

NOTAS DE AULAS DE FÍSICA MODERNA

Prof. Carlos R. A. Lima

CAPÍTULO 8

ÁTOMOS MONOELETRÔNICOS

Edição de janeiro de 2010

CAPÍTULO 8 – ÁTOMOS MONOELETRÔNICOS

ÍNDICE

- 8.1- Introdução
- 8.2- Problema da Força Central
- 8.3- Equação de Schrödinger no Espaço Tridimensional
- 8.4- Dependência Angular das Autofunções
- 8.5- Simetria de Paridade em Coordenadas Esféricas (Facultativo)
- 8.6- Equação Diferencial Radial
- 8.7- Distribuição de Probabilidade
- 8.8- Regras de Seleção de Dipolo Elétrico (Facultativo)

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 8

ÁTOMOS MONOELETRÔNICOS

8.1 - Introdução.

Neste capítulo, inicia-se as aplicações da teoria quântica de Schrödinger no estudo de sistemas atômicos tratando, a exemplo do que se fez no modelo atômico de Bohr, o caso mais simples do átomo monoelétrônico. Como já se sabe, o átomo monoelétrônico é o sistema atômico que possui somente um elétron na sua constituição. Exemplos de tal sistema atômico são: Hidrogênio ($Z=1$), Hélio ($Z=2$) ionizado, Lítio ($Z=3$) duplamente ionizado, etc. Nesses exemplos, Z se refere ao número de cargas positivas (prótons) no interior do núcleo atômico. O caso de maior relevância histórica é do átomo de hidrogênio neutro, por ter fornecido a primeira verificação prática da teoria quântica de Schrödinger.

A importância das soluções exatas da equação de Schrödinger para os átomos monoelétrônicos, vai além das considerações dos átomos simples, pois servirão ainda de base para a formulação aproximada no tratamentos de átomos complexos.

Apesar de ser o sistema ligado mais simples encontrado na natureza, o átomo monoelétrônico é mais complicado do que os sistemas tratados no capítulo

anterior, pois é constituído de duas partículas que se movem no espaço tridimensional. Esse sistema é formado por um núcleo carregado positivamente de carga $+Ze$ e massa M e um elétron de carga $-e$ e massa m , ambas em movimento por influência de uma força Coulombiana mutuamente atrativa.

A energia potencial de interação eletrostática entre as cargas no átomo monoelétrico, é

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.1)$$

onde r é a distância entre as partículas e o sinal negativo garante o equilíbrio do sistema atômico. Potenciais como este produzem um centro de forças atrativas cujos detalhes serão tratados na próxima seção. A presença desse centro de forças no movimento das duas partículas no átomo monoelétrico, faz com que o sistema tenha uma simetria esférica e, por causa disso, deve ser tratado como tal na solução da equação de Schrödinger.

Por causa da simetria esférica do sistema atômico, o momento angular \vec{L} passa a ter um papel importante na solução do problema quântico.

8.2 - Problema da Força Central.

O tratamento clássico do movimento do sistema de duas partículas, sob influência de uma força central, é o primeiro passo na construção da teoria quântica de Schrödinger para o átomo monoelétrônico.

Similarmente ao que se fez no caso do modelo atômico de Bohr, pode-se associar ao sistema de duas partículas de massas m e M separadas por uma distância r , uma massa reduzida

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (8.2)$$

Como se pode ver na Fig. 8.1, nesse caso as duas partículas que se movem em torno de um centro de massas CM fixo, torna-se equivalente a um sistema de somente uma partícula de massa reduzida μ , atraída, ou repelida, por um centro de forças localizado na origem de um sistema de coordenadas apropriado.

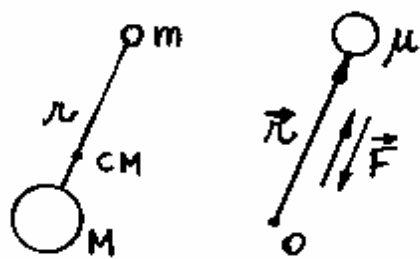


Fig. 8.1 - Interação de duas partículas e sistema de massa reduzida correspondente.

Por ser derivada de um potencial $V(r)$, isto é,

$$\vec{F} = -\hat{n} \frac{d}{dn} V(r), \quad (8.3)$$

a força atrativa, ou repulsiva, \vec{F} é de natureza conservativa

\vec{F} é o fato de $V(r)$ depender do módulo, mas não da direção do vetor \vec{r} , que confere \vec{F} a categoria de força central. A eq. (8.3) mostra que \vec{F} aponta para a origem se $dV/dr > 0$ e ao contrário se $dV/dr < 0$.

Além disso, como \vec{r} é paralelo a \vec{F} , forças como essa não produzem torque sobre a partícula, pois $\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} = 0$. Assim, como $\vec{\tau} = d\vec{L}/dt = 0$, o momento angular \vec{L} se conserva.

Como \vec{L} se conserva, é possível definir uma órbita clássica fixa para a partícula em movimento. Nessa órbita, o momento linear \vec{p} tem componentes, paralela p_r e perpendicular p_\perp , ao vetor \vec{r} , como mostra a Fig. 8.2.

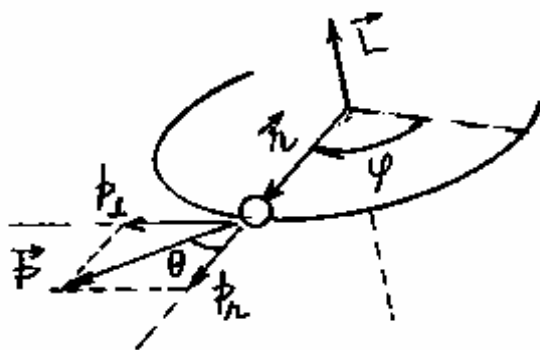


Fig. 8.2 - Órbita clássica num plano perpendicular ao momento angular \vec{L} .

Tais componentes do vetor \vec{p} , são dados em termos da distância radial r e ângulo ϕ , como

$$p_r = \mu \dot{r} = \mu \frac{dr}{dt},$$

$$p_\perp = \mu v_\perp = \mu \omega r = \mu r \frac{d\varphi}{dt},$$

onde $\omega = d\varphi/dt$ é a velocidade angular da partícula. Essas componentes podem ser usadas para determinar a energia cinética da partícula, no caso não-relativístico:

$$K = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{p_r^2 + p_\perp^2}{2\mu} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{(r p_\perp)^2}{2\mu r^2} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2},$$

pois

$$L = r p \sin\theta = r p_\perp.$$

Assim, a energia clássica total E , é

$$\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = E. \quad (8.4)$$

Essa equação deve ser o ponto de partida na busca da equação de Schrödinger que inclui o problema de força central em um sistema de coordenadas apropriado.

É instrutivo identificar a última soma, do lado esquerdo da eq. (8.4), como uma função energia potencial efetiva $V_{\text{ef}}(r)$, isto é,

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}, \quad (8.5)$$

tal que a eq.(8.4), torna-se

$$\frac{p_r^2}{2\mu} + V_{ef}(r) = E, \quad (8.6)$$

que tem uma forma análoga ao caso do movimento unidimensional.

Para o caso de um potencial Coulombiano atrativo do tipo $V(r) = -b/r$ onde $b > 0$, a eq.(8.5), torna-se

$$V_{ef}(r) = -\frac{b}{r} + \frac{L^2}{2\mu r^2}.$$

O comportamento desta função é mostrado na Fig. 8.3(a). A região $V_{ef}(r) > 0$ ocorre por causa do termo "centrífugo" positivo $L^2/2\mu r^2$, que é dominante para pequenos valores de r . A Fig. 8.3(b), mostram as trajetórias da partícula para diferentes energias E_1 e E_2 . Se $E = E_1 < 0$, a partícula se mantém ligada ao centro de forças e possui uma órbita fechada. Se, entretanto, $E = E_2 > 0$, a partícula não se mantém ligada ao centro de forças e possui uma órbita aberta.

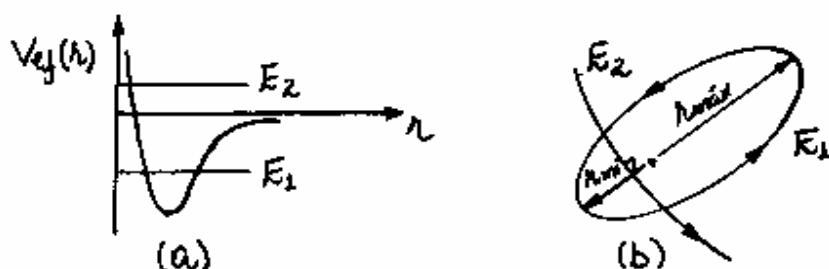


Fig. 8.3(a) - Comportamento de $V_{ef}(r)$ para uma força Coulombiana atrativa. (b) Trajetórias da partícula nesse potencial para diferentes energias E_1 e E_2 .

8.3 - Equações de Schrödinger no Espaço Tridimensional.

A equação de Schrödinger unidimensional, dada na eq. (6.12) para a direção do eixo x , pode ser estendida ao caso tridimensional incluindo também as direções dos eixos y e z , como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (8.7)$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (8.8)$$

é denominado de operador Laplaciano ou "nabla" em coordenadas cartesianas.

As componentes p_x, p_y, p_z do momento linear e energia E , estão relacionados aos respectivos operadores diferenciais, como

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}; \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (8.9)$$
$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

Como consequência, tem-se

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}\right)^2$$

ou

$$p^2 \rightarrow -\hbar^2 \nabla^2 \quad (8.10)$$

Outra extensão óbvia ao caso tridimensional é a separação das variáveis espacial e temporal na eq. (8.7), onde a solução assume a forma,

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-iEt/\hbar}, \quad (8.11)$$

onde a autofunção $\psi(x, y, z)$ é uma solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z). \quad (8.12)$$

Deve-se lembrar que, neste caso, $\Psi(x, y, z, t)$ é um estado estacionário por estar associada a uma densidade de probabilidade $|\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$, independente do tempo.

Como $V(r)$ tem simetria esférica para o átomo monoelétrônico, é conveniente adotar a equação de Schrödinger num sistema de coordenadas esférica, cuja a transformação para coordenadas cartesianas é mostrada na Fig. 8.4. Dessa Figura nota-se que,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (8.13)$$

e

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, & y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (8.14)$$

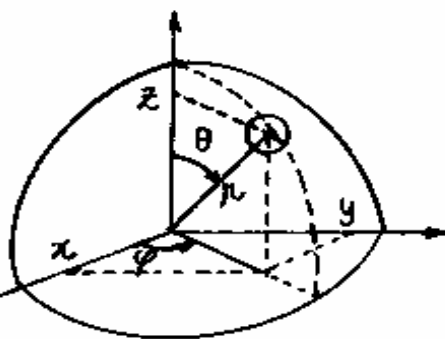


Fig. 8.4 - Sistema de coordenadas esférica.

Essa mudança de coordenadas espaciais não afeta a representação $E \rightarrow i\hbar \partial/\partial t$, por ter somente dependência temporal.

A equação de Schrödinger em coordenadas esféricas pode ser determinada a partir da energia clássica $p_r^2/2\mu + L^2/2\mu r^2 + V(r) = E$, dada na eq. (8.4), identificando p_r^2 e L^2 como operadores diferenciais.

É possível determinar a forma diferencial de p_r^2 em Coordenada radial esférica descobrindo-se como o operador Carteziano $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ se transforma com a variável radial $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. Esses cálculos são feitos no exemplo 8.1, e mostram que

$$\nabla^2 \equiv \nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r). \quad (8.15)$$

Logo, o similar radial esférico do operador Carteziano $p_r^2 \rightarrow -\hbar^2 \nabla_r^2$, será

$$p_r^2 \rightarrow -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r). \quad (8.16)$$

Exemplo 8.1 - FACULTATIVO.

Mostrar que o operador Laplaciano $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, em coordenadas Cartezianas, se transforma para coordenada radial esférica de acordo com a eq. (8.15).

Como $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ é função de cada uma das variáveis x, y, z , então, de acordo com a regra da cadeia,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} = \left[\frac{1}{2} 2x (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \right] \frac{\partial}{\partial r} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (8.17)$$

e, portanto,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \right) \right] \frac{\partial}{\partial r} + \frac{x}{r} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial r} =$$

$$\left[\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right] \frac{\partial}{\partial r} + \frac{x}{r} \left(\frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2}, \quad (8.18)$$

pois

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[x \cdot (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \right]$$

$$= (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} - x \cdot \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \cdot 2x = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}.$$

Similarmemente, para as componentes y e z , tem-se

$$e \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{y^2}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{y^2}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

$$\text{Assim,} \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{z^2}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{z^2}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2}.$$

$$\begin{aligned} \nabla_r^2 &\equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \\ &= \frac{3}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \\ &= \frac{3}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{r^2}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{r^2}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \end{aligned}$$

que é idêntica a eq. (8.15). A última igualdade na eq. (8.15) pode ser demonstrada notando-se que, para uma função $f = f(r)$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r f) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r f) \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[f + r \frac{\partial f}{\partial r} \right] = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial f}{\partial r} + r \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \left(2 \frac{\partial f}{\partial r} + r \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \right) = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial f}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right). \end{aligned}$$

Por outro lado, a forma diferencial de L^2 pode ser determinada a partir da expressão clássica,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = (y p_z - z p_y) \vec{i} + (z p_x - x p_z) \vec{j} + (x p_y - y p_x) \vec{k}, \quad (8.19)$$

onde x, y, z e p_x, p_y, p_z são as Componentes Cartesianas dos vetores \vec{r} e \vec{p} , respectivamente.

Do ponto de vista da mecânica quântica, constrói-se o operador correspondente a \vec{L} , substituindo-se p_x, p_y e p_z por seus equivalentes quânticos dados na eq. (8.9), isto é,

$$L_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (8.20)$$

$$L_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

De acordo com a discussão feita no exemplo 8.2, as Componentes L_x, L_y e L_z do vetor momento angular \vec{L} , devem ser escritas em termos das coordenadas angulares esféricas θ e φ , como

$$L_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (8.21)$$

$$L_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

e

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (8.22)$$

Essas equações podem ser usadas para calcular o quadrado do módulo de \vec{L} a partir da equação:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2.$$

Após uma cuidadosa manipulação algébrica, mostra-se que

$$L^2 \rightarrow -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

ou

$$L^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda^2, \quad (8.23)$$

onde

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (8.24)$$

denota a potência diferencial do operador L^2 .

Exemplo 8.2 - FACULTATIVO

Descrever os passos necessários para demonstrar as eqs. (8.21) e (8.22).

De acordo com as eqs. (8.14), isto é, $x = r \sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r \cos\theta$, nota-se que cada variável cartesiana x , y e z é uma função das variáveis r , θ e φ . Assim, como consequência da regra da cadeia e dessas equações, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} = \\ &= \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial z}, \end{aligned} \quad (8.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial z} = \\ &= r \cos\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin\theta \frac{\partial}{\partial z}, \end{aligned} \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \\ &= -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} \end{aligned} \quad (8.27)$$

Essas equações podem ser representadas na seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix},$$

ou, após o cálculo da inversa da matriz 3×3 ,

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} & \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \varphi & \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} & \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{bmatrix} \quad (8.28)$$

As componentes L_x , L_y e L_z de \vec{L} , podem ser determinadas substituindo-se os valores de x , y e z , dados na eq. (8.14), e os termos $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ e $\partial/\partial z$, dados na eq. (8.28), nas eqs. (8.20).

Embora seja útil o procedimento geral para a determinação da forma diferencial de L_x , L_y e L_z , a expressão para L_z é simples e

podem ser calculadas independentemente da eq. (8.28) pois, como $x = r \sin \theta \cos \varphi$ e $y = r \sin \theta \sin \varphi$, a última eq. (8.20), torna-se

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} \right),$$

cujos termos entre parênteses, coincide exatamente com a eq. (8.27), isto é,

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (8.29)$$

Por outro lado, as componentes L_x e L_y de \vec{L} podem ser calculados com a ajuda da matrix na eq. (8.28) e, é deixado como exercício na lista de exercícios deste capítulo.

As duas representações nas eq. (8.16) e (8.23) podem ser usadas para converter a equação clássica $p_r^2/2\mu + L^2/2\mu r^2 + V(r) = E$, numa versão quântica, cuja ação sobre a função de onda $\Psi(r, \theta, \varphi, t)$, resulta na equação de Schrödinger em coordenadas esféricas:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \Psi + \Lambda^2 \Psi \right) + V(r) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (8.30)$$

Uma forma compacta de escrever esta equação, é

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V(r) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (8.31)$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \Lambda^2 \right], \quad (8.32)$$

é o operador Laplaciano em coordenadas esféricas.

Similarmente à eq. (8.11), pode-se adotar uma solução da eq. (8.30) na forma

$$\Psi(r, \theta, \varphi, t) = \psi(r, \theta, \varphi) e^{-iEt/\hbar}, \quad (8.33)$$

onde a dependência temporal é parametrizada por um autovalor de energia E .

A função de onda Ψ é estacionária pois, de acordo com a eq. (8.32), resulta numa densidade de probabilidade $|\Psi|^2 \equiv |\psi|^2$, independente do tempo.

Substituindo-se a eq. (8.33) na eq. (8.31), obtém-se a equação de Schrödinger independente do tempo em coordenadas esféricas, como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r)\psi = E\psi$$

ou, explicitamente, de acordo com a eq. (8.32),

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi + \Lambda^2 \psi \right) + V(r)\psi = E\psi. \quad (8.34)$$

Com o objetivo de separar as parcelas radial e angular na eq. (8.34), pode-se escrevê-la como

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = -\Lambda^2 \psi. \quad (8.35)$$

Como a energia potencial $V(r)$ depende somente da variável radial r , o método da separação de variáveis pode também ser aplicado aqui, isto é,

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi), \quad (8.36)$$

cuja substituição na eq. (8.35), resulta

$$Y \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] R Y = -R (\Lambda^2 Y)$$

ou, dividindo-se ambos os lados por $R Y$,

$$\frac{1}{R} \left\{ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] R \right\} = -\frac{\Lambda^2 Y}{Y}. \quad (8.37)$$

Como o lado esquerdo da eq. (8.37) só depende de r e o direito somente de θ e φ , então, ambos devem ser iguais a uma constante λ que independe de qualquer uma dessas variáveis. Fazendo-se esta consideração na eq. (8.37), obtém-se o seguinte par de equações diferenciais para Y e R :

$$-\nabla^2 Y = \lambda Y, \quad (8.38)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] R = \lambda R. \quad (8.39)$$

Nas próximas seções deve-se encontrar soluções para essas equações diferenciais separadamente, bem como discutir suas consequências para o movimento das partículas no problema de força central.

8.4 - Dependência Angular das Autofunções.

Nesta seção, propõe-se encontrar as soluções possíveis da equação de Schrödinger independente do tempo, associadas à dependência angular das autofunções ψ .

Em termos do operador na eq. (8.28), a eq. (8.38) torna-se

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y = \lambda Y,$$

ou, multiplicando-se ambos os lados por $\sin^2\theta$,

$$-\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) Y - \frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} = \lambda \sin^2\theta Y$$

ou ainda

$$-\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} = \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) Y + \lambda \sin^2\theta Y. \quad (8.40)$$

Pode-se aplicar novamente a técnica da separação de variáveis a esta equação, assumindo-se:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (8.41)$$

Substituindo-se esta solução na eq. (8.40) e, em seguida, dividindo-se ambos os lados por $\Theta\Phi$, obtém-se

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \frac{1}{\Theta} \left(\frac{\sin\theta}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda \sin^2\theta \Theta \right). \quad (8.42)$$

Nota-se que o lado esquerdo desta equação só depende de φ , enquanto que o lado direito somente de θ . Assim, ambos devem ser iguais a uma mesma constante m^2 , que independe dessas variáveis, resultando no seguinte par de equações:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (8.43)$$

e

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0. \quad (8.44)$$

É importante observar que a eq. (8.44) terá solução possível somente se $\sin\theta \neq 0$ ou $\theta \neq 0$.

O exemplo 8.3 mostra que a função

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (8.45)$$

com

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8.46)$$

é uma solução apropriada para a eq. (8.43). O número inteiro m está associado à coordenada angular φ e é denominado número quântico azimutal.

Por outro lado, o exemplo 8.4 mostra que a seguinte mudança de variável:

onde $\Theta(\theta) \equiv P(\xi)$ (8.47)

$$\xi = \cos \theta \quad (8.48)$$

transforma a eq. (8.44) na seguinte equação diferencial:

$$\frac{d}{d\xi} (1-\xi^2) \frac{dP}{d\xi} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2} \right) P = 0. \quad (8.49)$$

Neste exemplo é mostrado também que quando se admite uma solução polinomial

$$P_\ell(\xi) = a_0 + a_1 \xi + \dots + a_\ell \xi^\ell, \quad (8.50)$$

com $a_\ell \neq 0$, para o caso particular $m=0$, obtém-se a seguinte condição:

$$\lambda \equiv \lambda_\ell = \ell(\ell+1) \quad \text{com } \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (8.51)$$

O domínio das variáveis θ e ξ deve ser tal que:

$$\theta \text{ entre } [0, \pi] \Rightarrow \xi \text{ entre } [-1, +1]. \quad (8.52)$$

O número inteiro ℓ está associado a coordenada angular θ e é denominado de número quântico secundário.

Os polinômios dados na eq. (8.50), associados ao caso particular $m=0$, são denominados polinômios de Legendre.

Exemplo 8.3 - FACULTATIVO.

Justificar os valores dos números quânticos azimutal m como sendo aqueles indicados na eq. (8.46).

Assim como a função seno ou cosseno, a exponencial complexa $\Phi_m(\varphi)$, dada na eq. (8.45), é periódica de período 2π em relação a variável angular φ . Para que isso ocorra, é necessário que:

$$e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \Rightarrow e^{im2\pi} = 1$$

ou

$$\cos m2\pi + i \sin m2\pi = 1,$$

Isto é, m pode assumir somente os valores inteiros, negativos e positivo, como aqueles indicados na eq. (8.46).

Exemplo 8.4 - FACULTATIVO

(a) Mostrar que a mudança de variável $\xi = \cos\theta$ transforma a eq. (8.44) na eq. (8.49). (b) Mostrar que a solução polinomial, dada na eq. (8.50), válida para o caso particular $m=0$, resulta na condição dada na eq. (8.51).

(a) Quando se adota $\xi = \cos\theta$, obtém-se

$$\frac{d\xi}{d\theta} = -\sin\theta.$$

Por outro lado, como $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - s^2$, então

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{ds}{d\theta} \frac{d}{ds} = -\sin\theta \frac{d}{ds}$$

ou

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{ds}. \quad (8.53)$$

Substituindo-se estas equações na eq. (8.44) e adotando-se $\Theta(\theta) \equiv P(s)$, obtém-se diretamente a eq. (8.49).

(b) Escolhendo-se agora o caso particular $m=0$ na eq. (8.49), obtém-se

$$\frac{d}{ds} (1-s^2) \frac{dP}{ds} = -\lambda P. \quad (8.54)$$

De fato, a solução dessa equação diferencial deve ser a função polinomial dada pela eq. (8.50), com $l=0, 1, 2, \dots$ e $a_l \neq 0$. O motivo disso é que a eq. (8.50) é a única solução da eq. (8.54) que é capaz de gerar uma autofunção fisicamente aceitável para o átomo monoelétrônico, mesmo que a ordem l do polinômio seja grande porém finita.

Derivando-se a eq. (8.50), obtém-se

$$\frac{dP}{ds} = a_1 + 2a_2s + \dots + lae s^{l-1}$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds}(1-s^2) \frac{dP}{ds} &= \frac{d}{ds} \left[\frac{dP}{ds} - s^2 \frac{dP}{ds} \right] = \\ &= \frac{d}{ds} \left[(a_1 + 2a_2s + \dots + lae s^{l-1}) - (a_1s^2 + 2a_2s^3 + \dots + lae s^{l+1}) \right] \\ &= 2a_2 - 2a_1s - 6a_2s^2 + \dots + l(l-1)ae s^{l-2} - l(l+1)ae s^l. \end{aligned}$$

Assim, a eq. (8.54), torna-se

$$\dots + l(l-1)ae s^{l-2} - l(l+1)ae s^l = \dots - \lambda a_1 s^l,$$

de onde se conclue a condiçao dada na eq. (8.51).

O caso geral $m \neq 0$ pode ser avaliado assumindo-se $\lambda = l(l+1)$ na eq. (8.49), isto é,

$$\frac{d}{ds}(1-s^2) \frac{dP}{ds} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-s^2} \right] P = 0. \quad (8.55)$$

Por substituiçao direta, é possível mostrar que a soluçao dessa equaçao tem a forma polinomial:

$$O_{lm}(\theta) \equiv P_{lm}(s) = (1-s^2)^{m/2} \frac{d^m}{ds^m} P_l(s), \quad (8.56)$$

onde $P_l(s)$ sao os polinômios de Legendre, dados na eq. (8.50), associados ao caso $m=0$. É evidente aqui o uso do caso particular

$$\frac{d^m}{ds^m} P_l(s) \equiv P_l(s) \text{ para } m=0.$$

Como a potência mais alta em $P_\ell(\xi)$ é ξ^ℓ , o valor de $P_m(\xi)$, na eq. (8.56), anula-se para $m > \ell$. Assim, deve-se assumir $m \leq \ell$, tal que:

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell. \quad (8.57)$$

De tudo que foi dito até aqui pode-se concluir que a forma apropriada de se escrever a solução, dada na eq. (8.41), para dependência angular das autofunções, é

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\varphi}. \quad (8.58)$$

Essas autofunções se referem a certos estados quânticos estacionários de átomos monoelétrônicos e são denominados de harmônicos esféricos. Como qualquer autofunção fisicamente aceitável, $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ são normalizáveis, isto é,

$$\int_{\text{TODO } \Omega} |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1, \quad (8.59)$$

onde os limites de integração ocorrem nos intervalos $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ e $d\Omega$ é o elemento de ângulo sólido dado por:

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi.$$

A Tab. 8.1 mostra algumas formas de $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, calculadas a partir das eqs. (8.56), (8.58) e (8.59).

$l=0$	$m=0$	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$l=1$	$m=1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$
	$m=0$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	$m=-1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$
\vdots	\vdots	\vdots
\vdots	\vdots	\vdots

Tab. 8.1 - Harmônios Esféricos Y_{lm} para $l=0$ e $l=1$.

É importante mencionar aqui, que a energia potencial $V(r)$ não influencia a solução da equação de autovalores dada na eq. (8.32).

O potencial $V(r)$ aparece somente na eq. (8.39) e sua solução deve fornecer o comportamento radial das autofunções, bem como os possíveis autovalores de energia E , para os átomos monoelétrônicos.

Os harmônios esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ são autofunções geradoras dos autovalores associados ao momento angular do elétron no átomo monoelétrônico.

Pode-se verificar esta afirmativa retornando-se a equação de autovalor $-\Lambda^2 Y_{lm} = \lambda Y_{lm}$, dada na eq. (8.38), assumindo-se $\lambda = \lambda_l = l(l+1)$, isto é,

$$-\Lambda^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm} \quad (8.60)$$

ou, multiplicando-se ambos os lados por \hbar^2 , obtêm-se

$$-\hbar^2 \Lambda^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm},$$

ou ainda, como $L^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda^2$, então

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}. \quad (8.61)$$

Esta equação de autovalor mostra que os harmônicos esféricos Y_{lm} são auto-funções do operador módulo quadrático do momento angular L^2 , cujo autovalor, é

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

ou

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad \text{com } l=0,1,2,\dots \quad (8.62)$$

Por outro lado, derivando-se parcialmente, em relação a φ , a expressão dos harmônicos esféricos $Y_{lm} = \Theta_{lm} e^{im\varphi}$, dados na eq. (8.57), obtêm-se

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm} = im \Theta_{lm} e^{im\varphi} = im Y_{lm}$$

ou

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm} = m Y_{lm} \quad (8.63)$$

ou ainda, multiplicando-se ambos os lados por \hbar ,

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$$

que, comparado com a representação $L_z = \hbar i \frac{\partial}{\partial \varphi}$, dada na eq. (8.25), resulta na seguinte equação de autovalor:

$$L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm} \quad (8.64)$$

Este resultado mostra que, os harmônicos esféricos Y_{lm} , também são autofunções do operador Componente Z do momento angular, cujo autovalor, é

$$L_z = m\hbar \quad \text{com } m = -l, \dots, +l \quad (8.65)$$

As eqs. (8.62) e (8.65) expressam a quantização do momento angular, como proposto nos postulados do modelo atômico de Bohr.

Deve-se observar que nas regras de quantização do momento angular \vec{L} não se faz menção às componentes L_x e L_y desse vetor. Isso ocorre porque o princípio da incerteza impede que todas as componentes L_x , L_y e L_z sejam especificadas ao mesmo tempo com incerteza nula. Somente uma dessas componentes pode ser determinada exatamente e a escolha óbvia tem sido feita para L_z .

Como o número quântico m varia de $-l$ até $+l$, então existem $2l+1$ projeções $L_z = m\hbar$ sobre o eixo z do vetor momento angular \vec{L} , cujo módulo é $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Como as componentes L_x e L_y são totalmente indeterminadas, o vetor \vec{L} pode estar em qualquer direção sobre cones obtidos a partir dos números quânticos l e m , como ilustra o exemplo na Fig. 8.5 para o caso $l=1$.

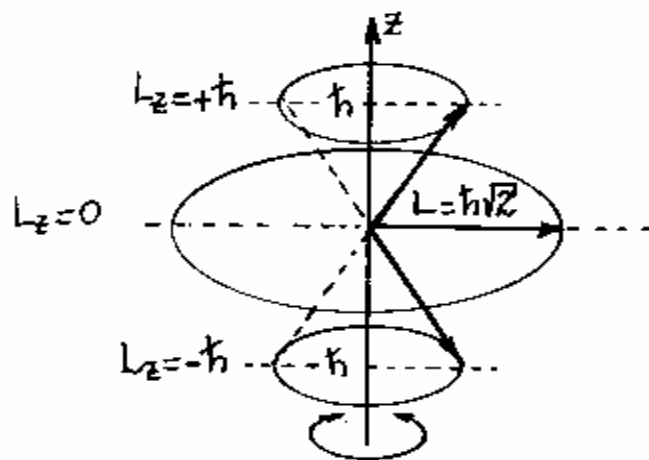


Fig. 8.5 - Autovalores quantizados do momento angular do elétron no átomo monoelétrônico para $l=1$.

O vetor momento angular quantizado \vec{L} nunca poderá estar ao longo da direção do eixo z , pois se assim fosse, L_x e L_y assumiriam um valor nulo com incerteza nula. O valor máximo $L_{z\text{máx}} = \ell\hbar$, para a componente L_z , é mostrado na Fig. 8.6.

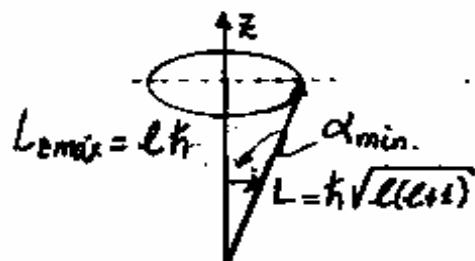


Fig. 8.6 - Configuração que define o valor máximo da projeção L_z .

De acordo com essa Figura, o ângulo mínimo α_{min} entre \vec{L} e o eixo z , será

$$\cos \alpha_{\text{min}} = \frac{L_{z\text{máx}}}{L} = \frac{\ell\hbar}{\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}} = \frac{\ell}{\sqrt{\ell(\ell+1)}} = \sqrt{\frac{\ell^2}{\ell(\ell+1)}} = \sqrt{\frac{\ell}{\ell+1}}$$

ou

$$\alpha_{\text{min}} = \cos^{-1} \sqrt{\frac{\ell}{\ell+1}} \quad (8.66)$$

valor que se aproxima de zero somente para $\ell \gg 1$ pois, neste caso,

$$\alpha_{\text{min}} \approx \cos^{-1} \sqrt{\ell/\ell} = \cos^{-1} 1 = 0.$$

Esse resultado é uma consequência do princípio da correspondência de Bohr, isto é, no limite de grandes números quânticos, as previsões clássicas e quânticas se equivalem.

8.5. Simetria de Paridade em Coordenadas Esféricas - FACULTATIVO

O problema geral de forças centrais, também pode ser guiado por operações de simetria com o vetor momento angular \vec{L} . Particularmente, a operação de inversão de eixos coordenados (x, y, z) , introduz o conceito de Paridade para a auto-função angular Y_{lm} , como uma nova propriedade quântica.

Como o vetor posição \vec{r} , de uma partícula P , no problema de força central, tem módulo $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, é evidente que a operação de simetria de inversão de eixos

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z),$$

não altera o valor do módulo r . Consequentemente, o potencial $V(r)$, também é invariante em relação a essa operação de simetria. Entretanto, as coordenadas θ e φ , devem variar segundo esta operação de simetria, como se pode verificar na Fig. 8.7.

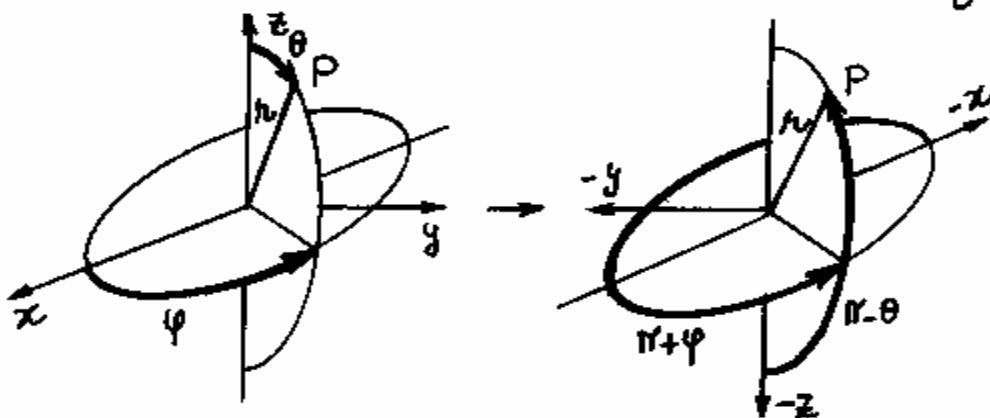


Fig. 8.7. Operação de Simetria de inversão de eixos no problema de Força Central.

A operação de simetria de inversão de eixos transforma as coordenadas esféricas (r, θ, φ) em coordenadas $(r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$. Aplicando-se esta transformação na autofunção angular

$$Y_{em}(\theta, \varphi) = \Theta_{em}(\theta) e^{im\varphi},$$

definida na eq. (8.57), obtém-se

$$Y_{em}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = \Theta_{em}(\pi - \theta) e^{im(\pi + \varphi)} = \Theta_{em}(\pi - \theta) e^{im\pi} e^{im\varphi}$$

ou

$$Y_{em}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^m \Theta_{em}(\pi - \theta) e^{im\varphi}. \quad (8.67)$$

O efeito da operação de simetria de inversão de eixos sobre a autofunção angular $\Theta_{em}(\theta)$, pode ser obtido usando a solução para $\Theta_{em}(\theta)$, em termos do polinômios de Legendre, dados na eq. (8.54), isto é,

$$\Theta_{em}(\theta) \equiv P_{em}(s) = (1 - s^2)^{m/2} \frac{d^m}{ds^m} P_e(s) \quad (8.68)$$

onde, $s = \cos \theta$. Os polinômios de Legendre $P_e(s)$, é uma função par quando e for par e ímpar quando e for ímpar, tal que

$$P_e(-s) = (-1)^e P_e(s).$$

Quando se aplica esta propriedade na eq. (8.68), o exemplo 8.4 mostra que:

$$\Theta_{em}(\pi - \theta) = (-1)^{e+m} \Theta_{em}(\theta). \quad (8.69)$$

Esse é portanto, o efeito da operação de simetria de inversão de eixos sobre a autofunção angular $\Theta_{em}(\theta)$.

Exemplo 8.5 - FACULTATIVO.

Aplicar a propriedade $P_\ell(-\xi) = (-1)^\ell P_\ell(\xi)$ para polinômios de Legendre, para mostrar a identidade dada na eq. (8.69).

Quando se aplica a referida propriedade na eq. (8.68), obtém-se

$$P_{\ell m}(-\xi) = [1 - (-\xi)^2]^{m/2} \frac{d^m}{d(-\xi)^m} P_\ell(-\xi) = (1 - \xi)^{m/2} (-1)^m \frac{d^m}{d\xi^m} (-1)^\ell P_\ell(\xi)$$

ou

$$P_{\ell m}(-\xi) = (-1)^{\ell+m} P_{\ell m}(\xi) \quad (8.70)$$

onde usou-se o fato que, $\frac{d^m}{d(-\xi)^m} = (-1)^m \frac{d^m}{d\xi^m}$.

Adotando-se, $\xi = \cos\theta$ na eq. (8.70), obtém-se

$$P_{\ell m}(-\cos\theta) = (-1)^{\ell+m} P_{\ell m}(\cos\theta)$$

ou, como $-\cos\theta = \cos(\pi - \theta)$,

$$P_{\ell m}[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^{\ell+m} P_{\ell m}(\cos\theta).$$

Quando se reconhece o fato que $P_{\ell m}(\xi) = P_{\ell m}(\cos\theta) = \Theta_{\ell m}(\theta)$ nesta equação, fica demonstrada a identidade dada na eq. (8.69).

Substituindo-se a eq. (8.69) na eq. (8.67), obtém-se

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^m [(-1)^{\ell+m} \Theta_{\ell m}(\theta)] e^{im\varphi} = (-1)^{\ell} (-1)^{2m} \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\varphi}$$

ou, como $Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) e^{im\varphi}$ e $(-1)^{2m} = 1$, então

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (8.71) \leftarrow$$

Esse resultado mostra que a operação de simetria de inversão de eixos coordenados (x, y, z), impõe uma simetria de Paridade dependendo do fator $(-1)^{\ell}$, para a autofunção angular $Y_{\ell m}$. A paridade é outra propriedade quântica importante que pode ser usada, juntamente com as propriedades quânticas do momento angular \vec{L} já conhecidas. É importante mencionar que a paridade depende somente do número quântico ℓ tal que, estados com ℓ par tem paridade par e estados com ℓ ímpar tem paridade ímpar.

8.6 - Equação Diferencial Radial

Para completar a solução do problema quântico do átomo monoelétrico, propõe-se agora resolver a equação radial, dada na eq. (8.39). Assumindo-se $\lambda = \lambda_{\ell} = \ell(\ell+1)$ nessa equação, obtém-se

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] R = \ell(\ell+1) R$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1) \right] R = ER.$$

Como na eq. (8.17), $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR)$, tem-se duas versões apropriadas para esta equação diferencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + V_{ef} R = ER \quad (8.72)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + V_{ef}(r) R = ER \quad (8.73)$$

onde, como na eq. (8.5),

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1). \quad (8.74)$$

Seja inicialmente o caso das soluções esfericamente simétricas, onde os números quânticos associados ao momento angular, são

$$\ell=0 \text{ e } m=0,$$

uma vez que, nesse caso, o harmônico esférico é uma função constante dada por $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$. Adotando-se esse caso na eq. (8.72) e assumindo-se $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ e $E = E_1$, obtêm-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = E_1 R, \quad (8.75)$$

pois $d/dr (r^2 dR/dr) = 2r dR/dr + r^2 d^2 R/dr^2$.

Para que a solução desta equação se aproxime de zero quando $r \rightarrow \infty$, evidentemente ela deve ser uma exponencial decrescente, isto é,

$$R(r) = A e^{-r/a}, \quad (8.76)$$

onde o parâmetro a , tem unidade de comprimento. Derivando-se, uma e duas vezes a eq.(8.76), obtêm-se

$$\frac{dR}{dr} = -\frac{A}{a} e^{-r/a} = -\frac{R}{a}, \quad \frac{d^2R}{dr^2} = \frac{A}{a^2} e^{-r/a} = \frac{R}{a^2}$$

de modo que a eq.(8.75), torna-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E_L$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{a^2} + \left(\frac{\hbar^2}{\mu a} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} = E_L. \quad (8.77) \leftarrow$$

Para que a energia E_L não tenda ao infinito quando $r \rightarrow 0$, deve-se impor a seguinte condição:

$$\frac{\hbar^2}{\mu a} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \quad \text{ou} \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 \mu}. \quad (8.78)$$

Similarmente ao modelo atômico de Bohr, o parâmetro a pode ser escrito em termos do raio atômico de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}, \quad (8.79)$$

como

$$a = \frac{m}{\mu} \frac{a_0}{Z}. \quad (8.80)$$

A energia E_L pode ser calculada por meio da substituição das eqs. (8.78) na eq.(8.77), isto é,

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{a^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{Ze^2\mu}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \quad (8.81)$$

ou

$$E_1 = -\frac{\mu}{m} Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} = -\frac{\mu}{m} Z^2 E_0,$$

onde

$$E_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2}, \quad (8.82)$$

é a energia de Rydberg. Nota-se então que o autovalor de energia na eq. (8.81) é idêntica à fórmula de Bohr para o estado fundamental.

Retorna-se a equação diferencial radial, agora na forma da eq. (8.73),

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + V_{ef}(r)R = ER, \quad (8.83)$$

para discutir a sua solução geral. Substituindo-se a eq. (8.74), $V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1)$, na eq. (8.83) e, em seguida, adotando-se a eq. (8.78) para escrever $V(r) = Ze^2/4\pi\epsilon_0 r = \hbar^2/\mu a r$, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} rR - \frac{\hbar^2}{\mu a r} R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1)R = ER. \quad (8.84)$$

Tém-se observado que o raio de Bohr a_0 e a energia de Rydberg E_0 , são parâmetros naturais para serem usados como escalas de comprimento e energia no

átomo. Assim, será frutífero introduzir esses parâmetros de escala na eq. (8.84) e notar que eles trazem uma enorme simplificação na equação diferencial.

O exemplo 8.5 mostra que, quando se usa as eqs. (8.78) e (8.81) para definir a variável adimensional ρ e o autovalor η , também adimensional, como

$$\rho = \frac{r}{a} \Rightarrow r = a\rho = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu} \rho, \quad (8.85)$$

$$\eta = \frac{E}{E_L} \Rightarrow E = E_L\eta = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta = -\frac{\mu}{m} Z^2 E_0 \eta, \quad (8.86)$$

e admite-se a solução da eq. (8.84), como

$$R(\rho) = e^{-\sqrt{\eta}\rho} \frac{F(\rho)}{\rho}, \quad (8.87)$$

deve-se concluir que a função $F(\rho)$ satisfaz a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - 2\sqrt{\eta} \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F = 0, \quad (8.88)$$

onde $F(\rho)$ satisfaz a condição $F(0) = 0$, para que a função radial $R(\rho)$ permaneça finita na origem.

Exemplo 8.6 - FACULTATIVO.

Usar os parâmetros ρ e η , definidos nas eqs. (8.85) e (8.86), respectivamente, para mostrar que a solução da eq. (8.84) é dada pela eq. (8.87) com $F(\rho)$ satisfazendo a equação diferencial (8.88).

Como, da eq. (8.85), $dp/dr = 1/a$, então

$$d/dr R = dR/dp dp/dr = dR/dp (1/a) \Rightarrow$$

$$d^2/dr^2 R = d/dp (dp/dr) dR/dr = d/dp (1/a) dR/dp (1/a) = d^2/dp^2 R (1/a^2)$$

ou

$$d^2/dr^2 = 1/a^2 d^2/dp^2.$$

Usando-se essa operação na eq. (8.84) e adotando-se $r = ap$ e $k = -\hbar^2/2\mu a^2 \eta$, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu a^3 p} \frac{d^2}{dp^2} a p R - \frac{\hbar^2}{\mu a^2 p} \frac{2}{2} R + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2 p^2} \ell(\ell+1) R = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2 p} \eta R,$$

ou, cancelando-se o fator $-\hbar^2/2\mu a^3 p$,

$$\frac{d^2}{dp^2} p R + 2R - \frac{\ell(\ell+1)}{p} R = \eta p R, \quad (8.89)$$

onde, $R = R(p)$, com p sendo um parâmetro que varia desde zero até infinito. As soluções aceitáveis devem ser nulas no infinito, de modo que, uma exponencial decrescente deve ser esperada para compor a solução final. Pode-se incorporar esta condição e, ao mesmo tempo, transformar a equação diferencial numa forma

familiar, introduzindo-se uma nova função $F(\rho)$, tal que a solução da eq. (8.89) tenha a forma da eq. (8.87). Substituindo-se esta solução na eq. (8.85), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\rho^2} \rho R &= \frac{d^2}{d\rho^2} e^{-\sqrt{\eta}\rho} F = \frac{d}{d\rho} \left(e^{-\sqrt{\eta}\rho} \frac{dF}{d\rho} - \sqrt{\eta} e^{-\sqrt{\eta}\rho} F \right) \\ &= e^{-\sqrt{\eta}\rho} \left(\frac{d^2 F}{d\rho^2} - 2\sqrt{\eta} \frac{dF}{d\rho} + \eta F \right). \end{aligned}$$

Substituindo-se esta equação, juntamente com a eq. (8.87) e cancelando-se em seguida o fator $e^{-\sqrt{\eta}\rho}$, obtém-se

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - 2\sqrt{\eta} \frac{dF}{d\rho} + \eta F + \frac{2}{\rho} F - \frac{l(l+1)}{\rho^2} F = \eta F.$$

Eliminando-se o termo comum desta equação, obtém-se a equação diferencial (8.88).

O número quântico l pode assumir qualquer valor inteiro na eq. (8.88), mas é instrutivo isolar o caso particular $l=0$, e investigar a equação diferencial resultante dada por

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - 2\sqrt{\eta} \frac{dF}{d\rho} + \frac{2}{\rho} F = 0. \quad (8.90)$$

Mais uma vez, depara-se com uma equação diferencial que admite soluções aceitáveis para $R(\rho)$, somente se $F(\rho)$,

for uma função polinomial de ordem n em ρ , isto é,

$$F(\rho) \equiv F_{n0}(\rho) = A(\rho + a_2 \rho^2 + \dots + a_n \rho^n) \quad \text{com } a_n \neq 0. \quad (8.91)$$

onde A é uma constante. Nota-se que a condição $F(0) = 0$ é satisfeita. Substituindo-se essa solução na eq. (8.90), obtém-se

$$\sqrt{n} = 1/n \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.92)$$

Assim, o inteiro n , denominado de número quântico principal, tem para nível cada uma das possíveis soluções R_{nl} associadas a $l=0$. A condição na eq. (8.92), mostra que o autovvalor da energia na eq. (8.86), deverá seguir uma regra de quantização para $l=0$:

$$E_{n0} = -\frac{\mu}{m} Z^2 \frac{E_0}{n^2} \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.93)$$

Essa conclusão é notável por reproduzir os níveis de energia previsto no modelo atômico de Bohr. Nesse caso particular, combinando-se a eq. (8.92) com a eq. (8.87), a função radial R_{n0} torna-se

$$R_{n0} = e^{-\rho/n} \frac{F_{n0}(\rho)}{\rho} \quad (8.94)$$

Na literatura matemática essa equação define as funções associadas de Laguerre.

A solução geral da equação diferencial na eq. (8.88), para $l \neq 0$, é similar ao caso para $l=0$. Novamente, tem-se soluções aceitáveis somente se $F(\rho)$, for uma função polinomial de ordem n em ρ . Entretanto, para que a solução geral contenha a solução particular $l=0$, dada na eq. (8.91), é necessário que $n \geq l+1$ ou $l \leq n-1$, isto é,

$$F_{nl}(\rho) = A(\rho^{l+1} + a_{l+2}\rho^{l+2} + \dots + a_n\rho^n). \text{ com } a_n \neq 0. \quad (8.95)$$

Mais uma vez, a substituição desta solução na eq. (8.88), resulta novamente na eq. (8.92), agora como

$$\sqrt{\eta} = l/n \text{ com } n = l+1, l+2, \dots. \quad (8.96)$$

Assim, expressa-se o resultado geral dos níveis de energia no átomo mono eletrónico para qualquer valor de l , como

$$E_{nl} = -\frac{\mu}{m} \frac{Z^2 E_0}{n^2} \text{ com } n = l+1, l+2, \dots. \quad (8.97)$$

Conclui-se então, que as energias permitidas para cada l , são independentes do valor de l . Dado o valor de n , a energia E_{nl} , será sempre a mesma para qualquer valor $l \leq n-1$. Somente o número quântico n é necessário para determinar as energias, exatamente como propõe o modelo atômico de Bohr.

Evidentemente, as funções radiais variam com l e n , pois a equação diferencial para $F_{nl}(\rho)$ na eq. (8.95), contém termos explicitamente em l . Como na eq. (8.94), as funções radiais são escritas como

$$R_{nl}(r) = e^{-\rho/2n} \frac{F_{nl}(\rho)}{\rho} \quad \text{com } \rho = r/a. \quad (8.98)$$

A Tab. 8.2 mostra algumas funções radiais R_{nl} , para $n=1$ e $n=2$, calculadas a partir da eq. (8.98) e de uma condição de normalização para R_{nl} , que será discutida na próxima seção. Como $l \leq n-1$, os valores de l são obtidos a partir de n , por $l=0, 1, 2, \dots, n-1$.

A Fig. 8.8, mostra os gráficos de tais funções radiais.

$n=1$	$l=0$	$R_{10} = 2/\sqrt{a^3} e^{-\rho}$
$n=2$	$l=0$	$R_{20} = 1/\sqrt{2a^3} (1 - \rho/2) e^{-\rho/2}$
	$l=1$	$R_{21} = 1/2\sqrt{6a^3} \rho e^{-\rho/2}$

Tab. 8.2 - Funções R_{nl} , para $n=1, 2$.

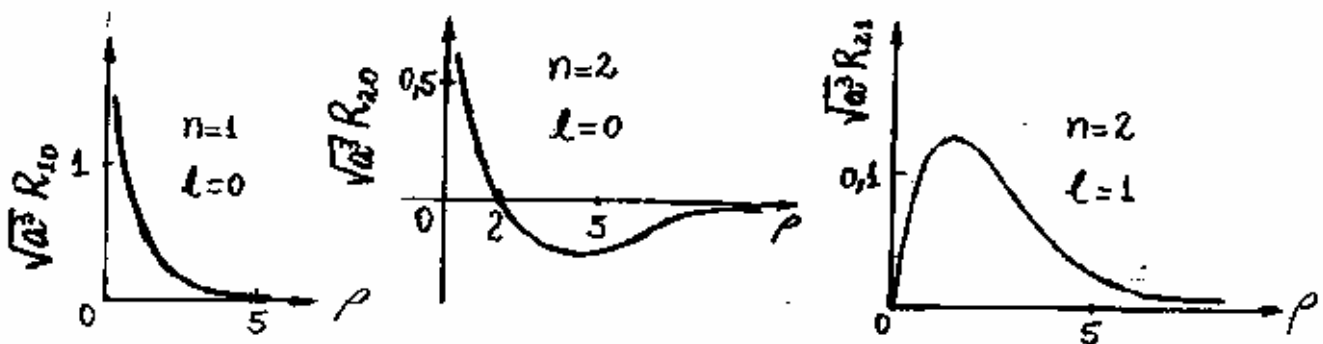


Fig. 8.8 - Gráficos das funções R_{nl} para $n=1, 2$.

É fácil observar na Fig. 8.8 que cada R_{nl} tem $n-l-1$ zeros no intervalo $(0, \infty)$.

Viu-se então, a necessidade de introduzir o número quântico principal n , para garantir soluções aceitáveis R_{nl} da equação radial. Assim, o estado estacionário $\Psi(r, \theta, \varphi, t)$ de um átomo monoelétrônico, dependerá de três números quânticos (n, l, m) , tal que

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (8.99)$$

Viu-se também, que as autovalores de energia E_n , são independentes dos números quânticos m e l .

Diz-se que várias estados Ψ_{nlm} degeneram-se numa mesma energia E_n .

As degenerescências de Ψ_{nlm} , decorrentes dos números quânticos m e l , aparecem devido a simetria esférica do potencial Coulombiano $V(r)$.

Essas degenerescências podem ser removidas, quando se considera outras interações que ocorrem no interior do átomo, tais como aquelas que serão analisadas no próximo capítulo.

Os possíveis valores para os números quânticos (n, l, m) , são

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, \dots, 0, \dots, +l \end{aligned} \quad (8.100)$$

Alguns dos valores possíveis de (n, l, m) estão expostos na Tab. 8.3. A partir desta Tabela, é possível concluir que o número de estados degenerados para cada valor de n é n^2 .

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2
Número de autofunções degeneradas para cada l	1	1	3	1	3	5
Número de autofunções degeneradas para cada n	1	4		9		

Tab. 8.3 - Valores possíveis de l e m , para $n=1, 2, 3$.

Os números quânticos $n=1, 2, 3, 4, \dots$, tem uma notação espectroscópica correspondente a seguinte sequência de símbolos:

$$K, L, M, N, \dots, \quad (8.101)$$

e identificam as diferentes órbitas, ou camadas, do elétron no átomo monoelétrônico. Por outro lado, os números quânticos $l=0, 1, 2, 3, \dots$, tem uma notação espectroscópica correspondente a seguinte sequência de símbolos:

$$s, p, d, f, \dots, \quad (8.102)$$

e identificam os diferentes orbitais, ou subcamadas, ocupadas pelo elétron em uma das camadas atômica.

Exemplo 8.7 - FACULTATIVO

O nível $n=2$ identifica a camada L no átomo monoelétrônico. Escrever os quatro estados degenerados associados a esse número quântico.

Os estados associados a $n=2$, são

$$\Psi_{2\ell m}(r, \theta, \varphi, t) = R_{2\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) e^{-iE_{2\ell}t/\hbar}$$

O estado associado a $n=2$ e $\ell=0$, simbolizado espectroscopicamente por $2s$, é

$$\Psi_{200} = R_{20} Y_{00} e^{-iE_{20}t/\hbar} = \left[\frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2} \right] \left[\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right] e^{-iE_{20}t/\hbar}$$

Os estados associados a $n=2$ e $\ell=1$, simbolizados espectroscopicamente por $2p$, são

$$\Psi_{21\pm 1} = R_{21} Y_{1\pm 1} e^{-iE_{21}t/\hbar} = \left[\frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2} \right] \left[\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} \right] e^{-iE_{21}t/\hbar}$$

e

$$\Psi_{210} = R_{21} Y_{10} e^{-iE_{21}t/\hbar} = \left[\frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2} \right] \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \right] e^{-iE_{21}t/\hbar}$$

8.7 - Distribuição de Probabilidades.

O modelo atômico de Bohr para o átomo monoelétrico baseia-se na ideia clássica de órbitas eletrônicas bem definidas. Sabe-se agora que essa ideia é somente uma aproximação válida para valores grandes de números quânticos de momento angular l e m . Para se ter uma ideia da imagem do átomo em qualquer um dos seus estados quânticos, é necessário descobrir as diferentes localizações do elétron no átomo. A distribuição de probabilidade do elétron no átomo monoelétrico pode ser calculada a partir da função de onda:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi, t) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-iE_{nl}t/\hbar}.$$

A probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume espacial $d\tau$, será

$$|\Psi_{nlm}|^2 d\tau = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\tau, \quad (8.103)$$

já que Ψ_{nlm} é um estado quântico estacionário.

De acordo com a eq. (8.103), a localização do elétron no átomo monoelétrico depende de dois termos de probabilidade: um radial $|R_{nl}(r)|^2$ e um angular $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$. Na sequência, cada um desses termos são analisados separadamente.

O fator angular $|Y_{lm}|^2$ pode ser calculado a partir dos harmônicos esféricos Y_{lm} para cada valor de l e m , dadas na Tab. 8.1. Essas funções dependem somente das coordenadas angulares θ e φ e, portanto, devem ser analisadas em coordenadas polares, como se observa na Fig. 8.9.

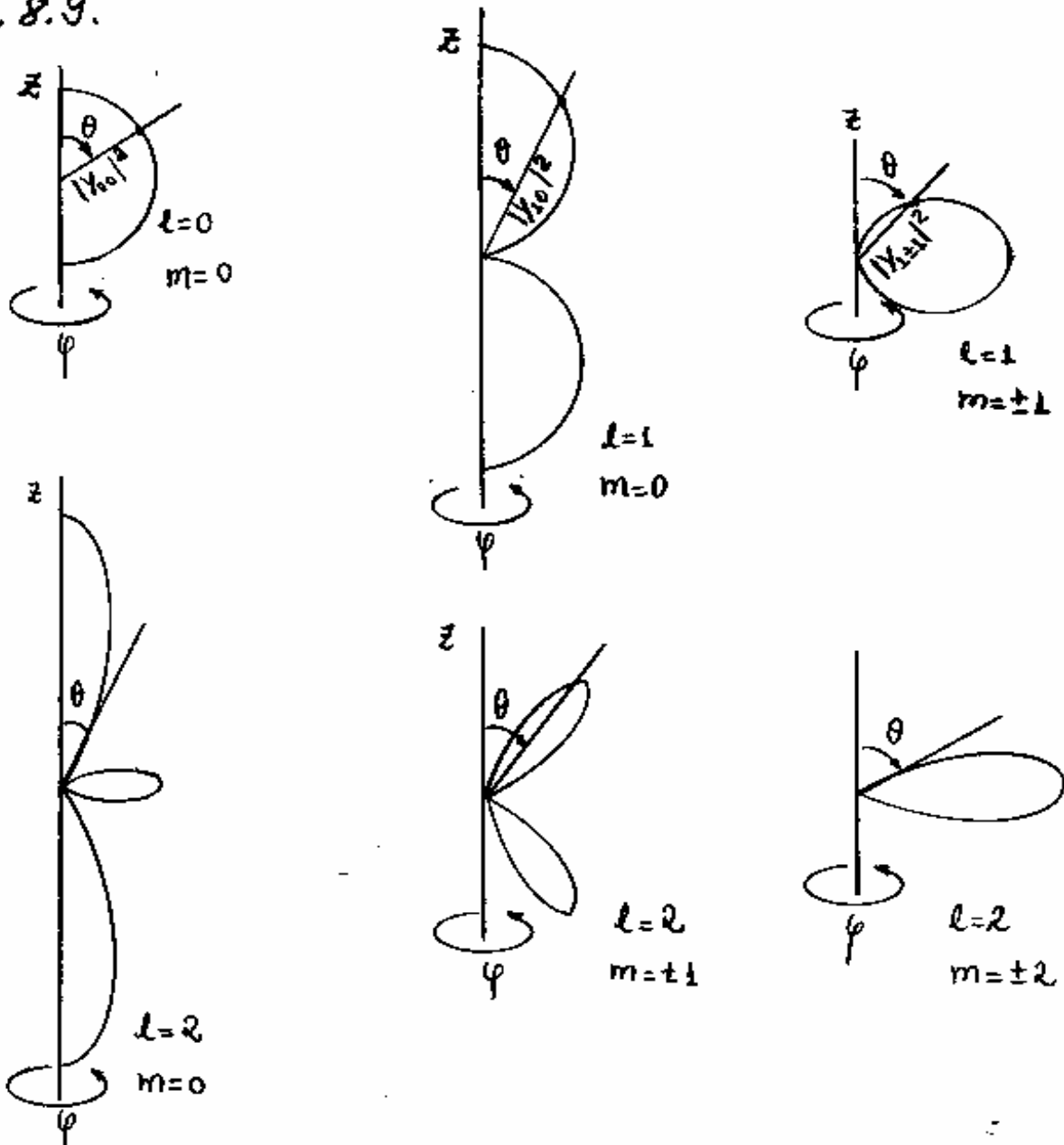


Fig. 8.9 - Distribuição de probabilidade angular $|Y_{lm}|^2$, para alguns estados quânticos do átomo monoelétrônico.

Por causa da simetria esférica do problema, o elemento de volume dV , presente na eq. (8.103), deve ser dado em coordenadas esféricas e pode ser obtido com ajuda da Fig. 8.10.

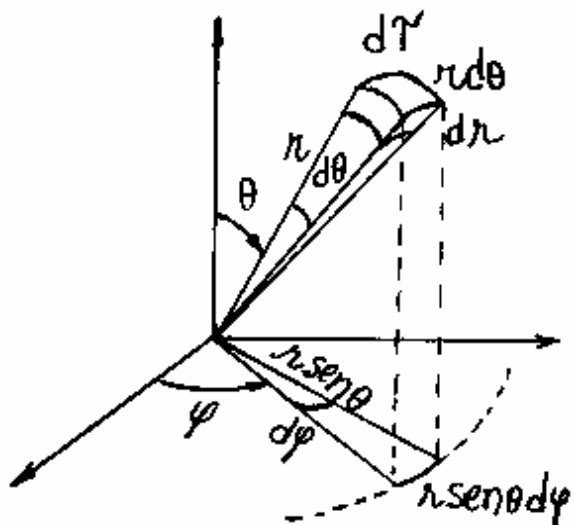


Fig. 8.10. Elemento de volume dV em coordenadas esféricas.

A Figura mostra que o elemento infinitesimal de volume dV , é

$$dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega, \quad (8.104)$$

onde

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi,$$

é o elemento de ângulo sólido. Assim, o elemento de probabilidade, dado na eq. (8.103), torna-se

$$|\Psi_{nlm}|^2 dV = [(R_{nl})^2 r^2 dr] [|Y_{lm}|^2 d\Omega]$$

ou

$$|\Psi_{nlm}|^2 dV = P_{nl}(r) dr |Y_{lm}|^2 d\Omega, \quad (8.105)$$

onde

$$P_{ne}(r) = r^2 (R_{ne})^2, \quad (8.106)$$

define a densidade de probabilidade radial. Da condição de normalização da função de onda Ψ_{nem} e da eq. (8.105), tem-se

$$\int_{\text{TODO ESPAÇO}} |\Psi_{nem}|^2 d\tau = \int_0^{\infty} P_{ne}(r) dr \int_{\text{TODO } \Omega} |Y_{em}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$

ou, da condição de normalização dos harmônicos esféricos,

$$\int_{\text{TODO } \Omega} |Y_{em}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1,$$

dada na eq. (8.58), obtém-se

$$\int_0^{\infty} P_{ne}(r) dr = 1, \quad (8.107)$$

isto é, a condição de normalização da função de onda Ψ_{nem} para todo o espaço, se reduz a uma condição de normalização somente para a função radial para todos os valores de r .

Do mesmo modo, o valor esperado para a distância r entre o elétron e o núcleo, de acordo com a eq. (8.105), é

$$\langle r \rangle = \int_{\text{TODO ESPAÇO}} r |\Psi_{nem}|^2 d\tau = \int_0^{\infty} r P_{ne}(r) dr \int_{\text{TODO } \Omega} |Y_{em}|^2 d\Omega = \int_0^{\infty} r P_{ne}(r) dr. \quad (8.108)$$

As funções $P_{nl}(r)$ variam com os números quânticos n e l , bem como os valores esperados de todas as funções de r . Deixando de lado os detalhes dos cálculos, é possível mostrar que:

$$\langle r \rangle = a n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad (8.109)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a n^2}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{a^2 n^3 (2l+1)}, \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 l(l+1)(2l+1)}. \quad (8.110)$$

Nota-se que uma potência apropriada da escala de comprimento aparece em cada expressão. A primeira eq. (8.110) pode ser usada para determinar o valor esperado da energia potencial Coulombiana, como

$$\langle V \rangle = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 a n^2}. \quad (8.111)$$

Todas essas fórmulas são comumente adotadas nos estudos de Física Atômica.

O termo $P_{nl}(r)dr$, obtido a partir da eq. (8.106), para o átomo monoelétrico, fornece a probabilidade de que o elétron seja encontrado no intervalo radial entre r e $r+dr$. Em termos da variável adimensional $\rho = r/a$, a eq. (8.106), torna-se $P_{nl}(\rho) = \rho^2 a^2 (R_{nl})^2$ ou

$$a P_{nl}(\rho) = \rho^2 a^3 (R_{nl})^2. \quad (8.112)$$

As funções $a P_{nl}(\rho)$ podem ser obtidas a partir das funções R_{nl} , dadas na eq. (8.98), para cada valor dos números quânticos n e l . A Fig. 8.11 mostra gráficos de $a P_{nl}(\rho)$ em função da variável ρ para os casos: $n=1$ ($l=0$), $n=2$ ($l=0,1$), $n=3$ ($l=0,1,2$).

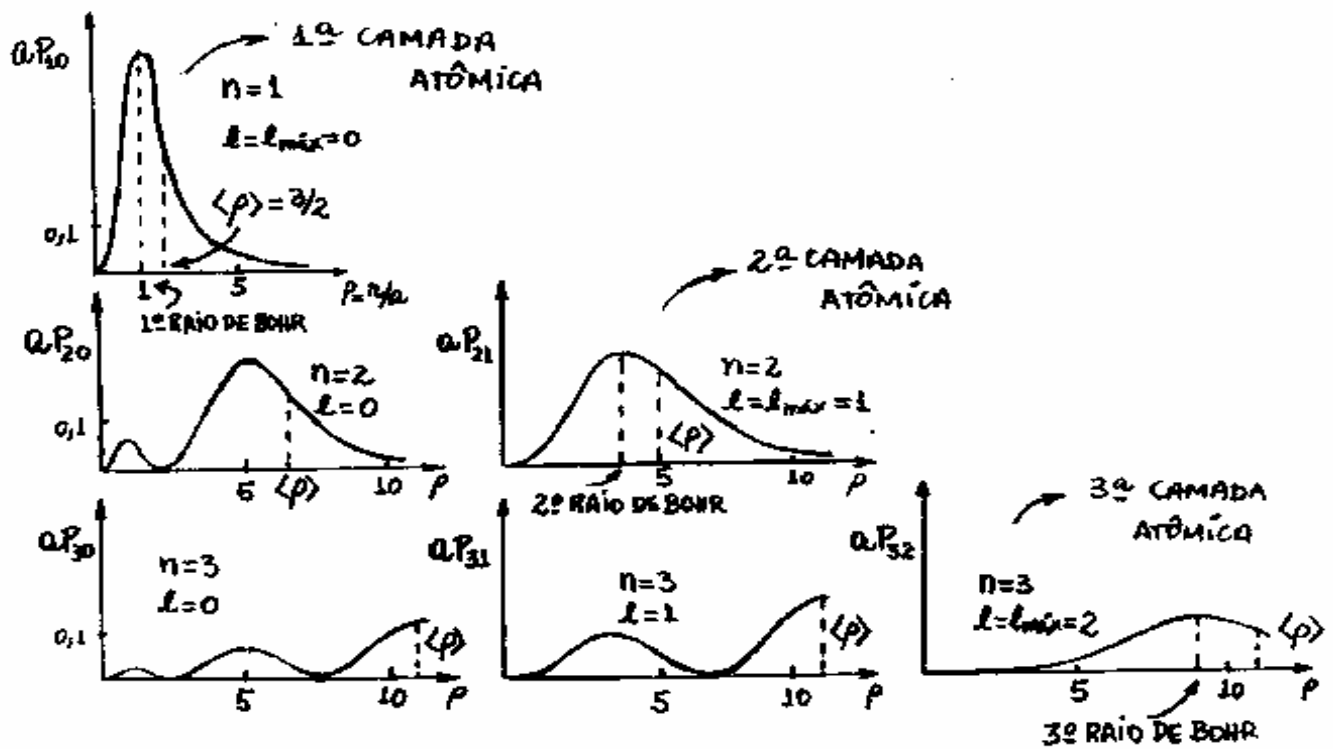


Fig. 8.11 - Distribuição de probabilidade radial para números quânticos $n=1, 2, 3$ e $l=0, 1, 2$ indicando, em cada caso, o valor máximo de l dado por $l_{\text{máx}} = n-1$.

A distribuição de probabilidade aP_{10} tem um máximo em $\rho=1$, onde $r=a$. Assim, no estado fundamental ($n=1$) a distância mais provável do elétron, relativamente ao núcleo, é igual a primeira órbita de Bohr. O valor esperado $\langle \rho \rangle = 3/2$ ou $\langle r \rangle = 3/2 a$, para a distribuição de probabilidade aP_{10} , pode ser calculado a partir da eq. (8.109) para $n=1$ e $l=0$. O ponto $\langle \rho \rangle = \langle r \rangle / a$ é mostrado em cada gráfico da Fig. 8.11.

Deve-se notar, que as distribuições que contêm somente um ponto de máximo, correspondem a números quânticos $l = l_{\text{máx}} = n-1$ e identificam as diferentes órbitas de Bohr.

Exemplo 8.8.

(a) Mostrar que a densidade de probabilidade radial $P_{ne}(r)$ pode ser escrita em termos da autofunção Ψ_{nem} como $P_{ne}(r) = r^2 \int_{\Omega} |\Psi_{nem}|^2 d\Omega$. (b) Mostrar que, para o caso particular do estado fundamental do átomo monoelétrônico, onde $\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$, tem-se $P_{10}(r) = 4\pi r^2 |\Psi_{100}|^2$. (c) Usar o resultado do item (b) para calcular o valor mais provável e o valor esperado do raio r do átomo monoelétrônico no estado fundamental.

(a) Da eq. (8.105), tem-se $\int |\Psi_{nem}|^2 dV = \int P_{ne}(r) dr |\Psi_{nem}|^2 d\Omega$ ou, como $|\Psi_{nem}|^2 = |\psi_{nem}|^2$, $dV = r^2 dr d\Omega$ e $\int_{\Omega} |\Psi_{nem}|^2 d\Omega = 1$,

$\int_r \left(\int_{\Omega} |\Psi_{nem}|^2 d\Omega \right) r^2 dr = \int_r P_{ne}(r) dr$ ou ainda, igualando os integrandos, obtém-se

$$P_{ne}(r) = r^2 \int_{\Omega} |\Psi_{nem}|^2 d\Omega.$$

(b) Nesse caso, $P_{10}(r) = r^2 \int_{\Omega} |\Psi_{100}|^2 d\Omega = r^2 |\Psi_{100}|^2 \int_{\Omega} d\Omega$ ou

$$P_{10}(r) = 4\pi r^2 |\Psi_{100}|^2.$$

pois $\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$ independe de θ e φ e $\int_{\Omega} d\Omega = 4\pi$.

(c) No caso particular do item (b), tem-se

$$P_{10}(r) = 4\pi r^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \right)^2 = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}.$$

O valor mais provável de r é obtido derivando-se $P_{10}(r)$ em relação a r e igualando-se o resultado a zero, isto é,

$$dP_{10}/dr = 8/a^3 r(1-r/a)e^{-2r/a} = 0,$$

tal que

$$r = a$$

O valor esperado de r é obtido como

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r P_{10}(r) dr = \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} r^3 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3} 3! \left(\frac{a}{2}\right)^4 = \frac{3}{2} a.$$

Exemplo 8.9 - FACULTATIVO.

Calcular o valor esperado da energia potencial $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$, para o estado fundamental do átomo monoelétrico.

Do exemplo 8.8, sabe-se que a densidade de probabilidade radial para o estado fundamental do átomo monoelétrico, é $P_{10}(r) = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}$.

Assim,

$$\begin{aligned} \langle V(r) \rangle &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{1}{r} P_{10}(r) dr \\ &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} r e^{-2r/a} dr = -\frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 a^3} \int_0^{\infty} r e^{-2r/a} dr \\ &= -\frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 a^3} \left(\frac{a^2}{4}\right) \Rightarrow \langle V(r) \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a}, \end{aligned}$$

correspondente, portanto, a $V(r)$ para $r = a$.

8.8 - Regras de Seleção de Dipolo Elétrico - FACULTATIVO.

Como se sabe, a presença de estados quantizados em sistemas ligados, tais como sistemas atômicos, é uma consequência direta da solução da equação de Schrödinger. O átomo é formado por cargas positiva (núcleo) e negativa (elétrons). Em certos aspectos, esse sistema se comporta como um dipolo elétrico. São as oscilações das cargas no dipolo elétrico que são responsáveis pela emissão de radiação nos sistemas atômicos. A quantização observada no espectro dessas emissões, tem sua origem nas transições entre pares de níveis de energias.

A teoria quântica de Schrödinger permite calcular as probabilidades de ocupação dos diferentes estados quânticos do átomo, bem como as taxas de ocorrências das transições. Nesses cálculos, nota-se que somente determinadas trocas de números quânticos entre estados inicial e final são permitidas. São as transições permitidas que definem as regras de seleção para o sistema quântico, cujos detalhes são discutidos na sequência.

Se Ψ é um estado quântico formado pela superposição de dois estados estacionários $\Psi_{n\ell m}$ e $\Psi_{n'\ell'm'}$, então

$$\Psi = c \Psi_{n\ell m} + c' \Psi_{n'\ell'm'}$$

ou

$$\Psi = c \psi_{n\ell m} e^{-iE_n t/\hbar} + c' \psi_{n'\ell'm'} e^{-iE_{n'} t/\hbar}, \text{ onde } E_n > E_{n'}. \quad (8.113)$$

Tal junção reproduz o caso onde o átomo pode estar em um dos estados estacionários, $\psi_{n\ell m}$ ou $\psi_{n'\ell'm'}$, com probabilidades $|c|^2$ e $|c'|^2$, respectivamente.

A dependência temporal da densidade de probabilidade $|\Psi|^2$, ou de qualquer valor esperado a ela associada, é um dos aspectos mais importantes no mecanismo das transições atômicas. Tais oscilações temporais são reguladas pela frequência de Bohr, dada por

$$\omega = \omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} \quad (8.114) \leftarrow$$

Particularmente, o valor esperado do momento de dipolo elétrico $-e\langle \vec{r} \rangle$ do átomo, onde \vec{r} é o vetor posição do elétron relativamente ao núcleo, deve oscilar com a mesma frequência ω . Esse sistema oscilador de carga é responsável pela emissão de radiação eletromagnética por átomos.

Das eqs. (8.113) e (8.114), obtém-se

$$\begin{aligned} -e\langle \vec{r} \rangle &= -e \int \Psi^* \vec{r} \Psi d\tau \\ &= -e|c|^2 \int \vec{r} |\psi_{n\ell m}|^2 d\tau - ec^*c'e^{i\omega t} \int \psi_{n\ell m}^* \vec{r} \psi_{n'\ell'm'} d\tau \\ &\quad - ec^*c'e^{-i\omega t} \int \psi_{n'\ell'm'}^* \vec{r} \psi_{n\ell m} d\tau - e|c'|^2 \int \vec{r} |\psi_{n'\ell'm'}|^2 d\tau. \quad (8.115) \end{aligned}$$

O fator

$$\int \psi_{n'l'm'}^* \vec{r} \psi_{n'l'm} d\tau, \quad (8.116) \leftarrow$$

da segunda parcela temporal da eq. (8.115), é a amplitude de transição $(n'l'm) \rightarrow (n'l'm')$ do dipolo elétrico atômico.

Em coordenadas esféricas, as autofunções espaciais ψ_{nlm} e o vetor \vec{r} , são

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (8.117) \leftarrow$$

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} = (r \sin\theta \cos\varphi)\vec{i} + (r \sin\theta \sin\varphi)\vec{j} + (r \cos\theta)\vec{k},$$

tal que o termo na eq. (8.116), é descrito em termos de Componentes, como

$$\int_0^\infty R_{n'l'm'}^* r^3 R_{nlm} dr \times \begin{cases} \int Y_{l'm'}^* \sin\theta \cos\varphi Y_{lm} d\Omega \\ \int Y_{l'm'}^* \sin\theta \sin\varphi Y_{lm} d\Omega \\ \int Y_{l'm'}^* \cos\theta Y_{lm} d\Omega \end{cases}, \quad (8.118) \leftarrow$$

onde $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr = r^2 d\Omega dr$ é o elemento de volume espacial.

Cada uma das três componentes da eq. (8.118) é responsável por uma transição radiativa. Se alguma dessas componentes se anula, isso significa que a respectiva transição não deve ocorrer.

Como a integral radial fornece o valor esperado de r^3 , ela não deve se anular, seja qual for o estado quântico (n, l, m) . Logo, somente as componentes angulares θ e φ , são importantes para as transições entre os diferentes estados quânticos.

As regras de seleção para as transições $(l, m) \rightarrow (l', m')$, seguem de uma inspeção cuidadosa das integrais nas eqs. (8.118), sobre as coordenadas angulares θ e φ .

A inspeção da integral sobre a coordenada φ , é feita diretamente a partir dos harmônicos esféricos, dados na eq. (8.57), como

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\varphi}. \quad (8.119)$$

Substituindo-se esta equação na eq. (8.120), adotando-se, em seguida, $\cos\varphi = \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$ e $\sin\varphi = \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$, obtêm-se equações que contêm as seguintes integrais:

$$\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{im'\varphi} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) e^{im\varphi} d\varphi, \quad \frac{1}{2i} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) e^{im\varphi} d\varphi$$

e

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} d\varphi.$$

A solução dessas integrais resultam nas seguintes condições:

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{i\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 0 \quad \text{a não ser que } m = m' \pm 1$$

e

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 0 \quad \text{a não ser que } m = m',$$

isto é, para que o valor esperado do momento de dipolo não se anule, é necessário que as transições satisfaçam a seguinte regra de seleção:

$$\Delta m = 0, \pm 1. \quad (8.120) \leftarrow$$

A restrição $\Delta m = 0$, se refere a componente z do momento de dipolo elétrico e as restrições $\Delta m = \pm 1$, se referem as componentes x e y , respectivamente.

A regras de seleção para as transições associadas a coordenada polar θ , podem ser obtidas a partir das seguintes integrais:

$$\int_0^\pi \Theta_{l,m'} \sin\theta \Theta_{l,m} \sin\theta d\theta \quad \text{e} \quad \int_0^\pi \Theta_{l,m'} \cos\theta \Theta_{l,m} \sin\theta d\theta. \quad \leftarrow$$

A regra de seleção para m e m' , dadas na eq. (8.120), deve ser considerada na solução dessas integrais. Além disso, nessas soluções usam-se relações de recorrência e propriedades de ortogonalidade dos polinômios de Legendre,

$$P_{lm}(\cos\theta),$$

que vão além dos objetivos propostos neste curso.

Tais recursos matemáticos mostram que as referidas integrais em θ anulam-se, a não ser que l e l' , diferem-se de uma unidade. Logo, a regra de seleção para o número quântico l , é

$$\Delta l = \pm 1. \quad (8.121)$$

Deve-se mencionar aqui, que transições radioativas não são, necessariamente, proibidas se os números quânticos m e l , não satisfazem as regras de seleção, dadas nas eqs. (8.120) e (8.121). Tais transições podem ocorrer mas, não com emissão de radiação característica de uma oscilação de dipolo elétrico e sim por outros processos menos importantes gerados, principalmente, por perturbações de origem externa ao átomo.

Lista de Exercícios

1- Usar as duas primeiras equações (8.20) e a matriz (8.28) para mostrar que as componentes L_x e L_y , do vetor momento angular \vec{L} , são dados por:

$$L_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(-\operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad L_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg}\theta \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

2- Por que a função $\Phi(\varphi)$ tem que ser unívoca na solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio? Por que isso leva a restrição de que m_l deve ser um inteiro?

3- Por que devem aparecer três números quânticos no tratamento do átomo de um elétron sem "spin"?

4- O que é a degenerescência?

5- Faça uma comparação entre as previsões dos tratamentos de Bohr e Schrödinger para o átomo de hidrogênio (desprezando spin e efeitos relativísticos), com relação à localização do elétron, sua energia total, e seu momento orbital.

6- Hidrogênio, deutério e hélio mono ionizado são exemplos de átomos de um elétron. O núcleo do deutério tem a mesma carga do núcleo de hidrogênio e massa quase duas vezes maior. O núcleo de hélio tem carga duas vezes maior do que o núcleo de hidrogênio e massa quase quatro vezes maior. Faça uma previsão da razão entre as energias dos estados fundamentais desses átomos. (Sugestão: Considere a variação da massa reduzida).

7- Mostre por substituição que $\Phi(\varphi) = \cos m_l \varphi$ e $\Phi(\varphi) = \operatorname{sen} m_l \varphi$ são soluções da equação diferencial para $\Phi(\varphi)$.

8- Verifique por substituição que a autofunção ψ_{100} do estado fundamental e autovalor E_1 desse estado satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo, para o átomo de hidrogênio.

9- Sabe-se que $\psi = e^{ikx}$ é uma autofunção do operador energia total para o problema unidimensional de potencial nulo. (a) Mostre que também é autofunção do operador momento linear p e determine o autovalor associado. (b) Repita os cálculos para $\psi = e^{-ikx}$.

10- Mostre que a função $R(r) = A \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a}$ é uma solução da equação diferencial radial para o átomo de um elétron no caso $l = 0$. Qual é o autovalor da energia correspondente?

11- Determine a constante de normalização A do problema anterior.

12- Seja o átomo de um elétron num estado de números quânticos $n = 2$ e $l = 1$. Determine a distância mais provável entre o elétron e o núcleo. Calcule os valores esperados $\langle r \rangle$ e $\langle V \rangle$ pela integração explícita.

13- Repita os cálculos do problema anterior para um estado de números quânticos $n = 3$ e $l = 1$.

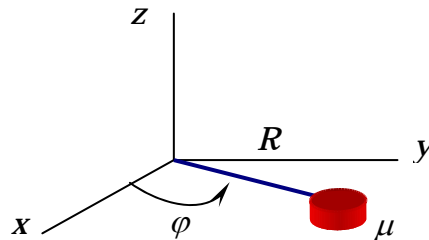
14- Seja o átomo de um elétron no seu estado fundamental. Calcule a probabilidade de encontrar o elétron além da primeira órbita de Bohr.

15- (a) Calcule a posição em que a densidade radial de probabilidade é máxima, para o estado $n = 2$, $l = 1$ do átomo de hidrogênio. (b) Calcule em seguida o valor esperado da coordenada radial nesse estado. (c) Interprete o significado físico da diferença das respostas de (a) e (b).

16- (a) Calcule o valor esperado $\langle V \rangle$ da energia potencial no estado fundamental do átomo de hidrogênio, e mostre que $E = \frac{\langle V \rangle}{2}$, onde E é a energia total. (b) Calcule o valor esperado $\langle V \rangle$ agora para o estado $n = 2$, $l = 1$, do átomo de hidrogênio.

17- Mostre por substituição que a forma $R(r) \propto r^l$ é uma solução da equação diferencial para $R(r)$, quando $r \rightarrow 0$. (Sugestão: Despreze os termos que se tornam pequenos diante dos demais quando $r \rightarrow 0$).

18- Uma partícula de massa reduzida μ está presa numa extremidade de uma barra rígida de massa desprezível e comprimento R . A outra extremidade da barra gira no plano xy em torno de um suporte localizado na origem, e cujo eixo tem direção z . Esse "Rotor Rígido" bidimensional está ilustrado na figura abaixo.



(a) Escreva uma expressão para a energia total do sistema em termos de seu momento angular L . (Sugestão: Tome o valor zero para a energia potencial constante e expresse a energia cinética em termos de L). (b) Introduzindo operadores apropriados na equação da energia, converta-a na equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi(\varphi, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\varphi, t)$$

onde $I = \mu R^2$ é o momento de inércia da rotação e $\Psi(\varphi, t)$ é a função de onda escrita em termos da coordenada angular φ e do tempo t . (Sugestão: Como o momento angular só tem direção z , $L = L_z$ e o operador correspondente é $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$). (c) Aplicando a técnica de separação de variáveis, desdobre a equação de Schrödinger do rotor rígido e obtenha a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi(\varphi) = E\Phi(\varphi)$$

e a equação para a dependência temporal da função de onda

$$\frac{d}{dt} T(t) = -\frac{iE}{\hbar} T(t)$$

onde E é a constante de separação e $\Psi(\varphi, t) = \Phi(\varphi) T(t)$. (d) Resolva a equação para a dependência temporal da função de onda e mostre que a constante de separação E é a energia total. (e) Mostre que uma solução particular da equação de Schrödinger independente do tempo para o rotor rígido é $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$, onde

$m = \frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}$. (f) Utilize a solução na equação diferencial e mostre que os valores permitidos de energia total para

o rotor rígido quântico bidimensional são: $E = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$, com $|m| = 0, 1, 2, \dots$.