

Aula 11

Mais Ondas de Matéria II

Física Geral F-428

O átomo de hidrogênio segundo a Mecânica Quântica

Recordando: O modelo atômico de Bohr (1913)

Motivação experimental:

Experimentos de espectroscopia de átomos de H apresentavam linhas (raias) espectrais discretas:

p. ex. Série de Balmer

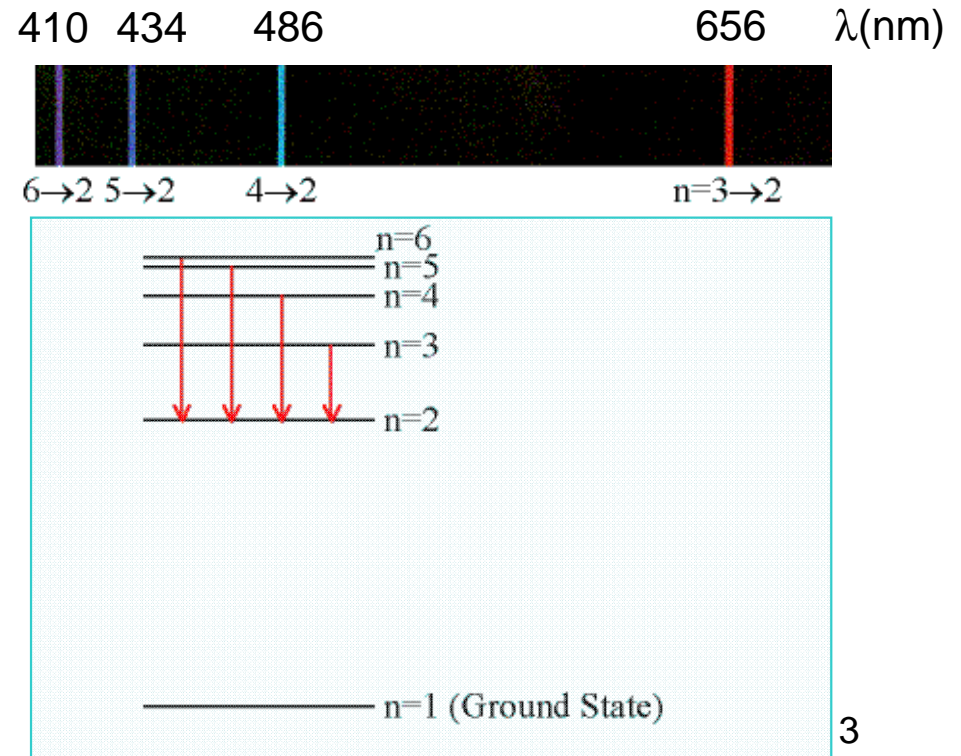
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n=3, 4, 5, \dots$$

$$R_H = 109737,3 \text{ cm}^{-1}$$



Niels H. D. Bohr
(1885 -1962)
Prêmio Nobel de
Física: 1922



O modelo atômico de Bohr (1913)

Considerando o experimento de espalhamento de Rutherford e as ideias de “quantização” e da existência dos fótons, Bohr introduziu o seu modelo para o **átomo de hidrogênio**, baseado em **quatro postulados**:

1. O elétron se move em uma órbita circular em torno do núcleo sob influência da atração coulombiana do núcleo, (mecânica clássica).
2. O elétron só pode se mover em órbitas que apresentem **momentos angulares L “quantizados”**:

$$L = n\hbar \quad n = 1,2,3,\dots \quad (\hbar = h/2\pi)$$

O modelo atômico de Bohr (1913)

3. O elétron fica em *órbitas “estacionárias”* e **não emite radiação eletromagnética**. Portanto, a sua energia total **E** permanece constante.

4. **Radiação é emitida** se um elétron, que se move inicialmente numa órbita de energia E_a , muda para uma órbita de energia menor E_b . A frequência f da radiação emitida é dada por:

$$f = \frac{E_a - E_b}{h}$$

Em outras palavras, na transição do estado a para o estado b o átomo emite um **fóton** de frequência f .

O modelo atômico de Bohr (1913)

Considerando o núcleo em repouso, a força elétrica no elétron é dada por

$$F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

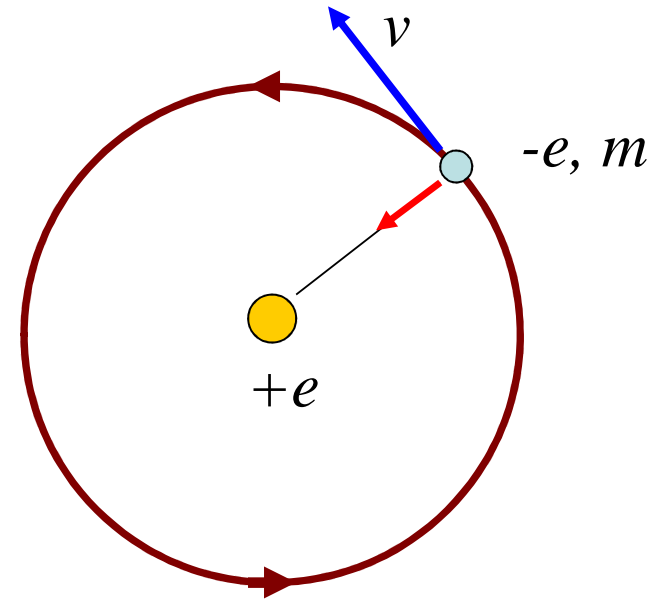
Para uma órbita circular:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

Se $L = rmv$
e $L = n\hbar$ } $\Rightarrow v = \frac{n\hbar}{rm}$

$$\Rightarrow r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2$$

Quantização das órbitas!

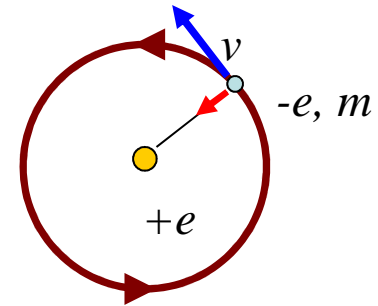


O modelo atômico de Bohr (1913)

Portanto, Bohr prevê que as órbitas têm raios:

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2 \quad \text{ou} \quad r_n = r_0 n^2$$

com $r_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0,5291 \text{ \AA}$ (raio de Bohr)



Mas: $E = K + U = \frac{mv^2}{2} + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

Assim, a energia total das diferentes órbitas será dada por:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

O modelo atômico de Bohr (1913)

As frequências emitidas nas transições seriam:

$$f_{n \rightarrow n'} = \frac{E_n - E_{n'}}{h} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

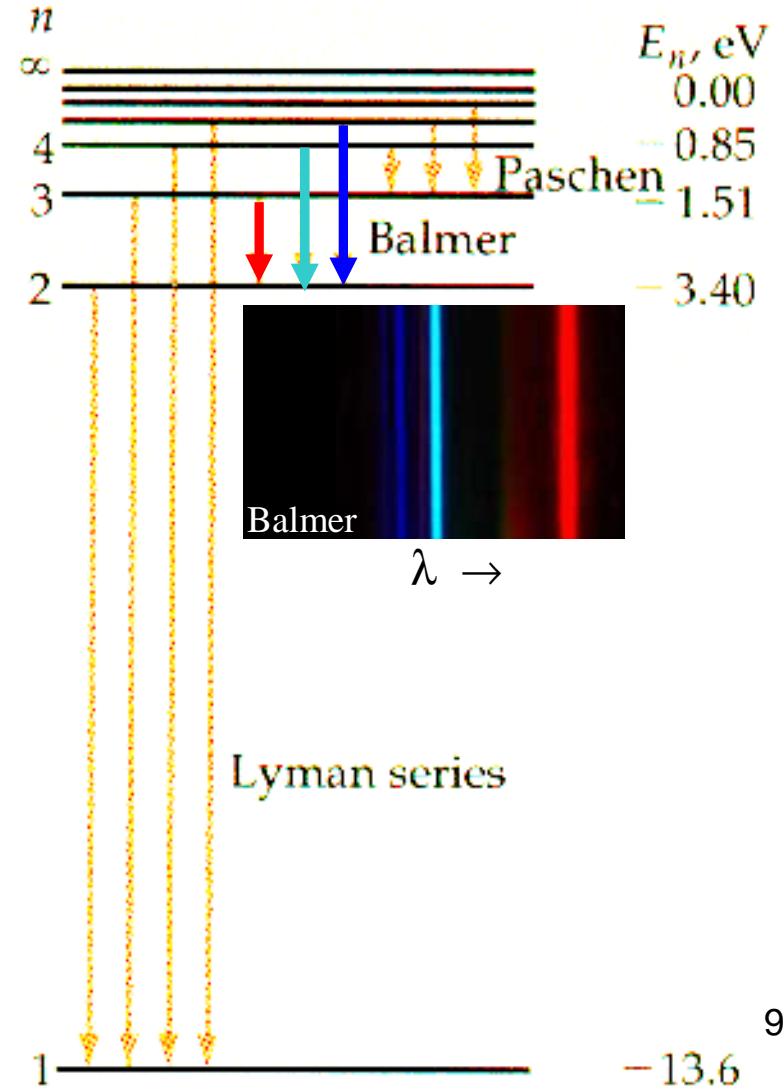
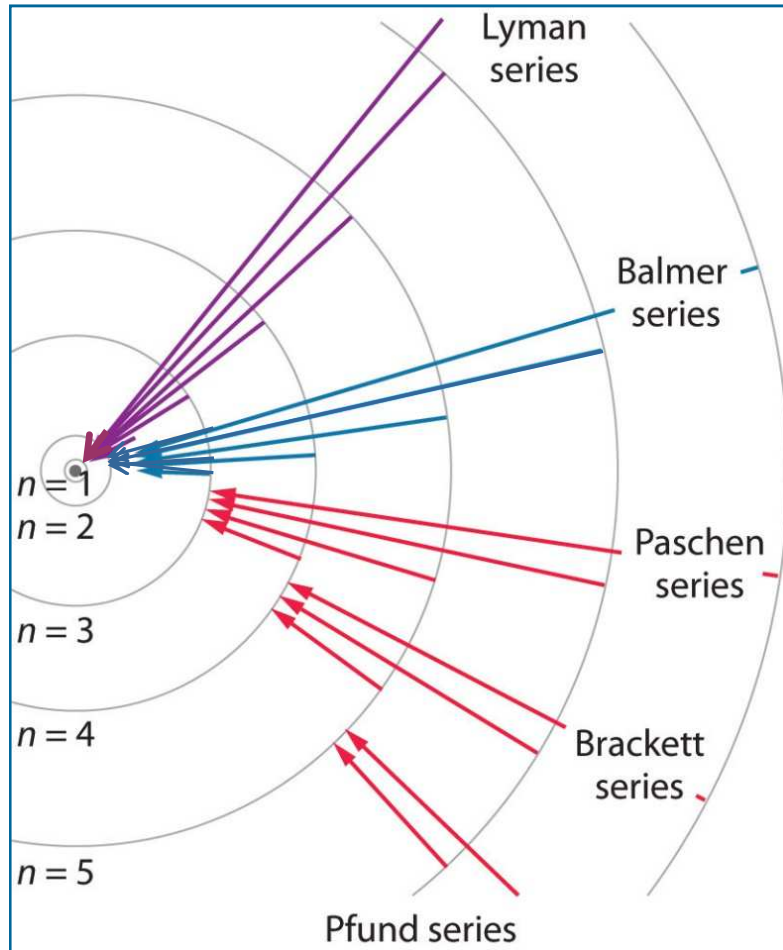
$$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow n'}} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Portanto, Bohr prevê que:

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \approx 109737 \text{ cm}^{-1} \text{ (constante de Rydberg)}$$

sendo um êxito para a sua teoria!

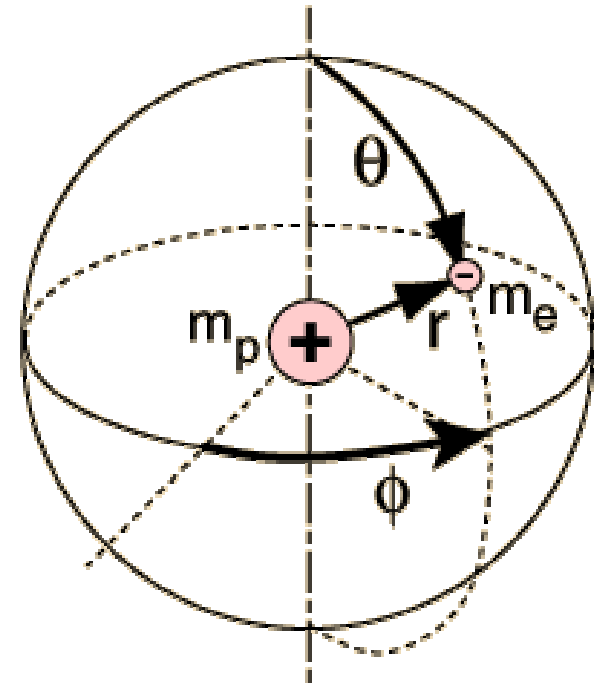
O modelo de Bohr explicou as *raias espectrais* conhecidas para o **átomo de hidrogênio** e mostrou que deveriam existir outras, fora do espectro visível.



A equação de Schrödinger e o átomo de H

O poço de potencial onde o elétron está confinado (potencial coulombiano) tem a forma:

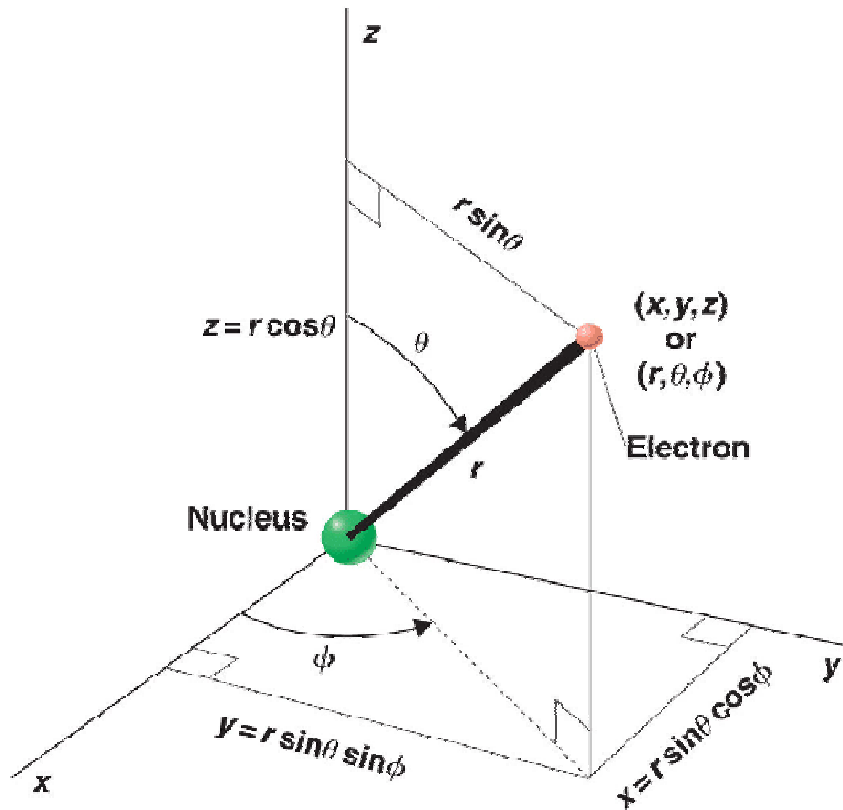
$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$



A equação de Schrödinger para o elétron nesse potencial é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(r) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Coordenadas esféricas:



Copyright © 2006 Pearson Education, Inc. Publishing as Benjamin Cummings

$$\vec{r} \Leftrightarrow (r, \theta, \phi)$$

Lembre-se de que:

$$\Psi(r, \theta, \varphi, t) = \psi(r, \theta, \varphi) \exp(-iEt / \hbar)$$

É esta a função que procuramos...

A equação de Schrödinger e o átomo de H

Como o potencial coulombiano só depende de r , a equação de Schrödinger pode ser separada em três equações e a função de onda pode ser separada (em coordenadas esféricas).

Isto produz **três equações diferenciais separadas**, uma em cada variável (r, θ, ϕ) !

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

n
número
quântico
principal
(Energia)

l
número
quântico
orbital
(Módulo do
Momento
Angular
Orbital)

m
número
quântico
magnético
(Orientação
do
Momento
Angular
Orbital)

símbolo	valores
n	1, 2, 3,
l	0, ..., $n-1$
m	$-l, \dots, l$

Para estes estados, as soluções da equação de Schrödinger...

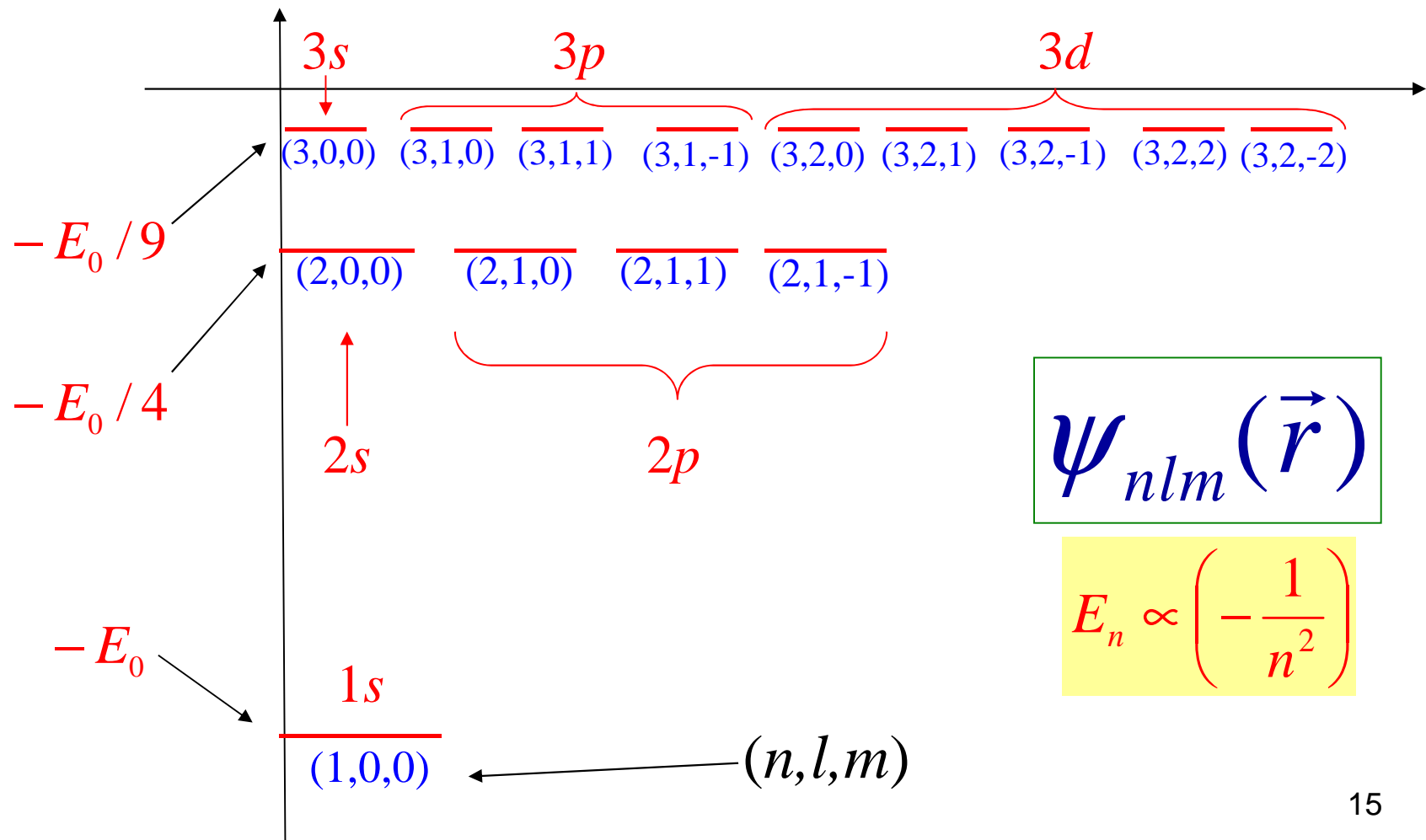
$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

..... são bem comportadas!!

Para tal, impomos condições de contorno....

A equação de Schrödinger e o átomo de H

O número quântico orbital l corresponde aos estados: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
 (s, p, d, f, g)



A equação de Schrödinger e o átomo de H

- Para o **estado fundamental** ($n = 1, l = 0, m = 0$) temos a equação **radial** (sem dependência em θ e ϕ):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} \right) + U(r)R(r) = ER(r)$$

- A função de onda do hidrogênio no **estado fundamental** (1,0,0):

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3/2}} e^{-r/r_0} \quad ; \quad r_0 \text{ é o raio de Bohr}$$

Algumas funções de onda mais para outros estados do H:

Aqui a_0 é o raio de Bohr e $\sigma = r/a_0$

$n = 1,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
$n = 2,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi$
$n = 3,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6 - \sigma)e^{-\sigma/3} \cos \theta$
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6 - \sigma)e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \phi$
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6 - \sigma)e^{-\sigma/3} \sin \theta \sin \phi$

Interpretação:

Vale a condição de normalização da densidade de probabilidade:

Para a densidade de probabilidade em todo o espaço:

$$\iiint_{\text{todo o espaço}} \psi^*(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) dV = 1$$

Para a densidade de probabilidade radial:

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

A equação de Schrödinger e o átomo de H

- A densidade de probabilidade associada à função de onda:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Probabilidade de medir} \\ \text{no volume } dV \\ \text{à distância } r \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{densidade de probabilidade} \\ |\Psi(r)|^2 \\ \text{à distância } r \end{array} \right] \times dV$$

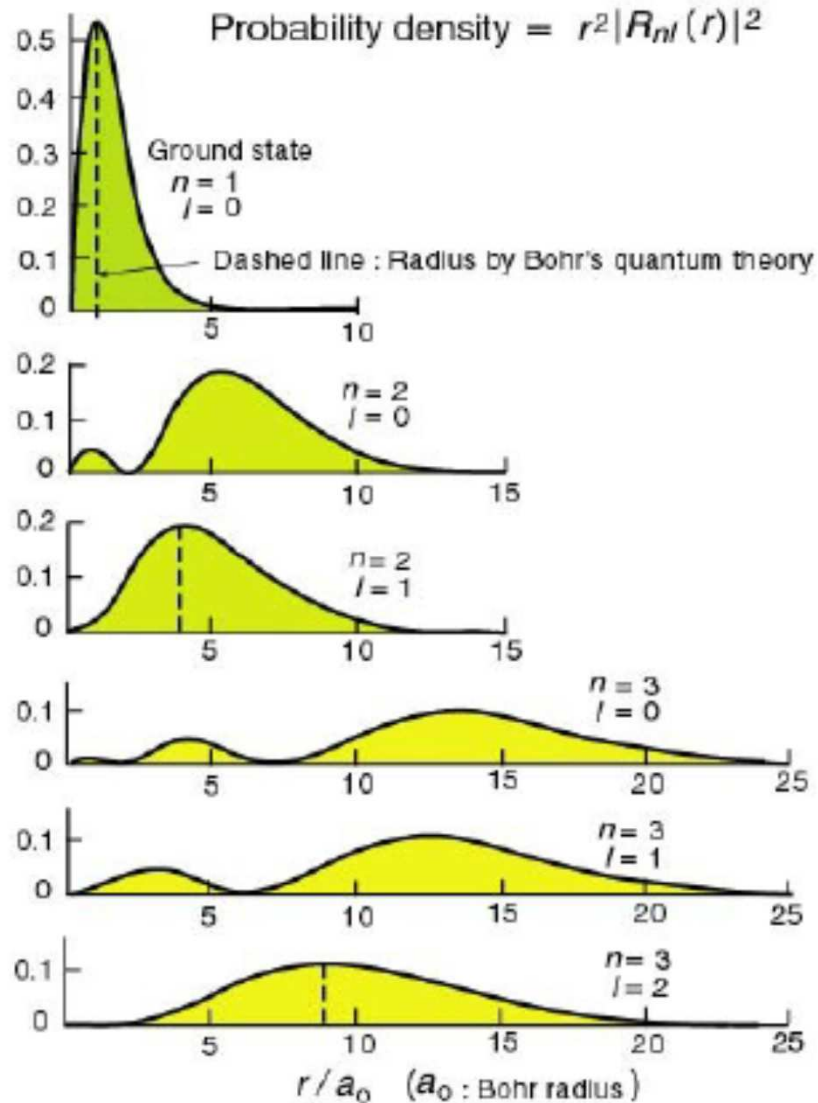
$$P(r)dr = |\psi(r)|^2 dV = |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr$$

então: $P(r) = \frac{4}{r_0^3} r^2 e^{-2r/r_0}$

$$\psi_{100}(r) = -\frac{1}{\sqrt{\pi r_0^{3/2}}} e^{-r/r_0}$$

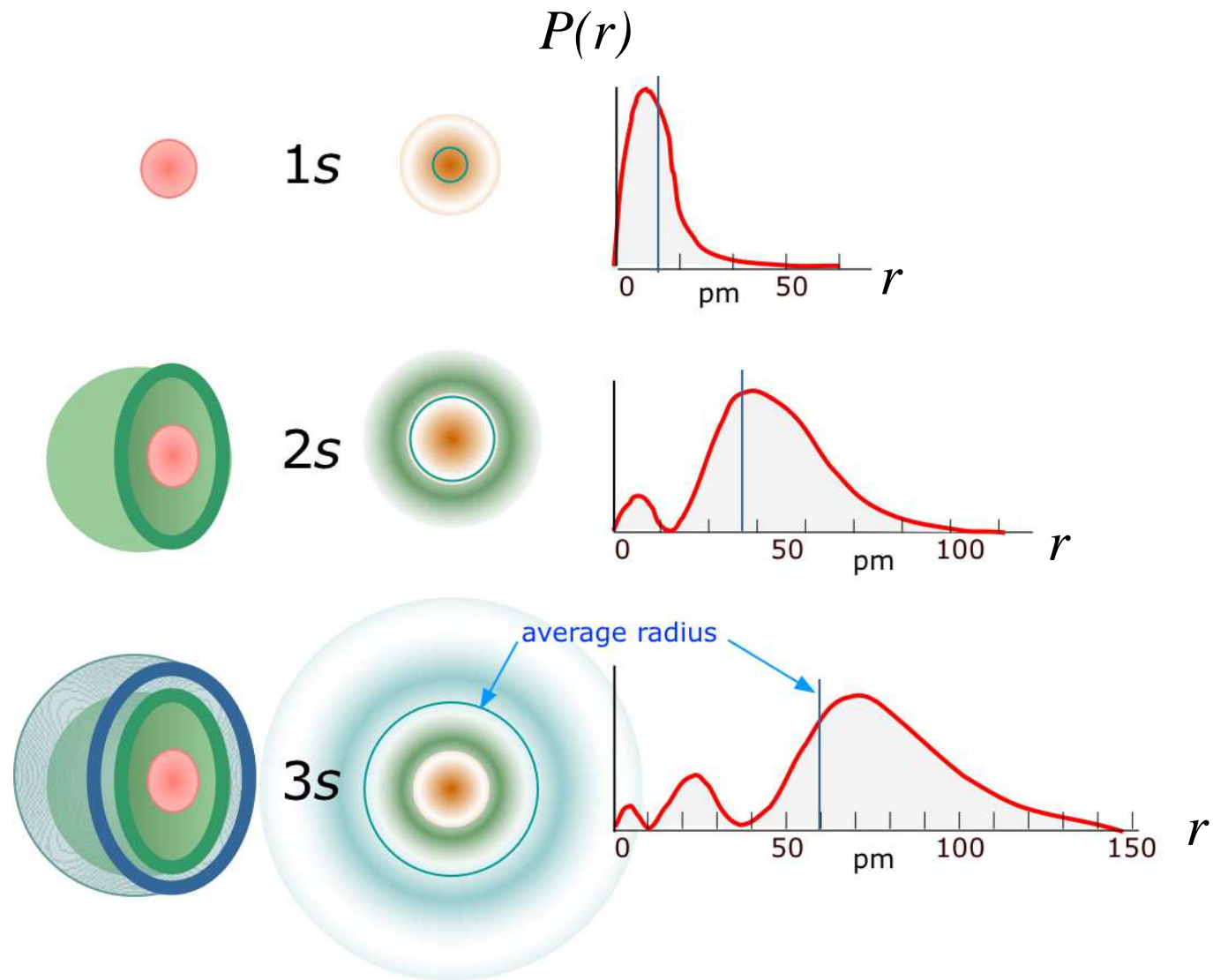
[p. ex., para o estado fundamental: $(n, l, m) = (1, 0, 0)$]

Átomo de H: Densidade de Probabilidade Radial



$$P(r) = \frac{4}{r_0^3} r^2 e^{-2r/r_0}$$

$$(n, l, m) = (1, 0, 0)$$

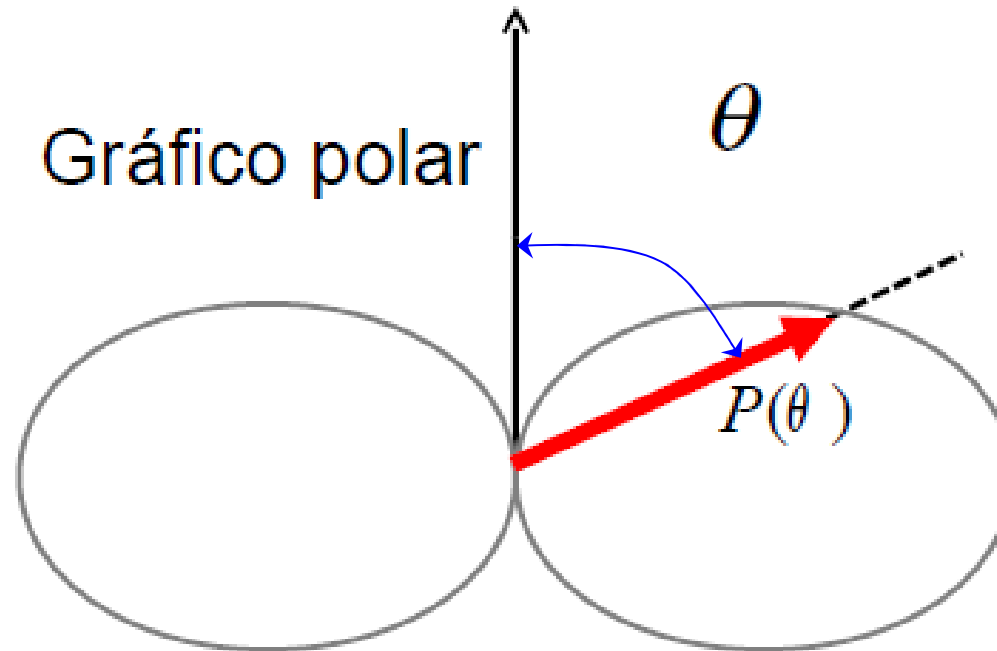


Átomo de H: Densidade de Probabilidade Angular

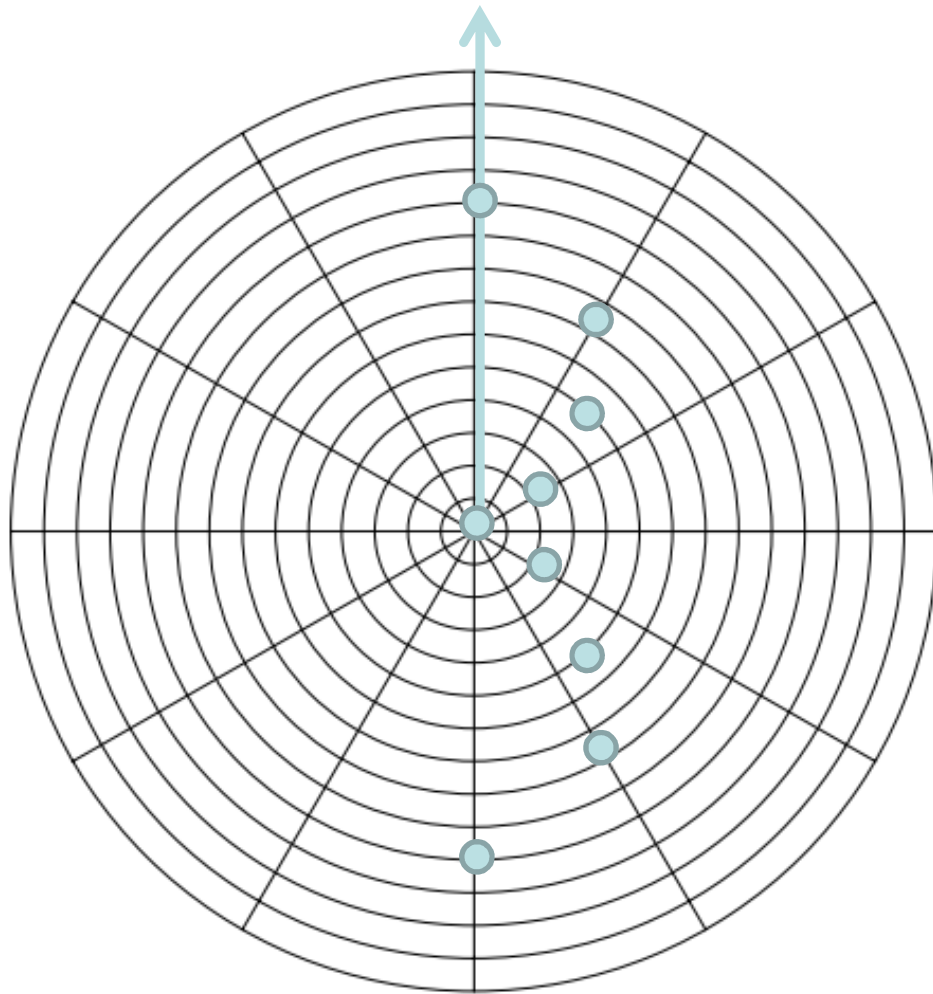
$$|\Psi|^2 = |R(r)|^2 |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\phi)|^2$$

$$|\Phi(\phi)|^2 = |e^{im_l\phi}|^2 = 1$$

$$P(\theta) = |\Theta(\theta)|^2$$



Construindo os orbitais.....



θ	$\cos^2\theta$
0°	1
30°	$3/4$
45°	$1/2$
60°	$1/4$
90°	0
120°	$1/4$
135°	$1/2$
150°	$3/4$
180°	1

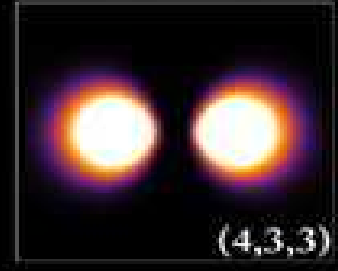
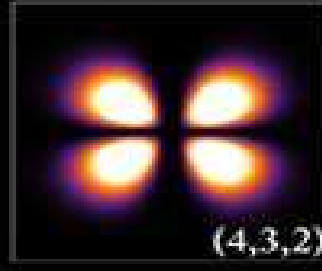
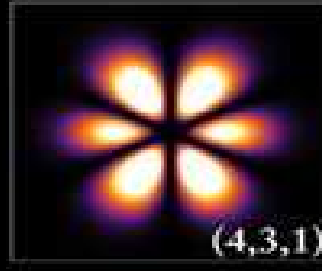
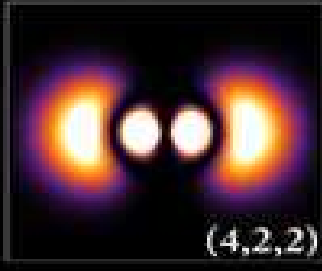
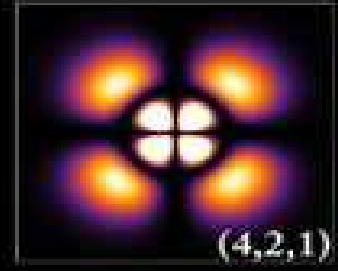
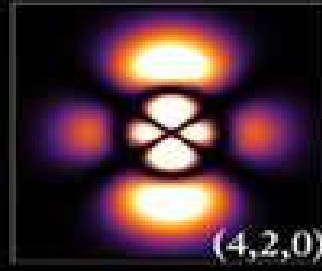
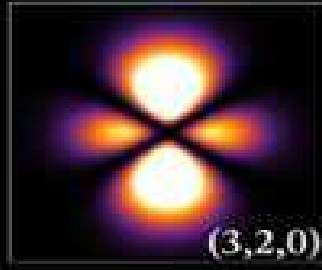
Átomo de H: Orbitais Atômicos

	s ($l=0$)	p ($l=1$)			d ($l=2$)				
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
$n=1$									
$n=2$									
$n=3$									
$n=4$									

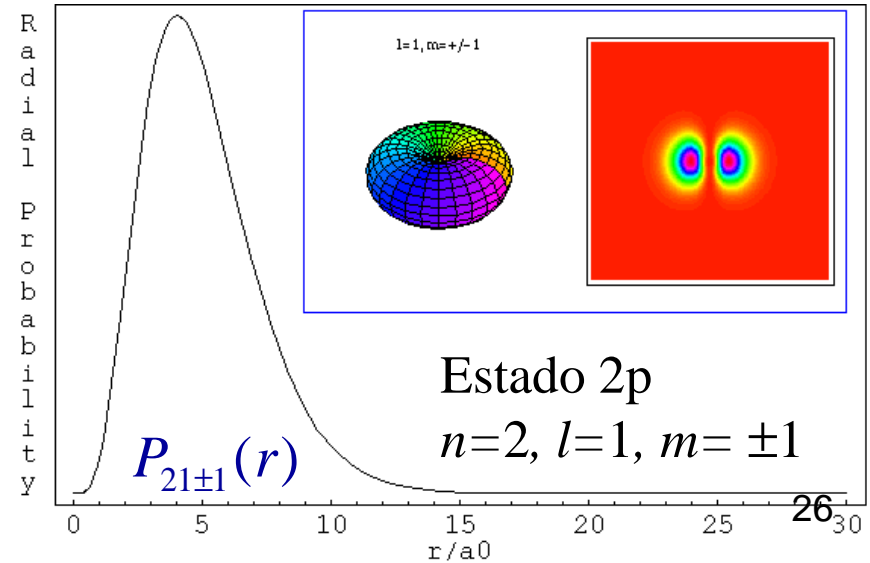
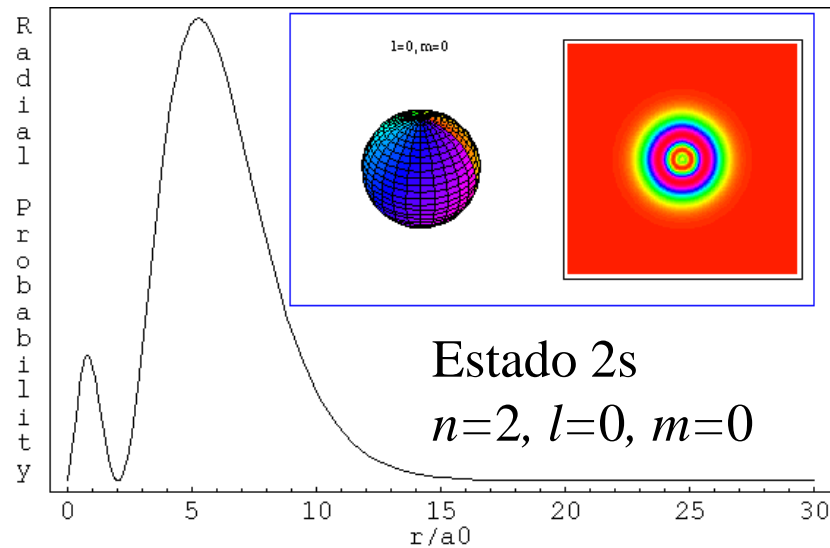
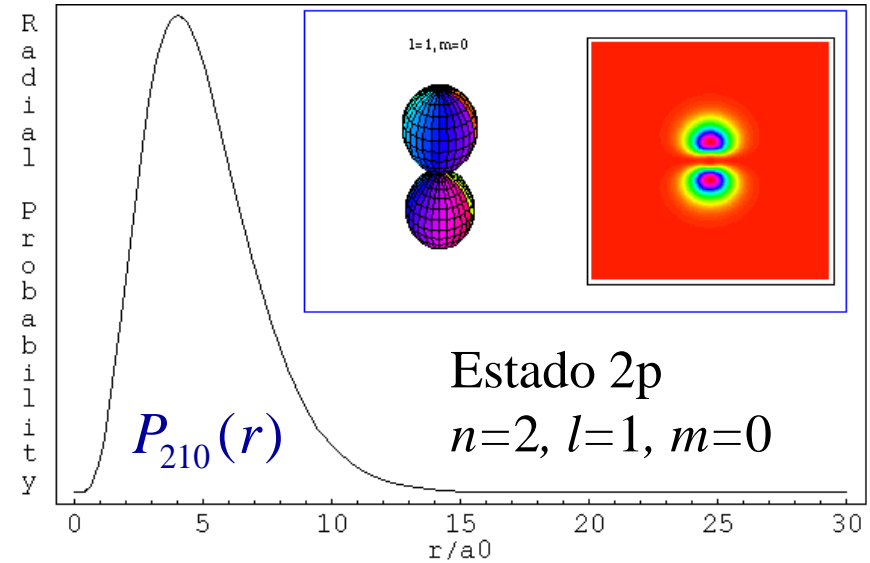
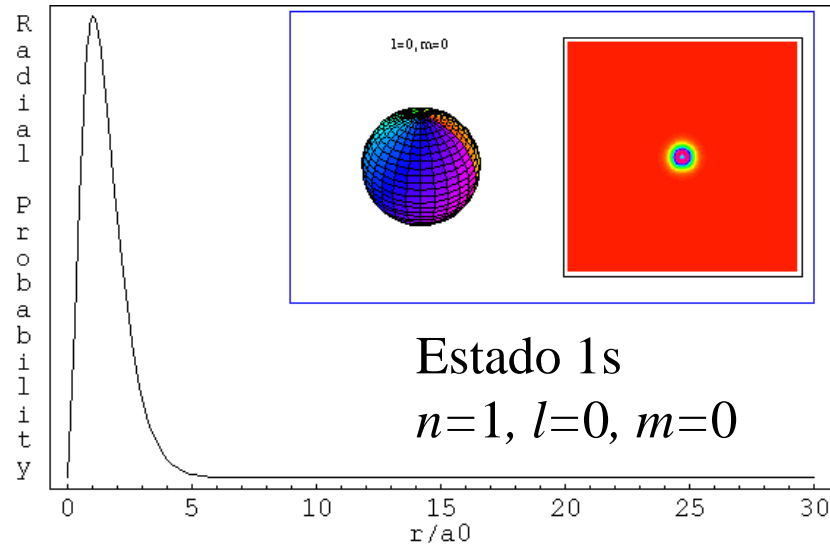
Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$



Átomo de H: Densidade de Probabilidade Radial



Resumo da aula:

Para o átomo de hidrogênio vimos:

- **As soluções da equação de Schrödinger;**
- **Os estados quânticos permitidos, caracterizados pelos números n, l, m ;**
- **A interpretação probabilística da densidade de probabilidade $|\psi^* \psi|$ e da $P(r)$;**
- **Representação de alguns orbitais.**

Probl. Cap. 39; No. 34:

Um átomo de hidrogênio, inicialmente em repouso no estado $n = 4$, sofre uma transição para o estado fundamental, emitindo um fóton no processo. Qual é a velocidade de recuo do átomo de H?

Conservação: $\vec{p}_{rec} = -\vec{p}_{foton}$ ou: $m_p v_{rec} = \frac{E_{foton}}{c}$;

onde: $m_H \approx m_p$ (massa do próton)

$$E_{foton} = E_4 - E_1 = -13,6 \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{1^2} \right) \text{eV} = 12,75 \text{eV}$$

$$v_{rec} = \frac{E_{foton}}{m_p c^2 / c} \approx \frac{12,75}{938 \times 10^6 / (3 \times 10^8)} \approx 4,08 \text{ m/s}$$

onde: $m_p c^2 \approx 938 \text{ MeV}$ e $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Probl. Cap. 39 No. 35:

No estado fundamental do átomo de hidrogênio, o elétron possui uma energia total de $-13,6$ eV. Quais são **(a)** a energia cinética e **(b)** a energia potencial do elétron a uma distância do núcleo igual ao raio de Bohr?

$$U(r_{Bohr}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{Bohr}} = -\frac{8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2 / \text{C}^2 \cdot (1,602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{5,292 \times 10^{-11} \text{ m}}$$

b) $U(r_{Bohr}) = -4,36 \times 10^{-18} \text{ J} = -27,2 \text{ eV}$

a) $E = K + U \Rightarrow K = E - U = -13,6 - (-27,2) = 13,6 \text{ eV}$

Probl. Cap. 39; No. 43:

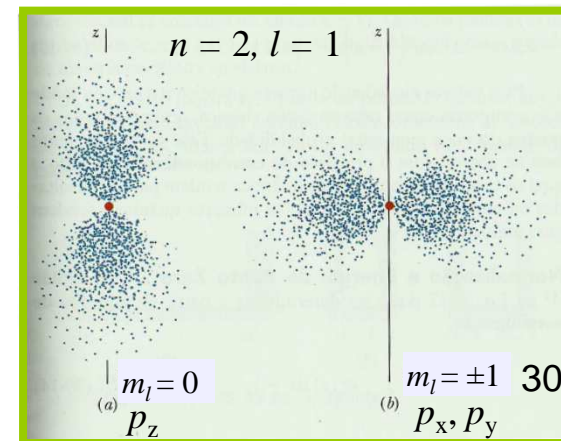
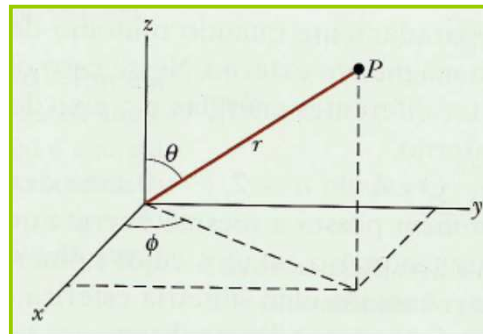
As funções de onda dos três estados cujos gráficos de pontos aparecem na figura abaixo, para os quais $n = 2$, $l = 1$ e $m_l = 0, +1$ e -1 são:

$$\psi_{210}(r, \theta) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \cos \theta; \quad \psi_{21+1}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} (\sin \theta) e^{+i\phi};$$

$$\psi_{21-1}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} (\sin \theta) e^{-i\phi}. \quad \text{Observe que a primeira função}$$

de onda é real, mas as outras são complexas. Determine as densidades de probabilidade radial $P(r)$ e verifique que são consistentes com os gráficos mostrados: **(a)** para ψ_{210} e **(b)** para ψ_{21+1} e ψ_{21-1} .

(c) Some as três funções densidade e mostre que o resultado depende apenas de r , ou seja, que a densidade de probabilidade radial total tem simetria esférica.

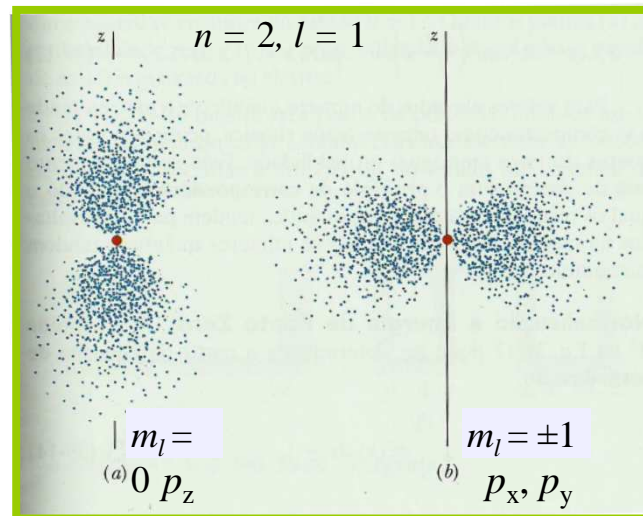
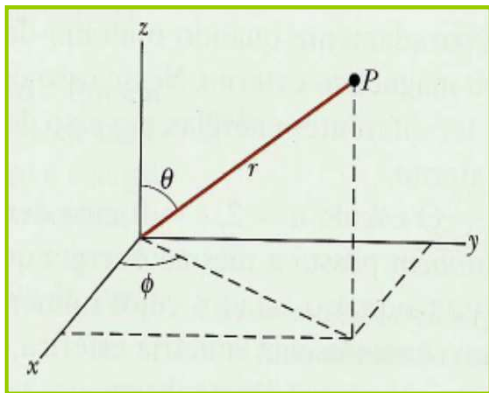


$$(a) P_{210}(r) = |\psi_{210}|^2 (4\pi r^2) = \left(\frac{r^2}{32\pi a^5} e^{-r/a} \cos^2 \theta \right) (4\pi r^2) = \frac{r^4}{8a^5} e^{-r/a} \cos^2 \theta$$

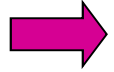
$$(b) P_{21+1}(r, \theta) = P_{21-1}(r, \theta) = [\psi_{211}(r, \theta, \phi) \psi_{211}^*(r, \theta, \phi)] 4\pi r^2 =$$

$$= \left[\frac{r^2}{64\pi a^5} e^{-r/a} \sin^2 \theta \right] 4\pi r^2 = \frac{r^4}{16a^5} e^{-r/a} \sin^2 \theta; \quad \text{pois: } e^{+i\phi} e^{-i\phi} = 1$$

$$\rightarrow P_{21+1}(r, \theta) = P_{21-1}(r, \theta) = \frac{r^4}{16a^5} e^{-r/a} \sin^2 \theta = \frac{(x^2 + y^2)^2}{16a^5} e^{-\sqrt{x^2 + y^2}/a} \sin^2 \theta$$



$$\begin{aligned}
 \text{(c)} \quad P_{210}(r) + P_{21+1}(r) + P_{21-1}(r) &= (|\psi_{210}|^2 + |\psi_{21+1}|^2 + |\psi_{21-1}|^2)(4\pi r^2) \\
 &= \frac{r^4}{8a^5} e^{-r/a} \left[\underbrace{\cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta}_{=1} \right] = \frac{r^4}{8a^5} e^{-r/a}
 \end{aligned}$$



$$P_{total}(r) = \frac{r^4}{8a^5} e^{-r/a}$$

é independente de θ e ϕ , portanto é esfericamente simétrica.

$$|\psi_{210}|^2 (4\pi r^2) = \frac{r^4}{8a^5} e^{-r/a} \cos^2 \theta$$

$$|\psi_{21+1}|^2 (4\pi r^2) = |\psi_{21-1}|^2 (4\pi r^2) = \frac{r^4}{16a^5} e^{-r/a} \sin^2 \theta$$