

1. Eq. S. dependente do tempo

- motivação ; derivadas parciais
- solução separável $\Rightarrow$ estacionária
- combinação linear de soluções estacionárias

2. Eq. S. em ~~um~~ 2 e 3 dimensões espaciais

- extensão natural: $\Psi \rightarrow \Psi(x, y, z)$
 $U \rightarrow U(x, y, z)$

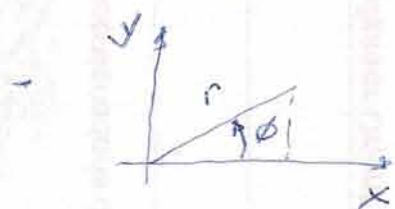
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U \Psi = E \Psi$$

3. Caixa rígida (quadrada) bi-dimensional

- separação de variáveis
- discussão: ~~uma~~ projeções do momento
- energias permitidas
- números quânticos (n_x e n_y)
- diagrama de níveis
- degenerescência
- curvas de nível de $|\Psi|^2$
- mínimo de linhas nodais dos estados estacionários

4. Força central em 2 dimensões

- não realiza trabalho em deslocamento transversal
 $\Rightarrow U$ não depende de ϕ



$$0 \leq r < \infty$$

$\phi = \phi_0$ e $\phi = \phi_0 + 2\pi$: mesma direção

- 2 fatos importantes:
 - energias permitidas dadas por 2 números quânticos
 - um deles tem conexão estreita com o momento angular da partícula

$$\psi(x, y) \rightarrow \psi(r, \phi)$$

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = \frac{2M}{\hbar^2} \times [U(r) - E] \psi$$

Separação de variáveis

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

$$\Phi(\phi) \left[R''(r) + \frac{R'(r)}{r} \right] + \frac{R(r)}{r^2} \Phi''(\phi) = \frac{2M}{\hbar^2} \times [U(r) - E] R(r) \Phi(\phi)$$

$$\frac{\Phi''}{\Phi} = - \frac{r^2 R'' + r R'}{R} + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} [U(r) - E] = -m^2$$

Equação em ϕ

$$\Phi'' = -m^2 \Phi \Rightarrow \Phi(\phi) = e^{im\phi}, \quad m \text{ positivo ou negativo}$$

Condição de contorno:

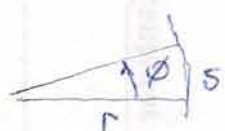
$$\psi(r, \phi) = \psi(r, \phi + 2\pi) \Rightarrow e^{im\phi} = e^{im(\phi + 2\pi)}$$

$$e^{im2\pi} = 1 \Rightarrow m \text{ é inteiro } (=0, \pm 1, \pm 2, m)$$

Quantização do momento angular

$$\psi(r, \phi) = R(r) e^{im\phi}$$

Fixe r , vamos estudar a dependência em ϕ :



$$\psi(r, \phi) \propto e^{im\phi} = e^{im \frac{s}{r}}$$

$$(s = r\phi \Rightarrow \phi = \frac{s}{r})$$

Compare com $e^{ikx} = e^{i \frac{p}{\hbar} x}$

$$\Rightarrow \phi_{\text{tangente}} = \hbar \frac{m}{r} \Rightarrow \underbrace{p_{\text{tg}} r}_{L_z \text{ (ou } L_z)} = m \hbar$$

$L_z = m \hbar$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, o que vale para qualquer componente (L_x, L_y)

Níveis de energia

A equação radial é

$$R'' + \frac{R'}{r} - \left[\frac{m^2}{r^2} + \frac{2M}{\hbar^2} (U - E) \right] R = 0$$

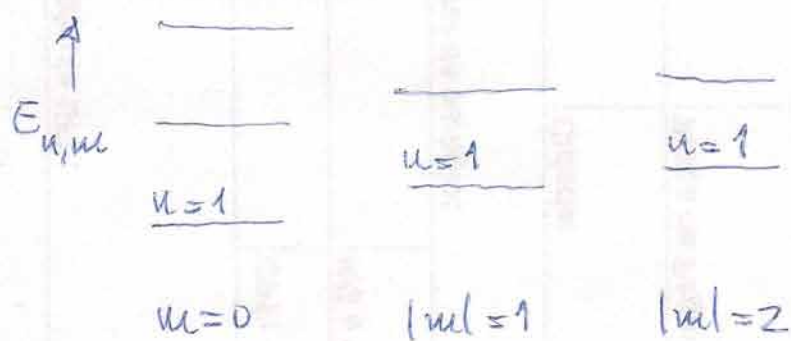
• eq. dif. ordinária, que envolve E como parâmetro e que depende de m

• só tem soluções aceitáveis para certos valores particulares de E

→ as energias permitidas dependem de L_z :
quanto maior L_z , maior E

Para cada valor de $\underline{m}$ (de $\underline{m}^2$):

- encontramos valores permitidos de $\underline{E}$, que rotulamos com $\underline{n}$ ($= 1, 2, m$):
nível $\underline{n}$ com mom. angular $\underline{m}$ tem energia $E_{n,m} = E_{n,-m} \rightarrow$ cada nível é identificado por 2 números quânticos.
- todos os níveis com $m \neq 0$ são duplamente degenerados (orbitam em direções opostas classicamente)

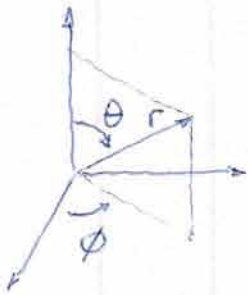


5. Força central em 3 dimensões

Problema + importante da MQ, exemplificado pelo elétron no átomo de H. De sua compreensão dependem:

- nosso entendimento sobre os átomos, e toda a química
- e sobre o movimento interno nos núcleos atômicos e toda a física nuclear

• coordenadas esféricas



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

• separação de variáveis:

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

$\Downarrow$

$$\frac{\Phi''}{\Phi} = (\text{função de } r \text{ e } \theta) = -m^2$$

o que sobra:

$$(\text{função de } \theta) = (\text{função de } r) = -k$$

resultando as equações

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

$$\text{e } \frac{d^2}{dr^2} (rR) = \frac{2M}{\hbar^2} \left[U(r) + \frac{k\hbar^2}{2Mr^2} - E \right] (rR)$$

Note: resultam 3 eq. dif. ordinárias

• eq. em ϕ = caso 2 dim

• eq. em ϕ e θ não envolvem U !

$\Rightarrow$ solução é a mesma para qualquer problema de força central.

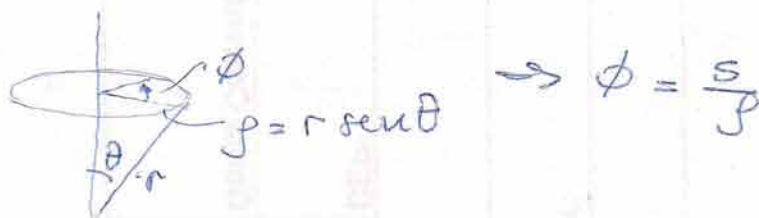
• $U(r)$ e E só aparecem na eq. radial

$\Rightarrow$ ela determina os valores permitidos da energia

Quantização do momento angular

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, m$$

Fixe r e θ



$$\Phi(\phi) = e^{i \frac{m}{\rho} s} \Rightarrow \phi_{\text{tang}} = \frac{\hbar m}{\rho}$$

$$\rho_{\text{tang}} \rho = L_z = m \hbar$$

Equações em θ (equações de Legendre)

Tem soluções para $\neq$ valores de $\underline{k}$; a maioria vai a ∞ se $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$: são fisicamente inaceitáveis.

Só tem soluções aceitáveis (única!) se

$$\underline{k} = l(l+1), \quad l \text{ inteiro positivo, } l \geq |m|$$

$$\textcircled{H}_{lm}(\theta)$$

$$\rightarrow \psi(r, \theta, \phi) = R(r) \textcircled{H}_{lm}(\theta) e^{im\phi}$$

Uma partícula com esta função de onda tem $|\vec{L}|^2 = l(l+1)\hbar^2$

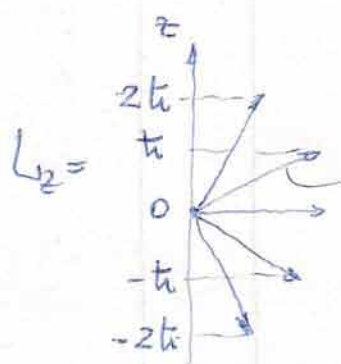
$\Rightarrow$ o número quântico $\underline{l}$ determina o módulo de $\vec{L}$ ($l = 0, 1, 2, m$)

Para $\underline{l}$ dado, $m = l, l-1, m, 0, m, -l$

Modelo vetorial

Encontramos funções de onda para as quais o módulo e a componente z do momento angular são quantizados, resultado puramente quântico.

Visualização clássica: ($l=2$)



$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2 \times 3} \hbar \approx 2,4 \hbar$$

orientação espacial de $\vec{L}$ é quantizada: quantização espacial

O eixo z não tem nada de especial; se escolhermos x como eixo polar $\Rightarrow L_x$ é quantizado.

Princípio de incerteza: 2 componentes de $\vec{L}$ não podem ter valor bem definido simultaneamente (a não ser que sejam nulas): estado com L_z bem definido

não tem L_x ou L_y " " -

$\vec{L}$ está distribuído aleatoriamente sobre superfície de cone: visão clássica.

As funções angulares

$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\phi}$ são os
harmônicos esféricos

30/6/11

1

Exemplo: resolver a equação para $\Theta(\theta)$ em alguns casos particulares ($l=0$, $l=1$ e $m=0$)

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

(a) $l=0 \Rightarrow m=0$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = 0 \Rightarrow \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \Theta(\theta) = \text{const.}$$

Logo, $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \frac{\Phi(\phi)}{e^{im\phi}} = \text{const.}$, e

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times \text{constante} \quad (l=m=0)$$

$|\Psi(r, \theta, \phi)|^2$ é esfericamente simétrica

(b) $l=1$ ($m=-1, 0, 1$) e $m=0$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + 2\Theta = 0$$

por inspeção, $\Theta(\theta) = \cos\theta$ é solução

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \cos\theta$$

(sempre que $m=0$, Ψ não depende de ϕ)

$|\Psi|^2 \propto \cos^2\theta \Rightarrow$ partícula com $l=1$ e $m=0$ será encontrada com maior probabilidade perto do eixo polar $\theta=0$ e $\theta=\pi$, e a densidade=0 no plano xy ($\theta=\pi/2$) $\Rightarrow$ forma das moléculas

As funções $Y_{\ell m}(\theta)$ são as funções associadas de Legendre.

7. Níveis de energia do átomo de hidrogênio

• Determinados pela solução de

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) = \frac{2M}{\hbar^2} \left[U(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Mr^2} - E \right] (rR)$$

analogia com "potencial centrífugo" clássico!

Valores permitidos de E dependem de ℓ , mas não dependem de m : para um dado valor de ℓ (ou $|\vec{L}| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$), encontramos o mesmo valor da energia para todas as $(2\ell+1)$ diferentes orientações $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$ de $\vec{L}$ (pe modelo vetorial); consistente com física clássica: como a força tem simetria esférica, a energia não pode depender da orientação (plano) da órbita.

• Solução detalhada depende de $U(r)$

Elétron ligado a próton no átomo de H:

$$U(r) = -\frac{ke^2}{r}$$

Resulta a eq.

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR) = \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[-\frac{ke^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - E \right] (rR)$$

que tem soluções aceitáveis se

$$E = - \underbrace{\frac{m_e (ke^2)^2}{2\hbar^2}}_{E_R} \frac{1}{n^2}, \quad n > l$$

$$E_R = 13,6 \text{ eV}, \quad \frac{\hbar^2}{m_e ke^2} = a_B, \quad E_R = \frac{ke^2}{2a_B}$$

$$E_n = - \frac{E_R}{n^2} \quad (\text{como no modelo de Bohr})$$

Síntese:

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

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

$$m = -l, -l+1, \dots, l$$

Estado fundamental:

$$n=1, \quad l=0, \quad m=0$$

A energia coincide com a do modelo de Bohr, mas o momento angular não!

1º estado excitado

$$n=2: \quad l = \begin{cases} 0, & m=0 \\ \text{ou} \\ 1, & m=1, 0, -1 \end{cases}$$

4x degenerado!

• Para o nível n , há n valores possíveis de l ($= 0, 1, n, n-1$)

• Diagramas e letras de código

$$E_4 = -\frac{E_R}{16} \quad \underline{4s(1)} \quad \underline{4p(3)} \quad \underline{4d(5)} \quad \underline{4f(7)}$$

$$E_3 = -\frac{E_R}{9} \quad \underline{3s(1)} \quad \underline{3p(3)} \quad \underline{3d(5)}$$

$$E_2 = -\frac{E_R}{4} = -3,4 \text{ eV} \quad \underline{2s(1)} \quad \underline{2p(3)}$$

$$E_1 = -E_R = -13,6 \text{ eV} \quad \underline{1s(1)}$$

$l =$	0	1	2	3
$L =$	0	$\sqrt{2} \hbar$	$\sqrt{6} \hbar$	$\sqrt{12} \hbar$
letra =	s	p	d	f

Letras maiúsculas (S, P, D) são usadas na discussão de átomos de muitos elétrons

• degenerescência do nível n :

$$1 + 3 + 5 + n + (2n-1) = n^2 \quad (\text{lista 10})$$

• Estados estacionários do H: identificados por 3 números quânticos (n : principal, determina a energia)

• Outros átomos: E depende de l

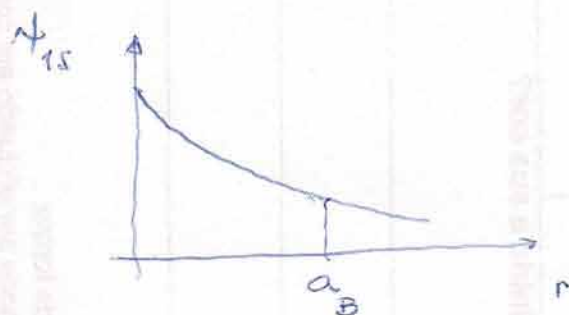
8. Funções de onda hidrogenóides (discussão qualitativa)

• Estado fundamental (1s)

$$\psi_{1s}(r, \theta, \phi) = R_{1s}(r)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR) = \left(\frac{1}{n^2 a_B^2} - \frac{2}{a_B r} \right) (rR) \quad (l=0)$$

Se $n=1$, $R_{1s}(r) = A e^{-r/a_B}$



$|\psi_{1s}|^2$ é máximo em $r=0$!

(Em todos os estados s , $|\psi|^2 \neq 0$ em $r=0$;
se $l \neq 0 \Rightarrow |\psi|^2 = 0$ em $r=0$;

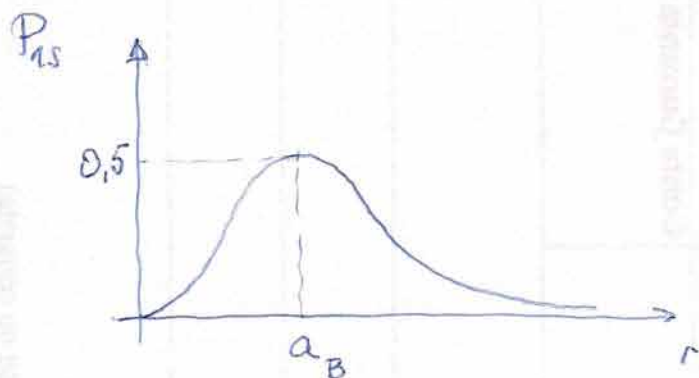
imagem clássica; esta diferença
tem consequências importantes em
átomos de muitos elétrons)

Probabilidade de encontrar elétron
em camada esférica entre r e $r+dr$

$$Pr(dr \text{ em } r) = |\psi|^2 dV = \underbrace{|R(r)|^2}_{P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2} 4\pi r^2 dr$$

Para o estado $1s$:

$$P_{1s}(r) = 4\pi A^2 r^2 e^{-2r/a_B}$$



Exemplo

(a) $A = ?$

$$\int_0^{\infty} P(r) dr = 1 = 4\pi A^2 \underbrace{\int_0^{\infty} r^2 e^{-2r/a_B} dr}_{a_B^3/4}$$

$$\Downarrow$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}$$

(b) $\langle U \rangle = ?$

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} U(r) P(r) dr = -\frac{4ke^2}{a_B^3} \underbrace{\int_0^{\infty} r e^{-2r/a_B} dr}_{a_B^2/4}$$

$$\Downarrow$$

$$\langle U \rangle = -\frac{ke^2}{a_B}$$

(resultado igual foi obtido com o átomo de Bohr)

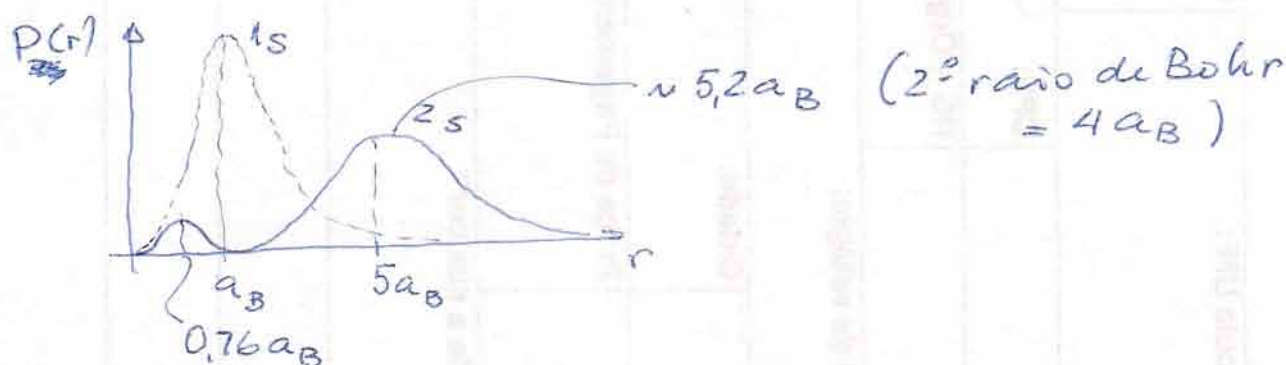
• Funções 2s ($n=2, l=0$)

Se $n=2$, 4 estados a considerar, todos com $E = -\frac{E_R}{4}$

O 2s:

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = R_{2s}(r) = A \left(2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-r/2a_B}$$

$$P_{2s}(r) = 4\pi r^2 |R_{2s}(r)|^2$$



• Funções 2p ($n=2, l=1$)

~~para~~ $m=0$

$\uparrow$

$$\Theta(\theta) = \cos \theta, \quad \psi(r, \theta, \phi) = R_{2p}(r) \cos \theta$$

usualmente chamada 2p_z.

$$R_{2p}(r) = A r e^{-r/2a_B}$$

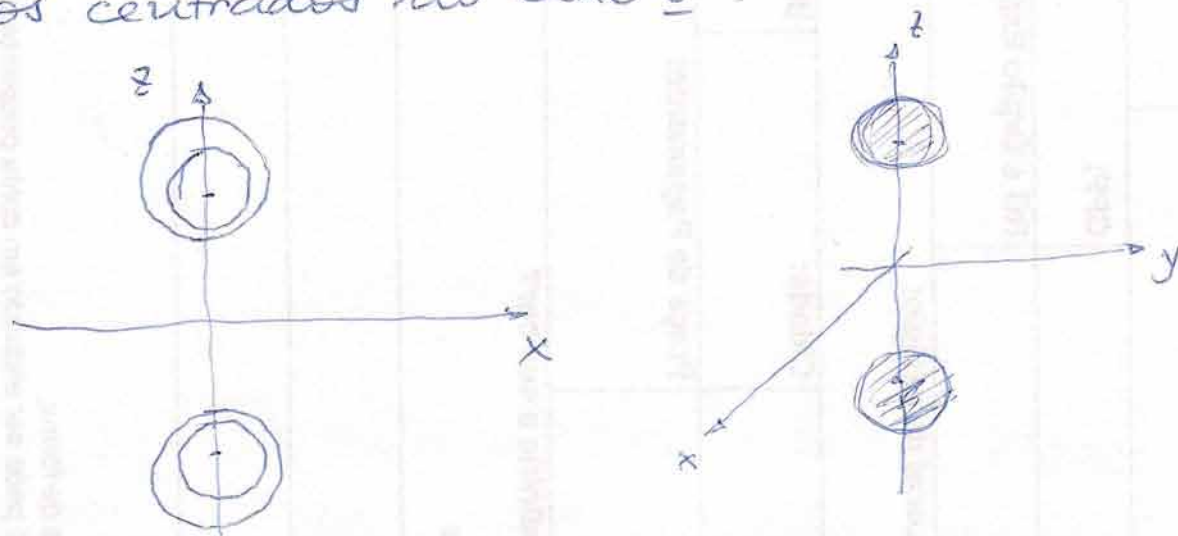
(nula na origem), e

$$\psi(r, \theta, \phi) = A r e^{-r/2a_B} \cos \theta \quad (n=2, l=1, m=0)$$

$$= A z e^{-r/2a_B}$$

Mais difícil de visualizar; uma maneira: curvas de nível de $|\psi|^2$ no plano x-z (já que ψ não depende de ϕ)

$|r|^2$ tem máximos no eixo $\underline{z}$ (onde $\cos \theta = \pm 1$) nos pontos $z = \pm 2a_B$, e é nula no plano $\underline{xy}$ (onde $\cos \theta = 0$). A região na qual o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado consiste de 2 volumes aproximadamente esféricos centrados no eixo $\underline{z}$.



O estado $2p$ (com $m_l = 0$) é chamado $2p_z$ porque o elétron está concentrado perto do eixo $\underline{z}$.

• Funções $2p_x$ e $2p_y$

$$\psi_{2p_x} = A x e^{-r/2a_B}, \quad \psi_{2p_y} = A y e^{-r/2a_B}$$

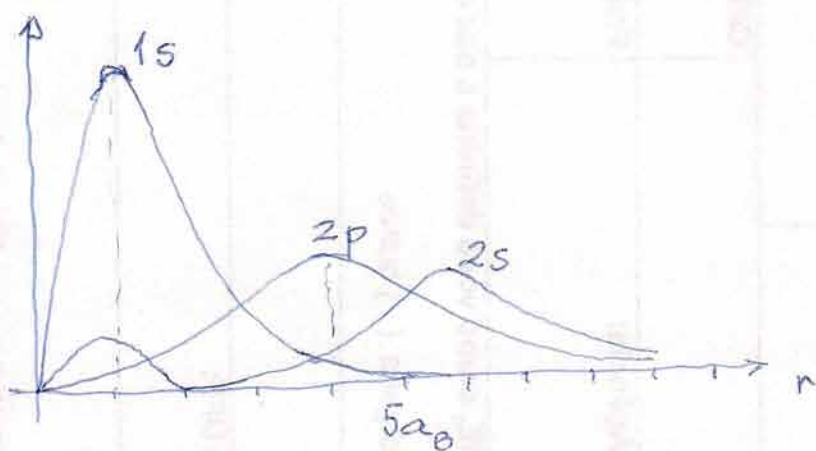
A discussão feita acima sobre a $2p_z$ se aplica a estas 2, trocando-se $\underline{z}$ por $\underline{x}$ ($2p_x$) e por $\underline{y}$ ($2p_y$).

O cálculo da probabilidade de encontrar o elétron entre r e $r+dr$ envolve agora uma integração sobre os ângulos θ e ϕ , com o resultado

$$Pr(\text{entre } r \text{ e } r+dr) = P(r)dr$$

$$P_{2p}(r) = 4\pi r^2 |R_{2p}(r)|^2 = 4\pi A^2 r^4 e^{-r/a_B}$$

com máximo em $r=4a_B$ (que coincide exatamente com o raio de Bohr da 2ª órbita)



Uma complicação a mais: o estado $2p_x$ ($2p_y$) é a soma ~~das~~ (diferença) das funções de onda para $m=+1$ e $m=-1$ (não correspondem, portanto, a um valor bem definido de L_z)

A propriedade importante dos estados $2p$ é:

- qualquer função de onda $2p$ ($n=2, l=1$) pode ser escrita como combinação das funções de onda com $m=+1, 0$ e -1 , ou como combinação de $2p_x, 2p_y$ e $2p_z$ - a escolha é uma questão de conveniência.

Analogia com o poço infinito, no qual as soluções podem ser escritas como combinações de $\sin kx$ e $\cos kx$ ou como combinações de e^{ikx} e e^{-ikx} . Quando procuramos os níveis de energia, o primeiro par é mais conveniente, enquanto o segundo nos permite interpretação em termos do momento.

Síntese: a função de onda para o estado de números quânticos n, l e m tem a forma

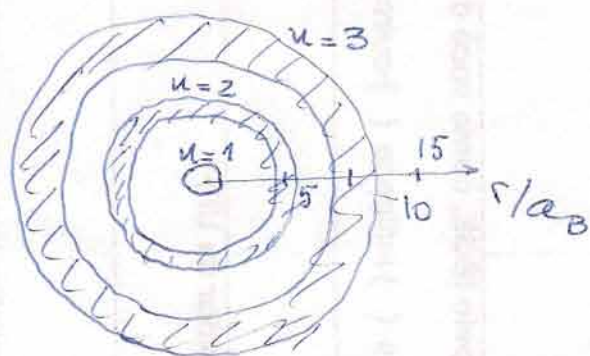
$$\begin{aligned}\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) &= R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \\ &= R_{n\ell}(r) \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\phi}\end{aligned}$$

9. Camadas

Os raios "mais prováveis" são, para os estados

1s	a_B	
2s	$5,2 a_B$	)
2p	$4 a_B$	
3s	$13,1 a_B$	)
3p	$12 a_B$	
3d	$9 a_B$	

Para um dado valor de n , eles estão relativamente agrupados:



Usamos o termo camada para nos referir ao conjunto de estados associados a um valor específico de n , que, no átomo de H, pode ser entendido como uma camada espacial (raios mais prováveis agrupados ~~exata~~ perto de $n^2 a_B$) ou energética (todos os estados de uma camada têm a mesma energia)

10. Ions hidrogenóides

A extensão para estes sistemas é imediata, nos moldes do que fizemos no átomo de Bohr:

H

$$U = - \frac{ke^2}{r}$$

Íon de número atómico z

$$U = - k \frac{ze^2}{r}$$

~~(então, onde aparece ke^2)~~

é basta substituir ke^2 por zke^2 na solução, o que permite 3 conclusões imediatas:

- as propriedades angulares são idênticas (não dependem de U)
- energias próprias para o íon são

$$E = - \frac{m_e (zke^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = - z^2 \frac{E_R}{n^2}$$

- extensão espacial das funções de onda é determinada por

$$\frac{\hbar^2}{m_e zke^2} = \frac{a_B}{z}$$

Exemplo: estado fundamental é

$$\psi_{1s} = A e^{-r/a_B/z} = A e^{-zr/a_B}$$

$\Rightarrow$ os estados do Con hidrogenóide são os do hidrogênio com extensões espaciais contraídas por fator z .

Consequência para átomos de muitos elétrons: quando elétron se move sob atrações de carga ze , suas energias permitidas são z^2 vezes as do átomo de hidrogênio, e sua distribuição espacial é contraída por fator z quando comparada com a do H .