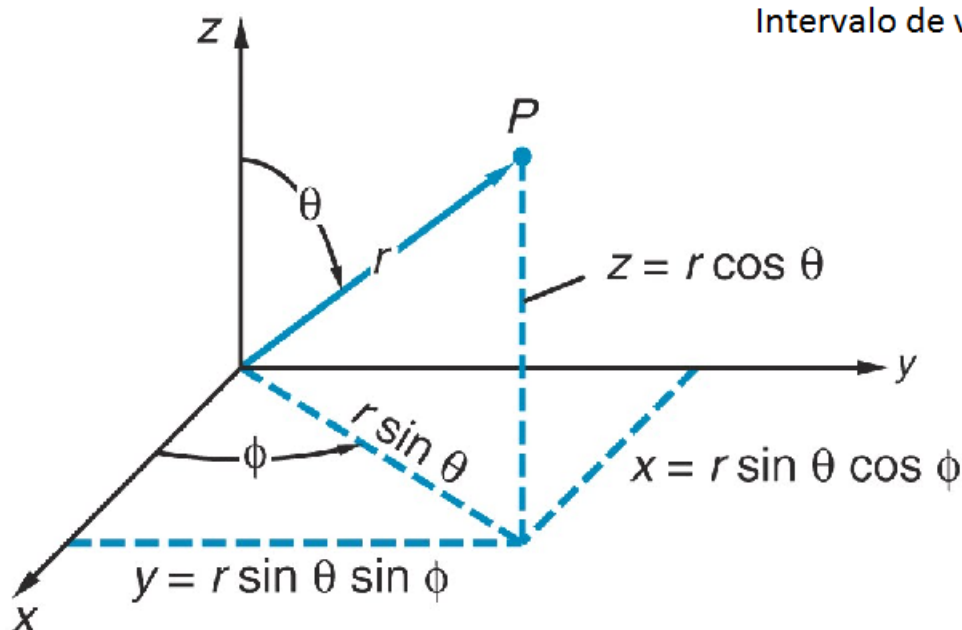


$V(r)$ tem simetria esférica. Em qualquer ponto sobre a superfície de uma esfera de raio r centrada na origem o potencial V tem o mesmo valor.



Em conformidade com sistema da partícula na caixa tratado anteriormente, a existência da simetria implica numa degenerescência dos estados de energia.

Dada a simetria o sistema de coordenadas conveniente para tratar esse problema é o sistema de coordenadas esféricas



Intervalo de variação das coordenadas:

Cartesianas

$$x, y, z: -\infty \rightarrow +\infty$$

Esféricas

$$r: 0 \rightarrow +\infty$$

$$\theta: 0 \rightarrow \pi$$

$$\phi: 0 \rightarrow 2\pi$$

As coordenadas cartesianas x , y , z se relacionam com as coordenadas esféricas r , θ , φ conforme

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

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

$$z = r \cos\theta$$

sendo o intervalo de variação das coordenadas esféricas

$$0 \leq r \leq \infty$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Com isso

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$$

$$V(x, y, z) \rightarrow V(r)$$

Os operadores envolvendo derivadas em coordenadas cartesianas são escritos em termos das coordenadas esféricas fazendo

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

e equivalentemente para as derivadas parciais em y e z .

Com isso pode-se mostrar que o operador Laplaciano

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

em coordenadas esféricas é escrito como

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

Os detalhes da passagem do Laplaciano em coordenadas cartesianas para coordenadas esféricas podem ser vistos, por exemplo, no livro Quantum Physics, Eisberg & Resnick, apêndice M.

A equação de Schrödinger em coordenadas esféricas tem a forma

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

Em virtude do potencial ter a simetria esférica é possível resolver essa equação também pelo método de separação de variáveis

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

Substituindo a função de onda escrita como o produto acima na equação de Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \left[f g \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R g}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df}{d\theta} \right) + \frac{R f}{\sin^2\theta} \frac{d^2 g}{d\varphi^2} \right] + V(r) R f g = E R f g$$

Ao se dividir essa equação por ψ e se rearranjar os termos de maneira conveniente tem-se

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{f \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df}{d\theta} \right) + \frac{1}{g \sin^2\theta} \frac{d^2g}{d\varphi^2} \right] + V(r) = E$$

$$\frac{1}{g} \frac{d^2g}{d\varphi^2} = -\sin^2\theta \left[\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{f \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right]$$

Onde se isolou os termos dependentes de φ do lado esquerdo, e os dependentes de θ e r do lado direito. Ambos os lados devem ser uma constante, convenientemente escrita como $-m^2$. Portanto,

$$\frac{1}{g} \frac{d^2g}{d\varphi^2} = -m^2 \quad \implies \quad \frac{d^2g}{d\varphi^2} = -m^2 g$$

e

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

Essa última equação pode ser escrita como

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{f \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df}{d\theta} \right)$$

Os lados esquerdo e direito da equação acima devem ser iguais a uma constante escrita como

$$l(l+1)$$

O resultado disso tudo é que as três equações a serem resolvidas são

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

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right) + \frac{m^2}{\sin^2\theta} f(\theta) - l(l+1) f(\theta) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} g(\varphi) + m^2 g(\varphi) = 0 \quad (3)$$

- Equações para as funções das variáveis angulares.

A última equação tem solução na forma

$$g_m(\varphi) = e^{im\varphi}$$

No sistema esférico os pontos de coordenadas (r, θ, φ) e $(r, \theta, \varphi + 2\pi)$ são o mesmo. A função de onda deve ser unívoca, i. e., assumir um único valor em cada ponto. Assim $g(\varphi)$ deve atender à condição

$$g_m(\varphi) = g_m(\varphi + 2\pi)$$

$$e^{im\varphi} = e^{im\varphi + i2\pi m} = e^{im\varphi} e^{i2\pi m}$$

i. e.,

$$1 = e^{i2\pi m}$$

Portanto, os números m devem ser tais que

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Para a equação (2)

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right) + \frac{m^2}{\sin^2\theta} f(\theta) - l(l+1) f(\theta) = 0$$

pode ser mostrado que as soluções tem a forma

$$f_{lm}(\theta) = \frac{(\sin\theta)^{|m|}}{2^l l!} \left[\frac{d}{d(\cos\theta)} \right]^{l+|m|} (\cos^2\theta - 1)^l$$

com

$$l \geq |m|$$

Ou seja,

$$m = -l, (-l+1), (-l+2), \dots, 0, 1, 2, \dots, l$$

Assim, para um dado valor de l tem-se $2l+1$ valores para m .

Detalhes de como essa solução é obtida podem ser visto no apêndice N do livro Quantum Physics, Eisberg & Resnick.

Deve ser observado que as soluções para as funções angulares $f_{lm}(\theta)$ e $g_m(\varphi)$ independem da forma de $V(r)$. Isso sempre ocorre quando o potencial tem simetria esférica, i. e., é independente dos ângulos θ e φ , de modo que nessa situação a dependência angular da função de onda é dada pelos *harmônicos esféricos*

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta) g_m(\varphi)$$

E as autofunções da energia são dadas pelo produto da solução de (1) com $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Os primeiros harmônicos esféricos normalizados são:

$$\begin{aligned} Y_{0,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ Y_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1) \\ Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \\ Y_{3,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3\theta - 3 \cos\theta) \\ Y_{3,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{21}{16\pi}} (5 \cos^2\theta - 1) \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{3,\pm 2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2\theta \cos\theta e^{\pm 2i\phi} \\ Y_{3,\pm 3}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3\theta e^{\pm 3i\phi} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Propriedade de ortogonalidade dos harmônicos esféricos

$$\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l',m'}^*(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) = \delta_{l,l'} \delta_{m',m}$$

onde

$$\delta_{l'l} = \begin{cases} 1 & \text{se } l' = l \\ 0 & \text{se } l' \neq l \end{cases}$$

⇒

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\theta |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

- Equação para a função radial $R(r)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right] R = E R$$

Os estados ligados elétron-núcleo têm energia negativa. As soluções dessa equação podem ser encontradas analiticamente utilizando um método envolvendo séries de potência (veja apêndice N do livro Quantum Physics, Eisberg & Resnick).

- As autofunções da equação acima dependem de dois números quânticos, n e l , sendo rotuladas da seguinte maneira

$$R_{n,l}(r)$$

com o número quântico principal n satisfazendo

$$n \geq l + 1$$

- Os autovalores da energia – as energias correspondentes aos autoestados do sistema – são

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\mu}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ &\approx -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

Na última linha usou-se a aproximação $\mu \approx m_e$. Repare também que, para o potencial considerado, as energias não dependem do número l denominado *número quântico de momento angular orbital*

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1) .$$

Assim, para um dado valor de n existem também n autofunções radiais correspondendo a mesma energia E_n . Por exemplo, para $n = 3$ tem-se $l = 0, 1, 2$ e as seguintes autofunções radiais são degeneradas em energia

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{3,0} \\ R_{3,1} \\ R_{3,2} \end{array} \right. \Rightarrow E_3$$

As primeiras autofunções radiais são:

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

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

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{2}{\sqrt{27}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{1Zr}{6a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

⋮

onde $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ é o raio de Bohr. As soluções da equação radial têm a forma

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{l+3/2} r^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$$

onde $L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ são os polinômios associados de Laguerre. As funções radiais são normalizadas de modo que

$$\int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

As funções de onda (ou autofunções) dos átomos do tipo hidrogênio não relativístico são, portanto,

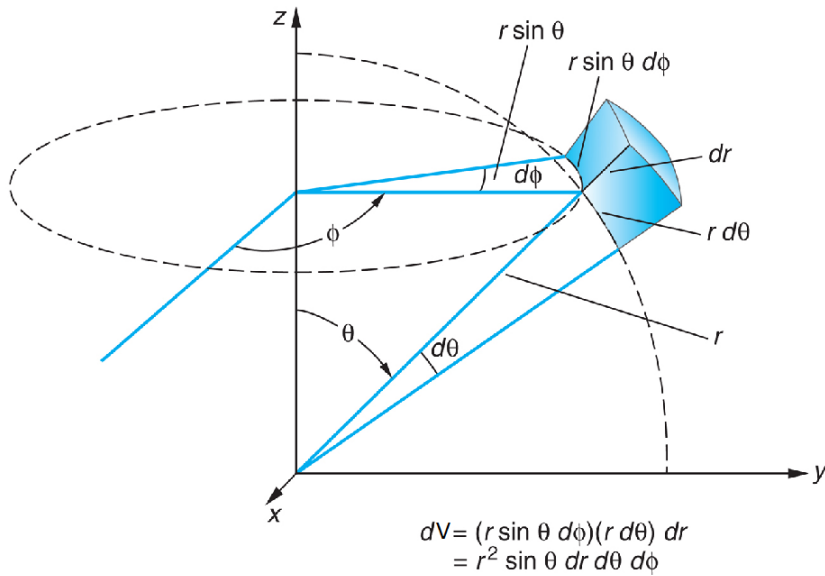
$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Sendo as autofunções radiais e os harmônicos esféricos devidamente normalizados tem-se

$$\begin{aligned} \int_{\text{todo espaço}} |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV &= \\ \int_{\text{todo espaço}} |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 dV &= \\ \int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 &= 1 \end{aligned}$$

Em coordenadas esféricas o elemento de volume é

$$dV \equiv r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$



$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 =$$

$$\underbrace{\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr}_1 \underbrace{\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2}_1 = 1$$

As funções de onda $\psi_{n,l,m}$ são ortogonais, em conformidade com

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

Os autoestados são rotulados pelos números quânticos

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

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

$$m = -l, (-l + 1), (-l + 2), \dots, 0, 1, 2, \dots, l$$

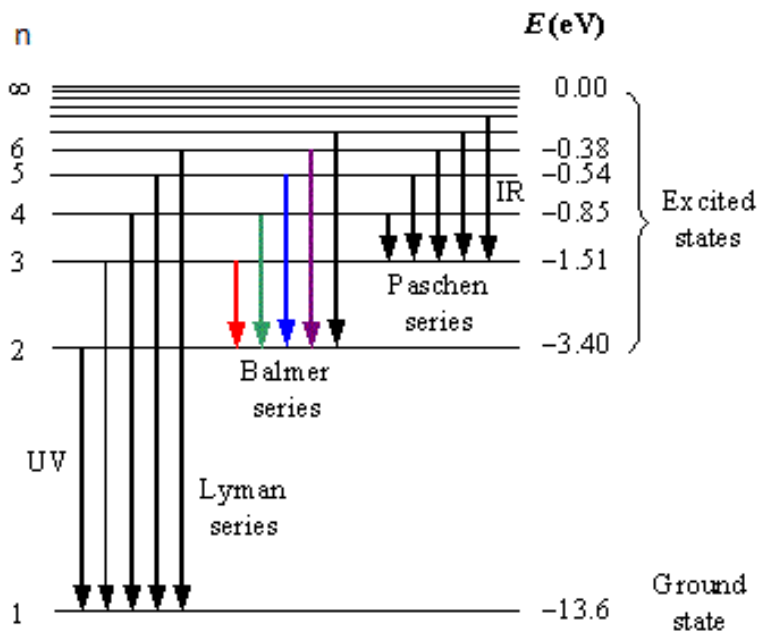
n : número quântico principal.

l : número quântico de momento angular

m : número quântico magnético, projeção do momento angular no eixo z .

As energias dos estados estacionários formam o espectro $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$

$$E_n = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$



Até aqui concluímos que a cada estado do átomo estão associados os números quânticos (n, l, m)

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

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

$$m = -l, (-l + 1), (-l + 2), \dots, 0, 1, 2, \dots, l$$

Sendo então

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

tem-se para o estado de menor energia: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$

E a autofunção do estado fundamental é

$$\begin{aligned} \psi_{100}(r, \theta, \varphi) &= R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \times \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \end{aligned}$$

Já para o estado $n = 2$, $l = 1$, $m = -1$

a autofunção é

$$\begin{aligned}\psi_{2,1,-1} &= R_{2,1}(r) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3 a_0}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \times \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi} \\ &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3 a_0}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta e^{-i\varphi}\end{aligned}$$

Há de se notar que como as energias dos estados só dependem do número quântico n . Isso significa que há estados degenerados em energia.

Repare que os estados de energia com $n \geq 2$ são degenerados. De fato, para $n = 2$ os seguintes valores de l e m são permitidos

$$l = 0, m = 0$$

$$n = 2 \Rightarrow$$

$$l = 1 \Rightarrow \begin{cases} m = -1 \\ m = 0 \\ m = 1 \end{cases}$$

e as autofunções

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{2,0,0} = R_{2,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi) \\ \psi_{2,1,-1} = R_{2,1}(r) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \\ \psi_{2,1,0} = R_{2,1}(r) Y_{1,0}(\theta, \varphi) \\ \psi_{2,1,1} = R_{2,1}(r) Y_{1,1}(\theta, \varphi) \end{array} \right.$$

correspondem a estados diferentes que têm a mesma energia

$$E_2 = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{4} = \frac{E_1}{4}$$

Essa degenerescência na energia se dá em virtude da simetria presente no sistema, a simetria esférica. A energia independe dos números quânticos l e m relacionados às coordenadas θ e φ .

A experiência mostra que há uma pequena separação nas linhas espectrais (as estruturas fina e hiperfina) dos estados com mesmo número quântico n , e que pode ser em parte explicada por uma propriedade intrínseca do elétron, o *spin*. Um tratamento mais completo dos sistemas tipo átomo de hidrogênio requer o uso da teoria quântica relativística.

- Distribuições de probabilidades.

A forma das distribuições de probabilidade dos estados do átomo de hidrogênio dependem dos números quânticos n e l .

Para um estado $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ a distribuição de probabilidades é

$$\begin{aligned}
P_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 \\
&= |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \\
&= R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2
\end{aligned}$$

Por outro lado, os harmônicos esféricos têm a propriedade

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

Com isso pode-se fazer as integrações nas variáveis angulares em

$$\begin{aligned}
&\int_{\text{todo espaço}} P_{nlm}(r, \theta, \varphi) dV = \\
&\int_{\text{todo espaço}} P_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1
\end{aligned}$$

e, então, definir uma função distribuição que só depende da variável r

$$\begin{aligned}
\int_{\text{todo espaço}} R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi &= \\
\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 &= \\
&= \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1
\end{aligned}$$

Defini-se a função densidade de probabilidade radial $p_{nl}(r)$ como

$$p_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2$$

que tem a propriedade

$$\int_0^\infty p_{nl}(r) dr = 1$$

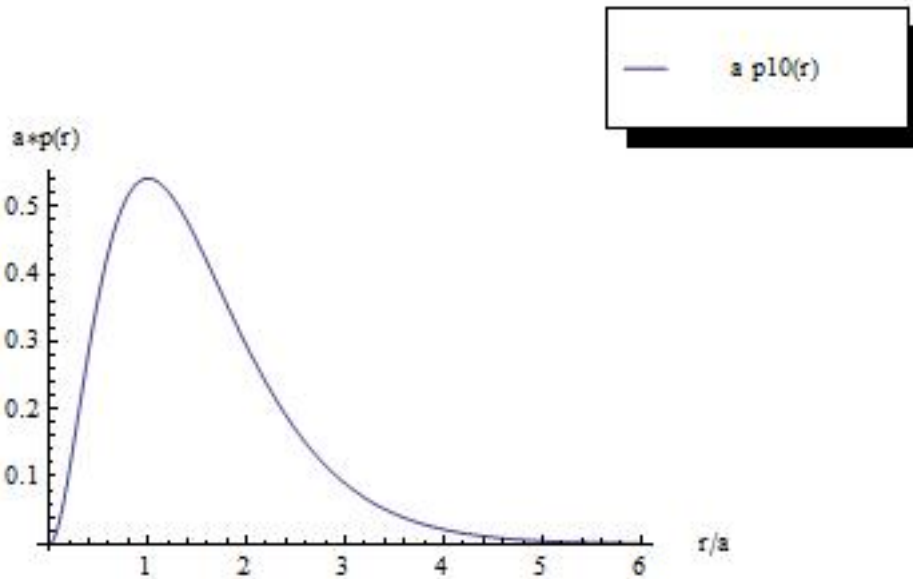
A função $p_{nl}(r)$ fornece a distribuição de probabilidades de se encontrar o elétron a uma distância r do núcleo.

Para o estado fundamental a função distribuição de probabilidades é

$$\begin{aligned}
P_{100}(r, \theta, \varphi) &= |\psi_{100}(r, \theta, \varphi)|^2 \\
&= \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}
\end{aligned}$$

e a função densidade de probabilidade radial correspondente é

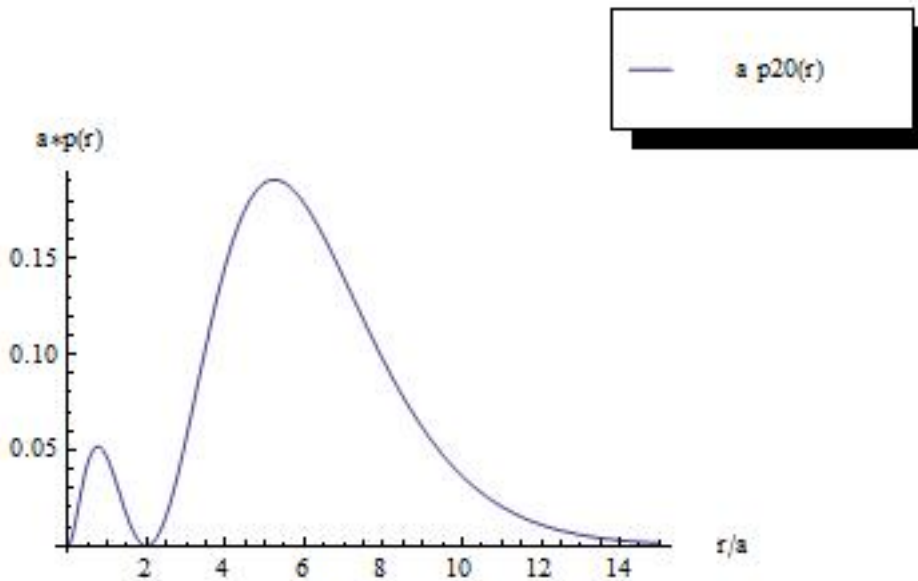
$$\begin{aligned}
 p_{10}(r) &= R_{10}^2(r) r^2 \\
 &= \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}
 \end{aligned}$$



Essa função tem um máximo em $r = a_0$.

Para o estado $n = 2, l = 0, m = 0$ tem-se

$$\begin{aligned}
 p_{20}(r) &= R_{20}^2(r) r^2 \\
 &= \frac{1}{2a_0^3} r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}
 \end{aligned}$$



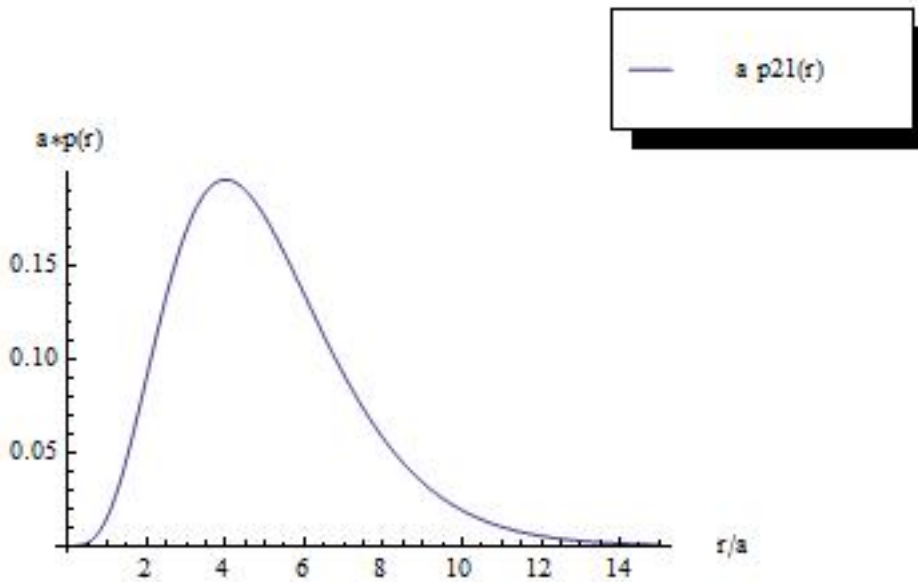
Essa função tem pontos de máximo em

$$r_1 = (3 - \sqrt{5}) a_0 \approx 0.77a_0$$

$$r_2 = (3 + \sqrt{5}) a_0 \approx 5.23a_0$$

Para o estado $n = 2$, $l = 1$, para os três valores $m = -1, 0, 1$ tem-se

$$\begin{aligned} p_{21}(r) &= R_{21}^2(r) r^2 \\ &= \left[\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right]^2 r^2 \\ &= \frac{1}{24a_0^5} r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} \end{aligned}$$



Essa função tem ponto de máximo em

$$r = 4a_0$$

Por fim, cabe assinalar, novamente, o fato de que se ψ_{nlm} e $\psi_{n'l'm'}$ são autofunções de estados diferentes a superposição

$$\Psi_{12} = c_1\psi_{nlm} + c_2\psi_{n'l'm'}$$

é também solução da equação de Schrödinger. As combinações lineares de autofunções do átomo de hidrogênio são importantes na descrição dos estados de energia de certas moléculas e na ligações químicas.

De maneira mais geral

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l c_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

com c_{nlm} constantes é solução da equação de Schrödinger. O estado $\Psi(r, \theta, \varphi)$ não tem energia bem definida mas é no entanto fisicamente possível.