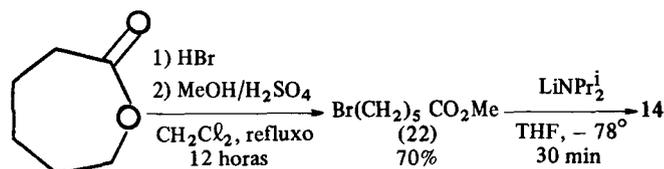


17, com excesso de hidróxido de sódio aquoso forneceu, após acidular, a hidroxi-lactona, 19, provavelmente através do intermediário, 18. A desidratação de 19, com cloreto de tionila e piridina deu origem a uma mistura de 2 isômeros: a lactona desejada, 1, (componente principal) e o isômero "endo", 20; os dois compostos foram separados por cromatografia gás-líquido preparativa.

O material de partida, ciclopentanocarboxilato de metila, foi preparado a partir de Σ -caprolactona por tratamento com brometo de hidrogênio e metanol para fornecer o bromo-éster, 22, posteriormente ciclizado com diisopropil-amideto de lítio.



¹ K. Shirahata, T. Kato, Y. Kitahara e N. Abe, *Tetrahedron* **25**, 4671 (1969)

² S. F. Campbell, M. G. Constantino, T. J. Brocksom e N. Petragani, *Synth. Commun.* **5**, 353 (1975)

³ N. Petragani, T. J. Brocksom, H. M. C. Ferraz e M. G. Constantino, *Synthesis*, 112 (1977).

ARTIGO

QUÍMICA QUÂNTICA. PARTE II: O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Eduardo Motta Alves Peixoto

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cxa. Postal 20.780

São Paulo, SP - Brasil

(Recebido em 27/12/77)

Chega mais perto e contempla as palavras.

Cada uma

tem mil faces secretas sob a face neutra

e te pergunta, sem interesse pela resposta,

pobre ou terrível, que lhe deres:

Trouxeste a chave?

"Procura da Poesia"

Carlos Drummond de Andrade

1. INTRODUÇÃO

Nos idos de 1925, Louis de Broglie^{1,2} havia explicado os níveis de energia do átomo de hidrogênio preditos por Bohr³, assumindo que havia uma onda associada ao elétron girando em torno do núcleo. Segundo de Broglie, estas ondas estacionárias eram estáveis se o perímetro da órbita do elétron, fosse igual a um múltiplo do comprimento da onda, isto é, se $2\pi r = n\lambda$. Esta condição de estabilidade nada mais era do que uma forma equivalente de se expressar a condição de quantização sugerida por Bohr. Assim sendo, os níveis de energia serão os mesmos em ambas teorias.

Entretanto era sabido, através de evidências experimentais, que a teoria de Bohr nem sempre era capaz de prever os níveis de energia corretamente. Por esta razão é fácil concluir que a teoria de de Broglie, que na sua forma original era equivalente à de Bohr, não poderia explicar corretamente os níveis de energia dos átomos, simplesmente por ser equivalente à teoria de Bohr. Considerando-se o problema desta forma, Schrödinger observou que de Broglie havia simplificado excessivamente o problema da quantização quando ele assumiu que as condições de óptica geométrica poderiam ser aplicadas ao nível atômico. Desta forma Schrödinger alimentou esperanças de poder remediar a situação; caso o problema do movimento das ondas fosse tratado rigorosamente. A seguir, nós veremos que a esperança de Schrödinger foi amplamente gratificada.

É fácil de se entender porque as condições da óptica geométrica não podiam ser válidas no interior do átomo. No tratamento de de Broglie os raios de ondas estão situados ao longo das órbitas descritas por Bohr. A curvatura destes raios pode ser explicada pela variação do índice de refração do espaço em torno do núcleo; esta variação do índice de refração seria gerada pelo campo de força nuclear. Especialmente para as órbitas mais próximas do núcleo, é necessário que a curvatura destes raios seja muito grande, o que implica que o índice de refração da região precisa variar muito em grandeza de um ponto a outro no interior do átomo. No entanto, é possível demonstrar que nestes casos a heterogeneidade na distribuição do índice de refração é grande demais para tornar possível os raios ópticos. Porém, para órbitas de maior raio as condições de raios-ópticos aumentam em aproximação e a teoria de de Broglie aproxima-se do valor correto. No entanto, mesmo assim, se quisermos tratar o problema de uma forma rigorosa, nós precisamos operar de acordo com os métodos da óptica ondulatória e não da óptica geométrica. Aliás, foi precisamente isto o que Schrödinger fez. A primeira coisa a ser notada, é que este tratamento mais refinado, que foi elaborado por Schrödinger, fez com que as órbitas bem definidas idealizadas por Bohr perdessem o seu significado preciso. Nós vimos que de Broglie havia identificado os raios de ondas com as possíveis órbitas descritas por Bohr. No entanto, em óptica ondulatória os raios não são claramente definidos e consequentemente é natural que um tratamento baseado na óptica ondulatória comunique às órbitas do elétron um certo grau de incerteza. No entanto, devido à grande complicação da óptica ondulatória, as condições de estabilidade das ondas, impostas por de Broglie, cessam de existir.

Pouco antes de Schrödinger⁵, o físico alemão Heisenberg⁴ publicou uma forma equivalente da mecânica quântica de Schrödinger. No entanto, provavelmente por ter utilizado cálculo matricial ao invés de equações diferenciais, a formulação de Heisenberg não se tornou tão popular quanto a de Schrödinger. No entanto, apesar destas duas teorias diferirem quanto ao formalismo, as duas são formas equivalentes da nova mecânica quântica.

A seguir, nós apresentaremos o método seguido por Schrödinger e que o levou a uma mecânica quântica ondulatória ou à nova mecânica quântica.

2. A MECÂNICA ONDULATÓRIA DE SCHRÖDINGER

Iniciando uma discussão sobre o átomo de hidrogênio, Schrödinger colocou o seguinte problema: que espécie de ondas de Broglie podem existir permanentemente no campo de força em torno do núcleo? Inicialmente Schrödinger dirigiu a sua atenção para ondas estacionárias, ou vibrações. As distribuições de ondas que Schrödinger visava, constituiriam os modos de vibrações das ondas de de Broglie no campo de força nuclear. Estes modos deveriam representar os estados estáveis do átomo. Nesta época já era conhecida a equação matemática que regia o comportamento de ondas em geral, isto é, ondas de calor, ondas do mar, ondas sonoras, etc. Esta equação geral era uma equação diferencial que já havia sido deduzida muitos anos antes por d'Alembert.

Suponhamos que existe $f(x,y,z,t)$, uma função de x , y , z e t , que para cada ponto do x , y , z do espaço e a cada instante de tempo t , ela define um estado de vibração de um movimento de uma onda. Sendo este o caso, então a função f precisa satisfazer a equação de onda de d'Alembert, isto é,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

onde v é a velocidade de propagação das ondas no ponto x , y , z . A eq. (1) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0$$

ou simplesmente

$$\nabla^2 f - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 \quad (2)$$

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

onde as operações de derivadas são representadas pelo operador ∇^2 , conhecido como Laplaciano.

Se agora nós quisermos determinar as ondas senosoidais que podem ser formadas, então nós precisaremos assumir que f representa uma onda estacionária definida como:

$$f = \Psi(x,y,z) \cos 2\pi\nu t \quad (3)$$

onde ν é a frequência das ondas em questão. A função Ψ define a altura máxima, ou a amplitude, da vibração no ponto x , y , z . A função Ψ é desconhecida, mas se substituirmos (3) em (2) teremos

$$\nabla^2 \Psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2} \Psi = 0 \quad (4)$$

A velocidade v que aparece na eq. (4) representa a velocidade de propagação das ondas de de Broglie de frequência ν ; no entanto, para derivarmos a equação de Schrödinger nós assumiremos que v representa a velocidade da onda. Esta aproximação reduz o nosso rigor sem prejudicar o nosso objetivo.

As ondas que estamos considerando estão associadas com o elétron que está se movendo no campo de força gerado pelo próprio núcleo do átomo. No entanto, nós vimos que a onda de Broglie num campo de força comporta-se como uma onda propagando-se num meio de índice de refração variável n . Em cada ponto do espaço o índice de refração é determinado pelo campo de força e pela energia E do elétron com a qual a onda está associada. Neste caso, o índice de refração do meio, é definido como

$$n = \frac{([\hbar - V(x,y,z)]^2 - m_0^2 c^4)^{1/2}}{\hbar} \quad (5)$$

onde m_0 é a massa do elétron em repouso e V é a energia potencial que o elétron teria no ponto x, y, z , como consequência da força de atração nuclear. Note que o índice de refração pode ser definido como $n = c/v$ onde c é a velocidade da luz no vácuo; por outro lado, a energia do elétron pode ser definida como $\mathcal{E} = h\nu$. Sendo assim, é possível reescrevermos a eq. (5) como:

$$\frac{\nu^2}{v^2} = \frac{\mathcal{E}^2 n^2}{h^2 c^2} = \frac{[\mathcal{E} - V(x,y,z)]^2 - m_0^2 c^4}{h^2 c^2} \quad (6)$$

Agora, se nós substituirmos na eq. (4) o valor de ν^2/v^2 dado pela eq. (6), nós iremos obter a equação de onda de Schrödinger na forma relativística. Para simplificar, nós podemos simplesmente obter a equação não relativística de Schrödinger. Segundo a aproximação clássica a energia cinética é definida como $\mathcal{E} = m_0 c^2 + E$. Assim substituindo esta definição de \mathcal{E} na eq. (6) e desprezando o termo $(E - V)^2$, então obteremos

$$\frac{\nu^2}{v^2} = \frac{2m_0 [E - V]}{h^2} \quad (7)$$

onde E é a soma da energia cinética e potencial do elétron. Logo, vemos que E difere de \mathcal{E} por não incluir a energia de repouso $m_0 c^2$.

Substituindo (7) em (4), obtemos a famosa equação de Schrödinger não relativística, isto é

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} [E - V] \psi = 0 \quad (8)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (9)$$

Esta equação de Schrödinger nos dá então o comportamento da função que representa a amplitude das ondas $\Psi(x,y,z)$, em cada ponto x, y, z do espaço, quando a energia total do elétron no átomo for igual a E . Como E representa a soma das energias cinética mais potencial, e como V representa a energia potencial determinada pelo campo de força do núcleo, então, o termo $-(\hbar^2/2m_0) \nabla^2 \psi$ deve representar a energia cinética do elétron no átomo.

Apesar de termos derivado esta equação para o átomo de hidrogênio, ela se aplica a todos os sistemas onde as ondas estão associadas a um único elétron, movendo-se num espaço de três dimensões. No entanto, para cada sistema nós teremos uma função potencial V diferente.

Obviamente não é qualquer onda que satisfaz a equação de Schrödinger. Por exemplo, algumas considerações físicas indicam que a amplitude das vibrações não devem possuir descontinuidades de um ponto a outro no espaço, e também não podem ser infinitas. Logo, como a função Ψ representa a amplitude em cada ponto do espaço, então, nós concluímos que ela e suas derivadas (primeira e segunda) precisam ser contínuas e nunca podem ser infinitas em qualquer região do espaço ocupado pelas ondas. Sendo assim, as soluções da equação de Schrödinger precisam ser únicas, do contrário a onda seria indeterminada.

A equação de Schrödinger não relativística generalizada, pode ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi + V\phi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \phi \quad (10)$$

onde

$$\phi = \Psi(x,y,z) e^{-iEt/\hbar}$$

A equação relativística seria dada por

$$-\hbar^2 c^2 \nabla^2 f - m_0 c^4 f = \frac{\partial^2}{\partial t^2} f \quad (11)$$

onde

$$f = \chi(x,y,z) T(t)$$

Até este ponto nós tentamos mostrar como se chega à equação de Schrödinger através de uma seqüência que possui uma certa lógica. No entanto teria sido possível introduzirmos os conceitos desta mecânica ondulatória simplesmente enunciando uma série de postulados fundamentais e que resumissem as principais conclusões aqui obtidas. Nós não procedemos assim para podermos derivar a equação de Schrödinger. Porém, como consequência da equação de Schrödinger, apareceram uma

série de novos conceitos cujos significados evoluíram com o decorrer dos anos até ao presente. Por exemplo: se a função de onda Ψ do elétron do hidrogênio, representa o seu comportamento, como seria então possível calcularmos a distância entre o elétron e o núcleo? E a energia E do sistema? Tanto a distância como E são observáveis, isto é, podem ser medidas. No entanto, com esta nova mecânica quântica apareceu o conceito de valor médio ou valor esperado de uma observável. Estes conceitos também evoluíram. Assim, é interessante resumirmos as conclusões até aqui obtidas em termos de postulados que deverão ser considerados como "as regras do jogo"; entre estes nós enunciaremos alguns sobre os quais não falamos mas que são necessários para que possamos tirar rapidamente proveito da nova mecânica quântica.

3. POSTULADOS DA MECÂNICA QUÂNTICA

I. A todo sistema corresponde uma função de onda $\Psi(x,t)$.

II. A seguinte correspondência existe entre as variáveis dinâmicas e os seguintes operadores:

variáveis	→	operadores	
x, y, z, t	→	x, y, z, t	
$f(x,t)$	→	$f(x,t)$	
p_x, p_y ou p_z	→	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$ ou $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$	(12)

E	→	$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$	(13)
-----	---	--	------

Assim, se substituirmos as variáveis acima pelos seus operadores equivalentes, podemos utilizar uma fórmula clássica e adaptá-la à nova linguagem. Por exemplo, utilizando as equações clássicas de movimento de Hamilton, podemos mostrar que o Hamiltoniano H para um sistema conservativo é dado por

$$H = T + V = E$$

onde E é a energia total do sistema e T e V são energias cinética e potencial, respectivamente. Uma força é conservativa se o trabalho $W(A \rightarrow B)$ feito pela força para mover um corpo de $A \rightarrow B$, for independente do caminho seguido para ir de A a B . Um campo de força central (isto é, um campo cuja grandeza é função somente da distância do centro) é um exemplo de sistema conservativo. Sendo p o momento do sistema e sendo V a sua energia potencial que depende das coordenadas x, y e z , isto é $V = V(x,y,z)$, então teremos,

$$H = \frac{p^2}{2m} + V = E \quad (14)$$

onde p é o momento e m é a massa da partícula. Usando as regras acima, o Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \Psi(x,t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) \quad (15)$$

ou

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right\} \Psi(x,t) = E \Psi(x,t) \quad (16)$$

Esta é a equação de Schrödinger para um sistema de 4 dimensões: três espaciais e uma temporal. O primeiro termo do lado esquerdo desta última equação representa o operador correspondente à energia cinética do sistema, e o segundo termo representa a energia potencial do mesmo.

III. $\Psi(x,t)$ (onde x representa x, y, z) e suas derivadas primeiras, devem ser contínuas, finitas e unívocas.

IV. $\Psi(x,t)$ deve ser normalizada, isto é

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dv = 1 \quad (17)$$

$$dv = dx dy dz$$

ou simplesmente

$$\int \Psi^* \Psi \, dv = 1$$

ou mais simplesmente

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (18)$$

O símbolo dv que aparece nas equações acima representa o elemento de volume: em coordenadas cartesianas $dv = dx \, dy \, dz$. V. A cada observável corresponde um operador A . O valor médio $\langle A \rangle$ ou valor esperado deste operador é definido como

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* A \Psi \, dv \\ &= \int \Psi^* A \Psi \, dv \end{aligned} \quad (19)$$

ou simplesmente

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A \Psi \rangle$$

Porém, se Ψ não for normalizada, então $\langle A \rangle$ é definido como

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi | A \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (20)$$

Muitas vezes nós usaremos a notação $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$ e não $\langle \Psi | A \Psi \rangle$; no entanto ambas as notações possuem o mesmo significado.

Desta forma, se conhecermos a função de onda de um sistema nós podemos calcular "praticamente" quase tudo a respeito dele.

4. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

O átomo de hidrogênio é composto de duas partículas, o elétron e o próton. Isto significa que para resolvermos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, nós teremos que resolver um "problema de dois corpos". Nestes casos, o que se faz normalmente é reduzir o problema de dois corpos a um problema de um único corpo. Vejamos como isto pode ser feito.

Considere o tratamento clássico de duas partículas de massas m_1 e m_2 , sendo m_1 a massa do elétron e m_2 a massa do próton. As posições destas partículas no espaço, podem ser especificadas pelos vetores r_1 e r_2 , partindo da origem de um sistema de coordenadas cartesianas, mostrado na Fig. 1. As coordenadas das partículas 1 e 2 são, respectivamente (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) . Entre as partículas 1 e 2 nós podemos traçar o vetor $r = r_1 - r_2$, sendo que os componentes do vetor r nós chamamos de x , y e z , definidos como:

$$x = x_2 - x_1 \quad y = y_2 - y_1 \quad z = z_2 - z_1 \quad (21)$$

As coordenadas x , y e z são chamadas de coordenadas relativas ou coordenadas internas (vide Fig. 2). Em seguida traça-se o vetor R da origem ao ponto C , isto é, ao centro de massa do sistema. Chamando as coordenadas do centro de massa de X , Y e Z , nós definimos o vetor R como:

$$R = \hat{i}X + \hat{j}Y + \hat{k}Z \quad (22)$$

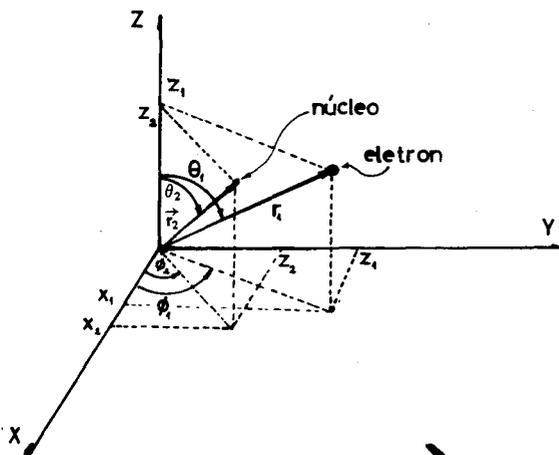


Fig. 1. Posicionamento do elétron e do próton do hidrogênio, utilizando coordenadas cartesianas (x, y, z) e polares esféricas (r, θ, ϕ) .

Pela definição de centro de massa para um sistema de duas partículas, podemos então definir X, Y e Z como:

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \quad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \quad (23)$$

As três equações (23) são equivalentes à equação

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (24)$$

Além desta equação nós sabemos que

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (25)$$

Considerando as equações (24) e (25) como um conjunto de equações simultâneas em função de duas variáveis \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , nós podemos então, resolver este sistema de equações e obter:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (26)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (27)$$

As equações (26) e (27) representam a transformação de coordenadas de x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2 , para x, y, z e X, Y, Z .

Agora, nós já podemos lançar mão dos Postulados da mecânica quântica para escrever o Hamiltoniano para o átomo de hidrogênio, após ter feito as devidas transformações de coordenadas. Se nós representarmos a derivada de uma função em relação ao tempo por um ponto em cima da função, então a velocidade da partícula 1 pode ser definida como:

$$\mathbf{v}_1 = \frac{d\mathbf{r}_1}{dt} = \dot{\mathbf{r}}_1 \quad (28)$$

Para aplicarmos a equação de Schrödinger ao átomo de hidrogênio nós precisamos antes de mais nada escrever o hamiltoniano para ele, isto é, nós precisamos conhecer a energia cinética do hidrogênio e a função que representa o potencial de interação entre o elétron e o próton, isto é, a função V.

A energia cinética T do átomo de hidrogênio, é a soma das energias cinéticas das duas partículas, isto é:

$$T = \frac{1}{2} m_1 |\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \frac{1}{2} m_2 |\dot{\mathbf{r}}_2|^2 \quad (29)$$

Derivando as equações (26) e (27) em relação ao tempo e substituindo estas derivadas em (29), teremos:

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \cdot \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) + \frac{1}{2} m_2 \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \cdot \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \quad (30)$$

Lembrando a definição de um produto escalar de dois vetores, então $\dot{\mathbf{R}} \cdot \dot{\mathbf{R}} = |\dot{\mathbf{R}}|^2$ e $\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} = |\dot{\mathbf{r}}|^2$; usando estas definições, a equação (30) pode ser reescrita como

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) |\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} |\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (31)$$

Sendo M a massa total do sistema, isto é,

$$M = m_1 + m_2 \quad (32)$$

então, podemos definir a massa reduzida μ do sistema de duas partículas como

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (33)$$

Usando (32) e (33) nós podemos reescrever (31) como

$$T = \frac{1}{2} M |\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (34)$$

O primeiro termo em (34) é a energia cinética devido ao movimento de translação de todo o sistema de massa M , isto é, do átomo de hidrogênio. O segundo termo representa a energia cinética correspondente ao movimento interno das duas partículas (elétron e próton), que formam o hidrogênio.

Note que

$$|\dot{\mathbf{r}}| = \left| \frac{d}{dt} \mathbf{r} \right| \neq \frac{d}{dt} |\mathbf{r}| \quad (35)$$

No início das nossas discussões nós tínhamos definido seis coordenadas $x_1, x_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ e conseqüentemente podíamos definir seis momentos lineares correspondentes:

$$p_{x_1} = m_1 \dot{x}_1, \dots, p_{z_2} = m_2 \dot{z}_2, \text{ etc.}$$

Da mesma forma, agora nós podemos comparar (29) com (34) e utilizar as seis novas coordenadas x, y, z, X, Y, Z para definir seis novos momentos, isto é

$$\begin{aligned} p_x &= \mu \dot{x} & p_y &= \mu \dot{y} & p_z &= \mu \dot{z} \\ p_X &= M \dot{X} & p_Y &= M \dot{Y} & p_Z &= M \dot{Z} \end{aligned}$$

Sendo assim, é possível então definirmos os dois novos vetores momento como

$$\mathbf{p}_M = \hat{i} M \dot{X} + \hat{j} M \dot{Y} + \hat{k} M \dot{Z} \quad (36)$$

$$\mathbf{p}_\mu = \hat{i} \mu \dot{x} + \hat{j} \mu \dot{y} + \hat{k} \mu \dot{z} \quad (37)$$

Substituindo (36) e (37) em (34) nós obtemos

$$T = \frac{|\mathbf{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu} \quad (38)$$

Uma vez conhecida a expressão para a energia cinética do hidrogênio, nós estamos então em condições de escrever uma expressão clássica para o Hamiltoniano (energia cinética + potencial) deste átomo. Como o potencial de interação V , entre o elétron e o próton, é puramente coulômbico, teremos que:

$$V = - \frac{Ze^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (39)$$

onde Z é o número atômico do átomo, $-e^2$ é o produto das cargas e $(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ é a distância entre o elétron e o próton, neste novo sistema de coordenadas, onde o próton encontra-se na origem. Logo, conhecendo T e V nós podemos fazer uso de (38) e (39) para escrever H , o Hamiltoniano do sistema:

$$\begin{aligned} H &= \frac{|\mathbf{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu} + V \\ &= \frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) + \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V \end{aligned} \quad (40)$$

Usando os Postulados da mecânica quântica, nós podemos substituir os componentes dos momentos pelos seus respectivos operadores e obter a seguinte equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio:

$$\left\{ - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cg}^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) = E_T \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) \quad (41)$$

$$\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right); \quad \nabla_{cg}^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right)$$

Isto é possível, uma vez que o sistema é conservativo, pois o potencial não depende do tempo. Nestas equações E_T é a energia total do átomo, isto é, energia cinética mais energia potencial e os símbolos x e X são usados simplesmente para representarem o conjunto de coordenadas x, y, z e X, Y, Z , respectivamente. Se agora assumirmos que a função Ψ pode ser definida como

$$\Psi(x, X, t) = \psi(x) \phi(X) \tau(t) \quad (42)$$

e se substituirmos (42) em (41) iremos obter

$$\phi(X) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x) \right\} \psi(x) + \psi(x) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cg}^2 \right\} \phi(X) = E_T \psi(x) \phi(X) \quad (43)$$

Dividindo ambos os lados da equação pelo produto $\psi\phi$, teremos

$$\frac{1}{\psi(x)} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x) \right\} \psi(x) - \frac{1}{\phi} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cg}^2 \phi = E_T \quad (44)$$

Note porém que (44) é uma equação diferencial composta pela soma de duas outras independentes entre si. Assim, podemos supor que

$$E_T = E + E_{cg} \quad (45)$$

Considerando que a energia total E_T é constante, então é possível separarmos a equação diferencial (44) em duas outras:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cg}^2 \phi(X) = E_{cg} \phi(X) \quad (46)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x) \right\} \psi(x) = E \psi(x) \quad (47)$$

A equação diferencial (46) é a equação de Schrödinger para uma partícula de massa $M = m_1 + m_2$, que se desloca no espaço, livre da ação de um campo de potencial (isto é $V_{cg} = 0$) ou, o que é equivalente, sob a ação de um campo de potencial constante que no caso é nulo: ela é a equação de Schrödinger para uma "partícula livre" e de massa M . Toda sua energia E_{cg} aparece sob a forma de energia cinética. A segunda equação diferencial, isto é, eq. (47), é a equação de Schrödinger para o elétron do átomo de hidrogênio. Este elétron teve sua massa corrigida de m_1 para $\mu = (m_1 m_2)/M$.

A energia potencial $V(x)$ é dada simplesmente pela interação coulômbica do elétron com o próton do núcleo, isto é

$$V(x) = -\frac{Ze^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = -\frac{Ze^2}{r} \quad (48)$$

onde r é a distância entre o elétron e o próton e Z é número de cargas do núcleo, número atômico (no caso do hidrogênio $Z = 1$).

Neste caso, o campo de potencial dado por $V(x)$ é isotrópico e varia simplesmente com o inverso da distância entre o elétron e o núcleo; este é um caso típico de problema de uma partícula sob a ação de um campo central.

No momento nós não estamos interessados no movimento de uma partícula livre no espaço mas sim, na equação que descreve o comportamento do elétron no átomo. Por conseguinte, deixaremos a eq. (46) para ser discutida em outra ocasião e iremos concentrar a nossa atenção na eq. (47); assim, a equação que representa o elétron no átomo de hidrogênio pode ser escrita como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x) \right\} \psi(x) = E \psi(x) \quad (49)$$

ou mais explicitamente

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (50)$$

A equação (50) é comumente conhecida como a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio (quando $Z = 1$), onde E é a energia eletrônica total do elétron do átomo de hidrogênio. Resolver a equação de Schrödinger significa achar uma fórmula analítica ou numérica para a função de onda. Em geral, a resolução da equação de Schrödinger é bastante difícil.

Na realidade, somente para poucos casos é que conhecemos soluções analíticas exatas para esta equação. No que diz respeito, a átomos, até o presente momento só conhecemos soluções exatas para sistemas com um único elétron como é o caso do átomo de hidrogênio; entre as moléculas, um exemplo é o íon H_2^+ para o qual as soluções exatas são conhecidas.

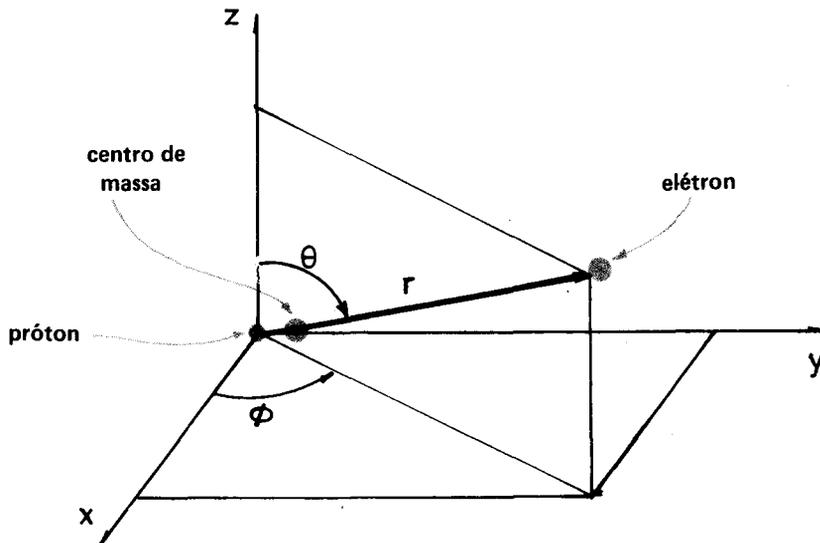
Em outras palavras, somente conhecemos soluções analíticas exatas para sistemas atômicos e moleculares que possuem um único elétron.

A esta altura só nos resta resolver a equação de Schrödinger para o hidrogênio, isto é, achar a função de onda $\Psi(x)$ para o hidrogênio. Como o átomo de hidrogênio tem simetria esférica então será conveniente trabalharmos com coordenadas Polares Esféricas ao invés de Coordenadas Cartesianas.

Utilizando as relações abaixo

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen}\theta \cos\phi \\ y &= r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \\ z &= r \cos\theta \\ r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \end{aligned} \quad (51)$$

Fig. 2. Coordenadas internas para o elétron do átomo de hidrogênio. Neste sistema o próton encontra-se na origem. A massa do próton é cerca de 1800 vezes maior do que a do elétron e por esta razão o centro de massa do sistema está muito próximo do próton.



podemos mostrar que o operador Laplaciano ∇^2 neste novo sistema de coordenadas será

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (52)$$

Representando o conjunto de coordenadas r, θ, ϕ por r , nós podemos reescrever a equação de Schrödinger para o hidrogênio como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \Psi(r) + V(r) \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (53)$$

De agora em diante o nosso objetivo será achar a função $\Psi(r)$ que satisfaz a equação diferencial (53). Para tal, nós supomos que $\Psi(r)$ pode ser representada por um produto de três funções, isto é

$$\Psi(r) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (54)$$

Com isto nós estamos supondo que a função R só depende de r , e que as funções Θ e Φ só dependem de θ e ϕ , respectivamente. Substituindo (54) em (53), teremos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{\Phi R}{r^2 \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta + \frac{R\Theta}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi \right\} + V(r) R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi \quad (55)$$

Dividindo toda a equação (55) pelo produto $R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ e rearranjado, teremos que

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2 R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{1}{\Theta r^2 \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta + \frac{\Phi''}{\Phi r^2 \operatorname{sen}^2\theta} \right\} + V(r) = E \quad (56)$$

Ora, como esta equação diferencial (56), na realidade é composta por três outras, isto é, uma que só depende de r , outra em θ , e outra em ϕ , então é conveniente desmembrá-la em três outras equações; para tal, basta multiplicarmos tudo por $r^2 \operatorname{sen}^2\theta$ e rearranjarmos os termos obtidos. Fazendo isto, obtemos:

$$\left\{ -\frac{\operatorname{sen}^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R - \frac{\operatorname{sen}\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta \right\} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V - E) r^2 \operatorname{sen}^2\theta = \frac{\Phi''}{\Phi} \quad (57)$$

Na eq. (57), r , θ e ϕ são variáveis independentes; porém, como o lado esquerdo desta equação depende de r e θ , e é igual a uma equação que só depende de ϕ , então é óbvio que esta igualdade só poderá ser satisfeita quando ambos os lados forem iguais a uma constante que por conveniência chamaremos de $-m^2$. Matematicamente esta constante é chamada de constante de separação. Sendo assim, teremos que

$$-\frac{\text{sen}^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V - E) r^2 \text{sen}^2\theta - \frac{\text{sen}\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta = \frac{\Phi''}{\Phi} = -m^2 \quad (58)$$

Lembrando que o potencial só depende de r , nós podemos então separar a equação (58) em duas outras, isto é

$$-\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) - \left\{ \frac{1}{\text{sen}\theta \Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right\} = 0 \quad (59)$$

e

$$\Phi'' = -m^2 \Phi \quad (60)$$

Entretanto reescrevendo a equação (59) e procedendo de forma análoga nós iremos obter

$$-\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (V - E) = \frac{1}{\Theta \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} = -b \quad (61)$$

Sendo que neste caso a constante de separação é $-b$.

Usando (60) e (61) nós podemos dizer que todo o nosso problema de encontrar a solução da equação de Schrödinger resume-se na procura das funções R , Θ e Φ que satisfazem as equações

$$\Phi'' = -m^2 \Phi \quad (62)$$

$$\left\{ \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \left(b - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right) \right\} \Theta = 0 \quad (63)$$

$$\left\{ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V(r) - \frac{b}{r^2} \frac{\hbar^2}{2\mu}) \right\} R = 0 \quad (64)$$

Uma vez resolvidas estas equações nós teremos encontrado Ψ que nada mais é do que o produto $R \Theta \Phi$ e teremos, então, a função de onda que descreve o comportamento do elétron no átomo de H. Veremos também que como consequência, nós iremos encontrar três constantes que serão os números quânticos.

5. O NÚMERO QUÂNTICO MAGNÉTICO, m_l .

A equação que contém a dependência da função de onda em ϕ , pode ser resolvida facilmente pois, Φ tem que ser tal que, derivada duas vezes dê ela própria multiplicada por m^2 . Por inspeção da equação (62), vemos que de uma forma geral, Φ pode ser definida como

$$\Phi(\phi) = N e^{\pm im\phi} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (65)$$

onde N é uma constante qualquer. A função (65) é uma solução aceitável, uma vez que substituída em (62) obtem-se:

$$\Phi'' = \frac{d^2}{d\phi^2} (e^{\pm im\phi}) = \frac{d}{d\phi} (\pm im e^{\pm im\phi}) = -m^2 e^{\pm im\phi} = -m^2 \Phi$$

A solução mais geral de (62) seria dada pela combinação linear das soluções particulares, isto é, $\Phi = a e^{im\phi} + b e^{-im\phi}$. Porém, tomaremos como solução a exponencial com sinal positivo, ou seja

$$\Phi = e^{im\phi} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (66)$$

Que é Φ ? É a parte da função de onda do átomo de hidrogênio que contém toda a dependência angular em ϕ . A função Φ deve ser normalizada à unidade (Postulado IV). Para que esta condição seja satisfeita, basta escolhermos a constante de normalização N , tal que $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$.

Este valor de N pode ser calculado facilmente, pois

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \Phi \rangle &= N^2 \int_0^{2\pi} (e^{im\phi})^* e^{im\phi} d\phi \\
 &= N^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi \\
 &= N^2 \int_0^{2\pi} d\phi = N^2 2\pi = 1 \\
 \therefore N &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{67}$$

Logo, usando (66) e (67) nós podemos definir a função Φ normalizada, como

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \tag{68}$$

Além do mais, o Postulado III nos diz que Φ precisa ser unívoca, o que implica que

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \tag{69}$$

ou

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im(\phi+2\pi)}$$

isto é

$$e^{i2\pi m} = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1 \tag{70}$$

Note que a parte imaginária da equação (70) deve ser nula ao mesmo tempo que a parte real é igual à unidade. Para que esta equação seja satisfeita, isto é, para que $\sin(2\pi m) = 0$ e ao mesmo tempo $\cos 2\pi m = 1$, é necessário que m seja igual a 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , etc. Ou seja, a função dada por (68) só será uma solução da equação (62) quando a constante m for igual a um destes valores discretos. Isto equivale a dizer que a dependência em ϕ , da função de onda total, é quantizada. A constante m é um "número quântico" denominado "número quântico magnético". Como já conhecemos Φ , podemos dizer que $\Psi(\mathbf{r})$ já pode ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} R(r) \Theta(\theta) \quad \begin{array}{l} m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{array} \tag{71}$$

O significado do número quântico magnético e suas implicações serão discutidas mais adiante e em outras ocasiões. A seguir nós mostraremos como resolver a equação diferencial em θ ; isto nos levará naturalmente ao conceito de um novo número quântico, conhecido como "número quântico azimutal".

6. O NÚMERO QUÂNTICO AZIMUTAL, ℓ

A dependência em θ da função de onda Ψ é dada pela função Θ que satisfaz à equação

$$\left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \left(b - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \right\} \Theta = 0 \tag{72}$$

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

Antes de resolvermos (72), convém reescrevê-la e efetuar uma mudança conveniente de variável. Note que

$$\frac{d}{d\theta} (\operatorname{sen} \theta \frac{d}{d\theta}) \Theta = \operatorname{sen} \theta \Theta'' + \cos \theta \Theta' \quad (73)$$

Logo, substituindo (73) em (72) a equação diferencial para Θ pode ser reescrita como

$$\Theta'' + \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta} \Theta' + (b - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta}) \Theta = 0 \quad (74)$$

Agora, se fizermos uma pequena e conveniente mudança de variável, isto é, definindo

$$x = \cos \theta \quad (75)$$

então, teremos que

$$\frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) = \frac{d}{dx} \Theta(\cos^{-1} x) \frac{dx}{d\theta}$$

ou simplesmente

$$\Theta'(\theta) = -\operatorname{sen} \theta \Theta'(x) = -(1-x^2)^{1/2} \Theta'(x) \quad (76)$$

Procedendo de forma análoga, a derivada segunda de Θ será

$$\begin{aligned} \Theta''(\theta) &= \operatorname{sen} \theta \Theta''(x) - \cos \theta \Theta'(x) \\ &= (1-x^2) \Theta''(x) - x \Theta'(x) \end{aligned} \quad (77)$$

Utilizando (75), (76) e (77) nós podemos reescrever (74), mas agora em função de x :

$$(1-x^2) \Theta''(x) - 2x \Theta'(x) + (b - \frac{m^2}{1-x^2}) \Theta(x) = 0 \quad (78)$$

ou, dividindo por $1-x^2$, teremos

$$\Theta'' - \frac{2x}{(1-x^2)} \Theta' + (\frac{b}{1-x^2} - \frac{m^2}{(1-x^2)^2}) \Theta = 0 \quad (79)$$

Se agora introduzirmos uma nova função $Z(x)$, tal que

$$\Theta(x) = (1-x^2)^{m/2} Z(x) \quad (80)$$

então, teremos que

$$\Theta'(x) = (1-x^2)^{m/2} \{ Z' - \frac{mx}{1-x^2} Z \} \quad (81)$$

e

$$\Theta''(x) = (1-x^2)^{m/2} \{ Z'' - \frac{2mx}{1-x^2} Z' - m(\frac{1-(m-1)x^2}{(1-x^2)^2}) Z \} \quad (82)$$

Substituindo (81) e (82) na equação (79), obtemos

$$(1-x^2) Z'' - 2(m+1)x Z' + \{ b - m(m+1) \} Z = 0 \quad (83)$$

Até o momento ainda não conseguimos achar a solução procurada; nós simplesmente definimos uma nova variável e uma nova função de tal forma a transformar a equação (72) na eq. (83). Porém, aqueles que estão familiarizados com as "equações diferenciais de Legendre", já podem notar que a equação (83) pode ser obtida se derivarmos m vezes a equação diferencial de

Legendre, definida como:

$$(1 - x^2) P_\ell''(x) - 2x P_\ell'(x) + \ell(\ell + 1) P_\ell(x) = 0; \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (84)$$

onde $P_\ell(x)$ representa o polinômio de Legendre de ordem ℓ , definido pela seguinte fórmula geral, conhecida como fórmula de Rodrigues para os polinômios de Legendre

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \quad (85)$$

Observe que derivando a equação (84) m vezes, obteremos

$$(1 - x^2) P_\ell^{(m+2)} - 2(m+1)x P_\ell^{(m+1)} + \{\ell(\ell + 1) - m(m + 1)\} P_\ell^{(m)} = 0 \quad (86)$$

onde $P_\ell^{(m+2)}$, $P_\ell^{(m+1)}$ etc., representam o polinômio de Legendre de ordem ℓ derivado $m+2$ vezes, $m+1$ vezes, etc. Se definirmos uma nova função $y(x)$ como

$$y(x) = P_\ell^{(m)} \quad (87)$$

e substituirmos (87) em (86), teremos

$$(1 - x^2) y'' - 2(m+1)xy' + \{\ell(\ell + 1) - m(m + 1)\} y = 0 \quad (88)$$

Comparando esta equação diferencial (88) com a do nosso problema, isto é,

$$(1 - x^2) Z'' - 2(m+1)xZ' + \{b - m(m + 1)\} Z = 0 \quad (89)$$

vemos que estas duas equações são idênticas, isto é: $Z(x) = y(x)$ é uma solução para a equação (89) desde que a constante b , que aparece em (89), seja definida como

$$b = \ell(\ell + 1) \quad (90)$$

Desta forma, fazendo uso de (89), (88) e (87) nós podemos dizer que

$$Z(x) = y(x) = P_\ell^{(m)} \quad (91)$$

Mas, com o auxílio de (91) e fazendo uso da definição de $\Theta(x)$, dada por (80), nós podemos concluir que a função Θ pode ser definida como:

$$\Theta(x) = (1 - x^2)^{m/2} P_\ell^{(m)}(x) \quad (91)$$

$$= (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x) = P_\ell^m(x) \quad (92)$$

Ou ainda, utilizando sub-índices em $\Theta(x)$ para indicar a dependência de Θ com ℓ e m , teremos

$$\Theta_{\ell,m}(x) = (1 - x^2)^{m/2} P_\ell^{(m)}(x)$$

Por outro lado, como $x = \cos\theta$, então

$$\Theta_{\ell,m}(\cos\theta) = \sin^m\theta P_\ell^{(m)}(\cos\theta) \quad (93)$$

A função $P_\ell^{(m)}$ é conhecida como a função de Helmholtz; a função $P_\ell^m(x)$, que aparece em (92) é conhecida como polinômio Associado de Legendre de ordem m .

Que é $\Theta_{\ell,m}(x)$? Quando começamos a resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, havíamos definido $\Psi(r, \theta, \phi) = R \Theta \Phi$ como sendo a função de onda do hidrogênio. Logo, a função Θ que aparece nesta definição, é justamente a parte da função de onda do hidrogênio que descreve a dependência de Ψ com o ângulo θ . Note que para $|m| > \ell$ teremos que $\Theta_{\ell,m} = 0$, uma vez que P_ℓ é um polinômio de ordem ℓ ; obviamente, se derivarmos m vezes um polinômio de ordem ℓ , e se $|m| > \ell$ então a derivada de ordem m ser nula; isto é, no nosso caso

$$m > \ell \Rightarrow \frac{d^m}{dx^m} P_\ell = 0 \quad \Rightarrow \quad \Theta_{\ell,m} = 0$$

Assim, nós verificamos que os valores do módulo de m estarão restritos ao intervalo $0 \leq |m| \leq \ell$. Na realidade, quando achamos ϕ nós vimos que o número quântico m deveria ser nulo ou $\pm 1, \pm 2, \text{etc.}$; porém, como o valor máximo de m depende de ℓ , isto é $|m| \leq \ell$, então, ao invés de m , é conveniente escrevermos $m\ell$, onde o subíndice ℓ representa esta dependência de m com ℓ .

A função $\Theta_{\ell, m\ell}$ deve ser normalizada, isto é $\langle \Theta_{\ell, m\ell} | \Theta_{\ell, m\ell} \rangle = 1$; sendo assim, teremos que

$$\begin{aligned} \langle \Theta | \Theta \rangle &= N^2 \int_0^\pi P_\ell^{m\ell}(\cos\theta) P_\ell^{m\ell}(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta = 1 \\ &= N^2 \int_{-1}^{+1} P_\ell^{m\ell}(x) P_\ell^{m\ell}(x) \, dx = \frac{N^2 (\ell + m)!}{(\ell - m)!} \frac{2}{2\ell + 1} = 1 \\ \therefore N &= \left\{ \frac{(2\ell + 1) (\ell - m)!}{2(\ell + m)!} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (94)$$

a constante de normalização N só é definida para $|m| \leq \ell$, uma vez que não se define o fatorial de um número negativo. Finalmente concluímos que a função $\Theta_{\ell, m\ell}(\cos\theta)$ normalizada, será

$$\Theta_{\ell, m\ell}(\cos\theta) = \left\{ \frac{(2\ell + 1) (\ell - m)!}{2(\ell + m)!} \right\}^{1/2} P_\ell^{m\ell}(\cos\theta) \quad (95)$$

Fazendo uso de (71) e (95), a função de onda do hidrogênio pode ser escrita como

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \left\{ \frac{(2\ell + 1) (\ell - m)!}{4\pi(\ell + m)!} \right\}^{1/2} R_\ell(r) P_\ell^{m\ell}(\cos\theta) e^{im\ell\phi} \quad (96)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

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

A dependência da função de onda em θ é também quantizada, uma vez que ela só é definida para certos valores inteiros de ℓ ; ℓ é conhecido como "número quântico azimutal". Resta-nos agora resolvermos a equação (64) e encontrarmos uma expressão analítica para a função radial $R(r)$.

7. O NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL, n

A função $R(r)$ é a solução da equação diferencial (64) e nos dá a dependência radial da função de onda do átomo de hidrogênio. Se nesta equação substituirmos a constante b pelo seu valor, então (64) pode ser reescrita como

$$\left\{ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 (E - V(r) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \frac{\hbar^2}{2\mu}) \right\} R_\ell(r) = 0 \quad (97)$$

ou então,

$$\left\{ R_\ell'' + \frac{2}{r} R_\ell' \right\} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ E - V(r) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \frac{\hbar^2}{2\mu} \right\} R_\ell = 0 \quad (98)$$

Para resolvermos esta equação, convém efetuarmos algumas mudanças de variáveis, definindo

$$E = - \frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad r = \frac{na_0}{Z} \rho \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (99)$$

onde n é uma constante qualquer, a ser determinada. Utilizando (99) nós podemos reescrever (98) como:

$$R_{\ell}''(\rho) + \frac{2}{\rho} R_{\ell}'(\rho) + \left(\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) R_{\ell}(\rho) = 0 \quad (100)$$

Para resolvermos a equação diferencial (100) nós utilizaremos um método diferente daqueles empregados para as equações em θ e ϕ . Neste caso nós iniciaremos o nosso estudo fazendo uma análise do comportamento assintótico (para valores grandes de ρ) da equação radial; assim, no limite de $\rho \rightarrow \infty$, a equação diferencial (100) reduz-se a

$$R_{\ell}''(\rho) = \frac{1}{4} R_{\ell}(\rho) \quad (101)$$

cujas soluções são

$$R_{\ell}(\rho) = e^{\pm\rho/2} \quad (102)$$

Considerando que um átomo é finito, então a função $R_{\ell}(\rho)$ deve ser tal que

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} R_{\ell}(\rho) = 0$$

Obviamente, quando esta condição é imposta somente uma das soluções (102) irá satisfazê-la; isto é, a solução assintótica aceitável para (100), será

$$R_{\ell}(\rho) \simeq e^{-\rho/2} \quad (103)$$

Esta escolha prende-se também ao fato de que a função de onda $\Psi(r)$ precisa ser quadraticamente integrável; obviamente $R_{\ell} \simeq e^{\rho/2}$ é uma solução que não satisfaz a condição de contorno

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} R_{\ell}(\rho) = 0$$

A integral $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ deve ser interpretada como sendo a probabilidade de encontrarmos o átomo de hidrogênio contido no volume dado; "como (por definição) o átomo está contido neste dado volume, então, a probabilidade de o encontrarmos lá, é obviamente máxima, isto é, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, uma vez que por definição, o máximo valor da probabilidade é um". Como a função que satisfaz (100) comporta-se assintoticamente como $e^{-\rho/2}$, isto nos sugere que devemos procurar uma solução geral que seja finita, na forma de um polinômio multiplicando esta exponencial, isto é

$$R_{\ell}(\rho) = f(\rho) e^{-\rho/2} \quad (104)$$

onde $f(\rho)$ é justamente a função polinomial a ser encontrada. Substituindo (104) na equação (100), teremos

$$f_{\ell}''(\rho) + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) f_{\ell}'(\rho) + \left\{ \frac{(n-1)}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right\} f_{\ell}(\rho) = 0 \quad (105)$$

Considerando que $\{\rho^{k+p}\}_0^{\infty}$ é um conjunto completo, é possível então definirmos $f_{\ell}(\rho)$ como

$$f_{\ell}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \rho^{k+\ell} \quad (106)$$

A função $f(\rho)$ será definida precisamente, depois de acharmos um valor para o índice p e os valores dos coeficientes A_k . Para tal, nós começamos calculando $f_{\ell}'(\rho)$ e $f_{\ell}''(\rho)$, simplesmente achando as derivadas da eq. (106), isto é

$$f_{\ell}'(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+p) A_k \rho^{k+p-1} \quad (107)$$

$$f_{\ell}''(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+p)(k+p-1) A_k \rho^{k+p-2} \quad (108)$$

Usando (106), (107) e (108) na equação (105), e rearranjando os termos, nós iremos obter a seguinte série infinita

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{ [(k+p)(k+p-1) + 2(k+p) - \ell(\ell+1)] \rho^{k+p-2} + (n-k-p-1) \rho^{k+p-1} \} A_k = 0 \quad (109)$$

Para $k=0$, o primeiro termo de mais baixa potência de ρ em (109), será

$$\{ p(p-1) + 2p - \ell(\ell+1) \} A_0 \quad (110)$$

No entanto, como é necessário que tenhamos $A_0 \neq 0$ e que

$$\{ p(p-1) + 2p - \ell(\ell+1) \} A_0 = 0 \quad (111)$$

então, a condição (111) só será satisfeita se

$$p(p-1) + 2p - \ell(\ell+1) = 0 \quad (112)$$

$$\therefore p^2 + p - \ell(\ell+1) = 0 \quad (113)$$

Os valores do índice p que satisfazem (113), são

$$p = \ell \quad \text{ou} \quad p = -(\ell+1) \quad (114)$$

Porém, fazendo uso de (106), a condição $p = -(\ell+1)$ implica que

$$f_{\ell}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \rho^{k-(\ell+1)} \quad (115)$$

Esta solução não é fisicamente aceitável, (por que? $\lim_{\rho \rightarrow 0} f_{\ell}(\rho) = 0$? quando $p = -(\ell+1)$, $f_{\ell}(\rho)$ é quadraticamente integrável?). Resta-nos então a solução $p = \ell$, para a qual teremos

$$\begin{aligned} f_{\ell}(\rho) &= \sum_{k=0}^{\infty} A_k \rho^{k+\ell} \\ &= \rho^{\ell} \sum_{k=0}^{\infty} A_k \rho^k \end{aligned} \quad (116)$$

ou ainda, utilizando a eq. (104), teremos que

$$R_{\ell}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^{\ell} \sum_{k=0}^{\infty} A_k \rho^k \quad (117)$$

Sabendo que $p = \ell$, nós podemos usar este valor na eq. (109) e obter uma série infinita de potências de ρ . Para que a soma de todos os termos desta série seja nula, é necessário que cada coeficiente de uma dada potência de ρ , seja nulo. Assim sendo, para os dois primeiros coeficientes de menor potência de ρ nós teremos:

$$(n - \ell - 1) A_0 + 2(\ell + 1) A_1 = 0 \quad (118)$$

$$(n - \ell - 2) A_1 + (4(\ell + 1) + 2) A_2 = 0 \quad (119)$$

Procedendo de forma análoga para os outros coeficientes, observaremos que todos eles obedecem à seguinte equação geral:

$$(n - \ell - k - 1) A_k + \{ 2(k+1)(\ell+1) + k(k+1) \} A_{k+1} = 0 \quad (120)$$

Analisando (118) nós observamos que se for possível conhecer A_0 nós poderemos utilizar a fórmula de recorrência (120) e calcular A_1 ; com A_1 calcularemos A_2 etc., até conhecermos todos os coeficientes A_k da série, para um valor qualquer de k . Porém, como a solução dada pela equação (117) deve ser finita, então a série que nela aparece deve ser finita; analisando (120) nós vemos que isto é possível desde que tenhamos

$$\begin{aligned} n - \ell - k - 1 &= 0 \\ \therefore n &= k + \ell + 1 \end{aligned} \quad (121)$$

Impondo esta condição, o coeficiente do termo A_k será zero, e por conseguinte, o coeficiente A_{k+1} será necessariamente nulo, assim como todos os outros coeficientes de índice $\geq k + 1$, isto é, $A_{k+1} = A_{k+3} = \dots = 0$.

Como k e ℓ são números inteiros, então n será necessariamente um número inteiro. Desta forma, (117), só será uma solução da equação (97) para certos valores de k , ao qual dá-se o nome de número quântico radial, enquanto n é o número quântico total ou número quântico principal.

O número quântico principal n , não só define as possíveis funções radiais do átomo de hidrogênio, como também quantiza os valores permitidos da energia eletrônica. Isto pode ser visto através da equação (99) que define a energia eletrônica do hidrogênio, em função do número quântico principal. Fazendo uso de (99), nós então concluímos que a energia do elétron no átomo de hidrogênio, segundo a teoria de Schrödinger, é dada por

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2n^2 \hbar^2}$$

ou

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{a_0}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (122)$$

Sendo assim, nós observamos que a teoria de Schrödinger é equivalente à de Bohr^{1,3}, pelo menos com relação aos possíveis valores de E_n , para o átomo de hidrogênio.

Alem do mais, como k e ℓ podem ser 0, 1, 2, etc., então, analisando (121) nós vemos que n será necessariamente um número inteiro com valores $n = 1, 2, 3, \dots$. Porém, como $n = \ell + k + 1$, então para $n = 1$, teremos que $\ell = k = 0$; usando estes valores de ℓ e k em (117), é possível definirmos $R_{1,0}$ como

$$R_{1,0}(\rho) = e^{-\rho/2} A_0 \quad (123)$$

onde os índices 1 e 0 representam os valores de $n = 1$ e $\ell = 0$.

Para $n = 2$ podemos ter $\ell = 0$ e $k = 1$, ou $\ell = 1$ e $k = 0$. No primeiro caso teremos que

$$R_{2,0}(\rho) = e^{-\rho/2} A_0 + A_1 \rho \quad (124)$$

Utilizando a equação (118) para $n = 2$ e $\ell = 0$ poderemos calcular A_1 em função de A_0 , ou seja

$$A_1 = -\frac{1}{2} A_0 \quad (125)$$

Conseqüentemente, substituindo este valor de A_1 em (124), teremos

$$R_{2,0}(\rho) = e^{-\rho/2} A_0 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \quad (126)$$

Analogamente, para $n = 2$ e quando $\ell = 1$ e $k = 0$, nós teremos que

$$R_{2,1}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho A_0 \quad (127)$$

De uma maneira geral, procedendo de forma análoga nós podemos calcular $R_{n,\ell}(\rho)$ para qualquer valor de n e ℓ ; note porém, que em todos os casos, $R_{n,\ell}(\rho)$ depende de A_0 .

Se compararmos as diferentes funções $R_{n,\ell}$ nós veremos que (a não ser por uma constante multiplicativa envolvendo A_0) estas funções diferem muito pouco dos polinômios associados de Laguerre, $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$, que podem ser definidos pela seguinte fórmula geral de Rodrigues

$$L_m^p(\rho) = \frac{e^\rho \rho^{-p}}{m!} \frac{d^m}{d\rho^m} (e^{-\rho} \rho^{m+p}) \quad (128)$$

onde m e p são números inteiros e positivos quaisquer. Conseqüentemente, fazendo $m = n - \ell - 1$ e $p = 2\ell + 1$, nós podemos substituir a soma que aparece em (117) pela equação (128) e definir $R_{n,\ell}$ como

$$R_{n,\ell}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (129)$$

Desta forma, a constante A_0 que aparece nas funções $R_{1,0}$, $R_{2,0}$, etc., que definem $R_{n,\ell}$, pode ser calculada se nós normalizarmos as funções $R_{n,\ell}$ ou então utilizando a seguinte propriedade dos polinômios associados de Laguerre:

$$L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(0) = \frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!(2\ell+1)!} \quad (130)$$

Se nós quisermos calcular A_0 normalizando as funções $R_{n,\ell}$, então será necessário calcular a seguinte integral

$$\langle R_{n,\ell} | R_{n,\ell} \rangle = N^2 \int_0^\infty |R_{n,\ell}|^2 r^2 dr \quad (131)$$

Fazendo uso de (99) teremos que

$$r = \frac{na_0}{2Z} \rho$$

$$\therefore dr = \frac{1}{\alpha} d\rho \quad (132)$$

onde $\alpha = 2Z/na_0$. Fazendo uso de (99) e (132), para fazer a mudança de variáveis em (131), nós iremos obter

$$\begin{aligned} \langle R_{n,\ell} | R_{n,\ell} \rangle &= N^2 \int_0^\infty \rho^2 |R_{n,\ell}|^2 d\rho \\ &= \frac{N^2}{\alpha^3} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2\ell+2} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) d\rho \\ &= N^2 \frac{2n(n+\ell)!}{\alpha^3(n-\ell-1)!} = 1 \end{aligned} \quad (133)$$

$$\therefore N = \left\{ \frac{\alpha^3 (n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \right\}^{1/2} \quad (134)$$

onde N é a constante de normalização das funções $R_{n,\ell}$, e $\alpha = 2Z/na_0$. Na resolução da integral (133) nós fizemos uso da seguinte fórmula geral

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{p+1} L_m^p(x) L_m^p(x) dx = (2m+p+1) \frac{(m+p)!}{m!} \quad (135)$$

Conhecendo a constante de normalização N , nós podemos fazer uso de (129) e (134) para definir as funções $R_{n,\ell}$ normalizadas, como:

$$R_{n,\ell}(\rho) = \left\{ \frac{\alpha^3 (n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (136)$$

A equação (136) pode ser reescrita em termos de r ao invés de ρ , se fizermos uso de (99); sendo assim, temos

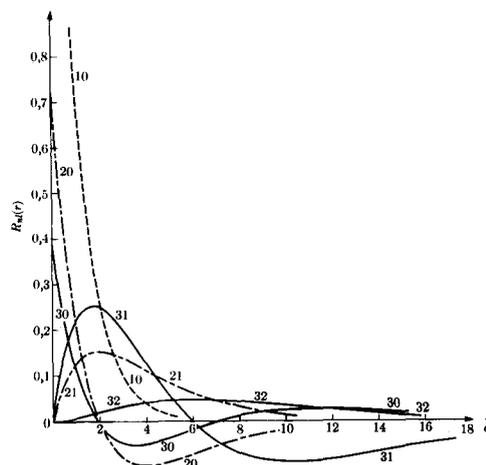
$$R_{n,\ell}(r) = \left\{ \frac{\alpha^3 (n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!} \right\}^{1/2} e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\alpha r) \quad (137)$$

$$\alpha = \frac{2Z}{na_0}$$

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

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Fig. 3. Funções de onda radiais $R_{n,\ell}(r)$ para o átomo de hidrogênio para $n = 1, 2, 3$. Cada curva é designada por dois algarismos que representam os valores de n e de ℓ . Note que para cada função existem $n - \ell - 1$ modos.



8. A FUNÇÃO DE ONDA DO HIDROGÊNIO, Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} : os Orbitais

Inicialmente nós havíamos definido Ψ como um produto das funções R , Θ e Φ . Sendo assim, fazendo uso de (68), (95) e (137), nós podemos definir a função de onda eletrônica do átomo de hidrogênio, como:

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = \left\{ \frac{\alpha^3 (n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!} \frac{(2\ell + 1)(\ell - |m_\ell|)!}{4\pi(\ell + |m_\ell|)!} \right\}^{1/2} e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^\ell \times L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\alpha r) P_\ell^{|m_\ell|}(\cos\theta) e^{im_\ell\phi} \quad (138)$$

$$\begin{aligned} 0 \leq r &\leq \infty & n &= 1, 2, 3, \dots \\ 0 \leq \theta &\leq \pi & \ell &= 0, 1, \dots, n-1 \\ 0 \leq \phi &\leq 2\pi & m_\ell &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

ou ainda

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell} = R_{n,\ell}(r) Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi) \quad (139)$$

onde as funções $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ são conhecidas como Harmônicos Esféricos, e definidas como

$$\begin{aligned} Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) e^{im_\ell\phi} \\ &= \left\{ \frac{(2\ell + 1)(\ell - |m_\ell|)!}{4\pi(\ell + |m_\ell|)!} \right\}^{1/2} P_\ell^{m_\ell}(\cos\theta) e^{im_\ell\phi} \end{aligned} \quad (140)$$

Como os conjuntos de funções $\{\Phi_{m_\ell}\}$, $\{\Theta_{\ell,m_\ell}\}$ e $\{R_{n,\ell}\}$ são ortogonais, então a função Ψ será também ortogonal. Resumindo estas propriedades, teremos:

$$\langle Y_\ell^{m_\ell} | Y_{\ell'}^{m_\ell'} \rangle = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m_\ell,m_\ell'} \quad (141)$$

$$\langle R_{n,\ell} | R_{n',\ell'} \rangle = \delta_{n,n'} \quad (142)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r) | \Psi_{n',\ell',m_\ell'}(r') \rangle &= \langle R_{n,\ell} Y_\ell^{m_\ell} | R_{n',\ell'} Y_{\ell'}^{m_\ell'} \rangle \\ &= \langle R_{n,\ell} | R_{n',\ell'} \rangle \langle Y_\ell^{m_\ell} | Y_{\ell'}^{m_\ell'} \rangle \\ &= \delta_{n,n'} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m_\ell,m_\ell'} \end{aligned} \quad (143)$$

Agora que conhecemos a solução da Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, já estamos em condições de definir e estudar uma série de propriedades relacionadas com o mesmo. As funções de onda para o hidrogênio (ou para átomos ou íons atômicos com um único elétron) são definidas através de (138) fórmula geral para Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} . Cada conjunto de n, ℓ, m_ℓ define uma função de onda, que por sua vez representa um dado estado eletrônico do átomo. Quando n é igual a um, nós dizemos que o elétron está na camada K. As camadas eletrônicas K, L, M, etc., correspondem respectivamente a $n = 1, 2, 3$, etc. As funções de onda de um único elétron são comumente chamadas de orbitais. Assim, não é correto referir-se a "orbitais de dois elétrons". Orbitais correspondentes a $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, etc., são conhecidos respectivamente, por orbitais s, p, d, f, g, h, etc., omitindo-se somente a letra j. Assim, a função de onda correspondente a $n = 2, \ell = 1, m_\ell = 0$ é representada por $\Psi_{2,1,0}$ ou simplesmente, função 2p.

A designação destas letras (s, p, d, f, g, etc.) prende-se à terminologia inglesa utilizada por espectroscopistas que distinguem linhas espectrais pelo seu aspecto, isto é, s \rightarrow sharp, p \rightarrow principal, d \rightarrow diffuse e f \rightarrow fine. As outras foram sugeridas como extensão da nomenclatura, mantendo a ordem alfabética.

Na Tabela 1 nós temos as fórmulas de algumas funções de onda eletrônicas para estados estacionários do hidrogênio.

Através da equação (138) que define Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} nós podemos notar que, com exceção dos casos em que $m_\ell = 0$, todas as funções hidrogênicas são complexas, isto é, possuem uma parte imaginária, não nula. Comumente, quando discutimos os problemas relacionados com estrutura atômica, molecular e ligações químicas, utilizamos funções hidrogênicas reais obtidas

$$\Psi_{100} = \Psi_{1s} = \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$$

$$\Psi_{200} = \Psi_{2s} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$$

$$\Psi_{21\pm 1} = \Psi_{2p\pm 1} = \frac{1}{8}(\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\Psi_{210} = \Psi_{2p_0} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta$$

$$\Psi_{300} = \Psi_{3s} = \frac{1}{81}(3\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$$

$$\Psi_{31\pm 1} = \Psi_{3p\pm 1} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\Psi_{310} = \Psi_{3p_0} = \frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma) e^{-\sigma/3} \cos\theta$$

$$\Psi_{32\pm 1} = \Psi_{3d\pm 1} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\Psi_{32\pm 2} = \Psi_{3d\pm 2} = \frac{1}{162}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

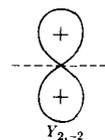
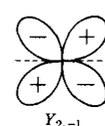
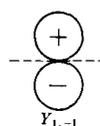
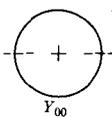
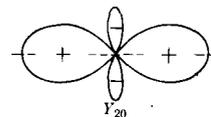
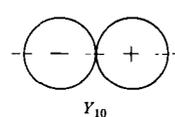
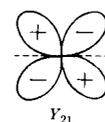
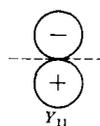
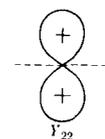


Tabela 1. Funções de onda para o hidrogênio. Nestas equações $\sigma = n\rho/2 = Zr/a_0$. Os sinais superiores e inferiores nos índices de Ψ devem corresponder respectivamente aos sinais superiores ou inferiores da parte exponencial das fórmulas. Neste caso, todos os índices + de Ψ correspondem a $\exp(i\phi)$ e os negativos correspondem a $\exp(-i\phi)$.

Fig. 4. Gráficos polares dos Harmônios Esféricos para $\ell = 0, 1, 2$ para todos os valores do índice m e para $\phi = 0$. A linha tracejada indica o eixo z .

pela combinação linear destas funções complexas. Assim, para $n = 2$ e $\ell = 1$ podemos definir as funções reais Ψ_{2p_x} , Ψ_{2p_y} e Ψ_{2p_z} como

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_{-1}} + \Psi_{2p_{+1}}) = \sqrt{2} \operatorname{Re} \{ \Psi_{2p_{\pm 1}} \} \\ &= 1/8 (2/\pi)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \cos\phi \end{aligned} \quad (144)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{2p_{+1}} - \Psi_{2p_{-1}}) = \sqrt{2} \operatorname{Im} \{ \Psi_{2p_{\pm 1}} \} \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \sin\phi \end{aligned} \quad (145)$$

$$\Psi_{2p_0} = \Psi_{2p_z} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta \quad (146)$$

O fator de $1/\sqrt{2}$ que aparece nas definições de Ψ_{2p_x} e Ψ_{2p_y} é simplesmente uma constante de normalização que poderia ser calculada facilmente, caso nós não a tivéssemos definido de antemão. Para tal, bastaria escrevermos Ψ_{2p_x} como

$$\Psi_{2p_x} = N(\Psi_{2p_{-1}} + \Psi_{2p_{+1}})$$

e calcular o produto escalar impondo a condição de que $\langle \Psi_{2p_x} | \Psi_{2p_x} \rangle = 1$. Assim, lembrando que as funções $\Psi_{n,\ell,m}$ são ortonormalizadas, isto é

$$\langle \Psi_{n,\ell,m} | \Psi_{n',\ell',m'} \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \quad (147)$$

teremos que

$$\langle \Psi_{2p_x} | \Psi_{2p_x} \rangle = N^2 \langle (\Psi_{2p_{-1}} + \Psi_{2p_{+1}}) | (\Psi_{2p_{-1}} + \Psi_{2p_{+1}}) \rangle \quad (148)$$

$$= N^2 \{ \langle \Psi_{2p_{-1}} | \Psi_{2p_{-1}} \rangle + \langle \Psi_{2p_{+1}} | \Psi_{2p_{+1}} \rangle + \langle \Psi_{2p_{-1}} | \Psi_{2p_{+1}} \rangle + \langle \Psi_{2p_{+1}} | \Psi_{2p_{-1}} \rangle \}$$

$$= N^2 (1 + 0 + 0 + 1) = 2N^2 = 1$$

$$\therefore N = 1/\sqrt{2} \quad (149)$$

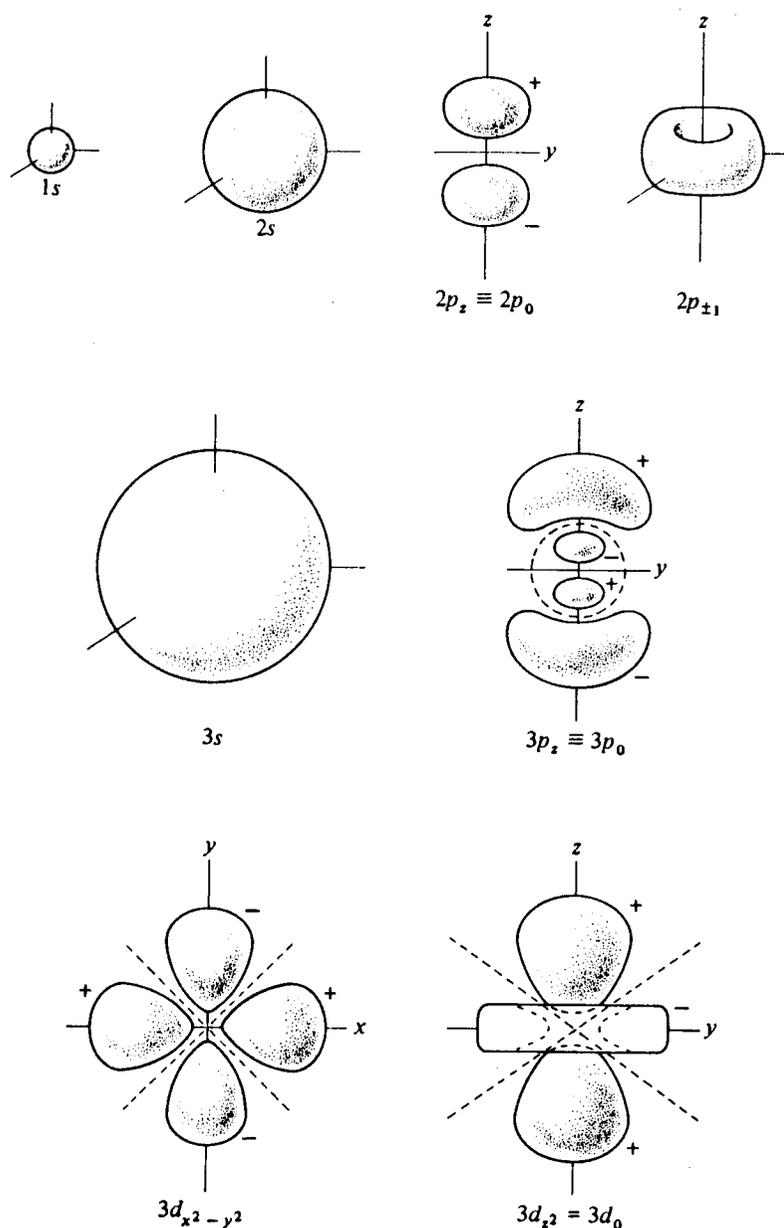


Fig. 5. Formato de alguns orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. O orbital $2s$ tem um modo esférico que não aparece na figura; o orbital $3s$ tem dois destes modos. O orbital $3p_z$ tem um modo esférico (indicado pela linha tracejada) e um plano modal (o plano xy). O orbital $3d_{z^2}$ tem dois cones modais e o $3d_{x^2-y^2}$ tem dois planos modais. Na figura nós indicamos os sinais relativos de cada função de onda.

Existe uma razão muito simples para a designação destas funções como $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Lembrando que podemos reescrever as funções Ψ_{2p_x} , Ψ_{2p_y} e Ψ_{2p_z} como

$$\begin{aligned}\Psi_{2p_x} &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \cos\phi \\ &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \sin\theta \cos\phi \\ &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} x\end{aligned}\tag{150}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{2p_y} &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \sin\theta \sin\phi \\ &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} y\end{aligned}\tag{151}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{2p_z} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \cos\theta \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} z\end{aligned}\tag{152}$$

Note que x , y e z aparecem respectivamente nas definições de $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ dando origem a esta notação. As fórmulas para algumas destas funções reais, desde $1s$ até $3d_{xy}$, são dadas na Tabela 2, na qual explicitamos ao lado de cada uma a sua dependência com as coordenadas cartesianas a fim de tornar mais claro o simbolismo empregado.

9. FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL, $D(r)$.

O átomo de hidrogênio ocupa um certo volume no espaço; obviamente o elétron acha-se completamente contido neste volume, e como consequência disto, a probabilidade, ou melhor, a probabilidade total de encontrarmos este elétron neste dado volume é máxima, isto é, se calcularmos esta probabilidade ela deverá ser igual à unidade.

Vimos que, sendo $\Psi_{n,\ell,m}$, a função de onda que representa o comportamento do elétron do átomo de hidrogênio, então a probabilidade total de encontrarmos o elétron do hidrogênio (na região do espaço que o átomo existe) é definida como:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{n,\ell,m} | \Psi_{n,\ell,m} \rangle &= \int \Psi_{n,\ell,m}^* \Psi_{n,\ell,m} \, dr \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty |Y_\ell^{m,\ell}(\theta, \phi)|^2 \{R_{n,\ell}(r)\}^2 r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi \\ &= \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^{m,\ell}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta \, d\theta d\phi \right) \left(\int_0^\infty \{R_{n,\ell}(r)\}^2 r^2 \, dr \right) \\ &= \langle Y_\ell^{m,\ell} | Y_\ell^{m,\ell} \rangle \langle R_{n,\ell} | R_{n,\ell} \rangle \\ &= 1\end{aligned}\tag{153}$$

Na integral (153), dr representa o elemento de volume em coordenadas polares esféricas, isto é, $dr = r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi$. Muitas vezes nós representamos o elemento de volume por dv ao invés de dr . Se, ao invés da probabilidade total nós quisermos calcular a probabilidade de encontrar o elétron em uma dada região do espaço compreendida entre r e $r + dr$, θ e $\theta + d\theta$, e ϕ e $\phi + d\phi$, basta calcularmos

$$\Psi^* \Psi dr = \{R_{n,\ell}(r)\}^2 |Y_\ell^{m,\ell}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi\tag{154}$$

Esta fórmula é exatamente equivalente ao integrando da equação (153), e corresponde à probabilidade de encontrarmos o elétron no elemento de volume $dr = r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi$.

$$\begin{aligned} \Psi_{1s} &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} & \Psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3d_{+2}} + \Psi_{3d_{-2}}) \\ \Psi_{2s} &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} & &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta \cos \phi & r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi &= r^2 \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \\ & & r \sin \theta \cos \phi = x & &= (r \sin \theta \cos \phi)^2 - (r \sin \theta \sin \phi)^2 \\ \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta \sin \phi & & &= x^2 - y^2 \\ & & r \sin \theta \sin \phi = y & \Psi_{3d_{yz}} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Psi_{3d_{+1}} - \Psi_{3d_{-1}}) \\ \Psi_{2p_z} &= \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a_0} r \cos \theta & r \cos \theta = z & &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\ \Psi_{3s} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{3\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0} & & & r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi = (r \sin \theta \sin \phi) (r \cos \theta) \\ & & & & &= y z \\ \Psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} r \sin \theta \cos \phi & \Psi_{3d_{xz}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3d_{+1}} + \Psi_{3d_{-1}}) \\ \Psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} r \sin \theta \sin \phi & & &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\ & & & & r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \phi = (r \sin \theta \cos \phi) (r \cos \theta) \\ \Psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} r \cos \theta & & & &= x z \\ \Psi_{3d_{xy}} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Psi_{3d_{+2}} - \Psi_{3d_{-2}}) & \Psi_{3d_{z^2}} &= \Psi_{3d_0} = \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a_0} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \\ & & & & &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a_0} r^2 \sin^2 \theta \sin 2\phi & & & 3r^2 \cos^2 \theta - r = 3z^2 - r^2 \end{aligned}$$

Tabela 2. Funções Reais para o elétron do átomo de hidrogênio.

Por outro lado, a probabilidade de encontrarmos um elétron numa região esférica tendo o núcleo como centro das coordenadas r e de raio externo $r + dr$, e independente de θ e ϕ , é dada por

$$\{R_{n,\ell}(r)\}^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = \{R_{n,\ell}(r)\}^2 r^2 dr \langle Y_\ell^m | Y_\ell^m \rangle = \{R_{n,\ell}(r)\}^2 r^2 dr \quad (155)$$

À função $\{R_{n,\ell}(r)\}^2 r^2$, dá-se o nome de Função de Distribuição Radial, $D(r)$; $R_{n,\ell}^2(r) r^2$ nos dá a probabilidade de encontrar o elétron à uma distância r do núcleo.

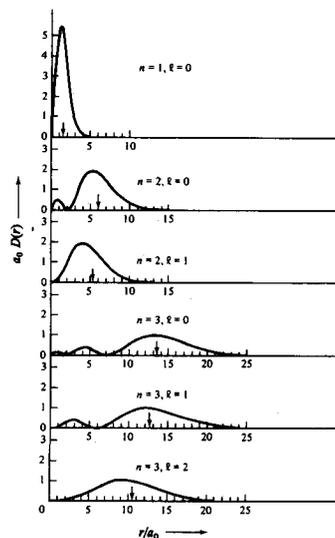


Fig. 6. Função de distribuição radial $D(r)$, para o átomo de hidrogênio e para valores de $m = 1, 2$ e 3 . A seta indica o valor de $\langle r \rangle_{nlm}$.

A função $D(r)$ representa a probabilidade de encontrarmos o elétron à uma dada distância r do núcleo. Analisando o comportamento de $D(r)$, para o elétron no orbital $1s$, veremos que à medida que fazemos r variar de zero a ∞ , $D(r)$ que inicialmente é zero, passa por um máximo para depois decair novamente para zero. O valor de r para o qual $D(r)$ é máxima, corresponde exatamente ao valor de r que mais contribui para o valor médio $\langle r \rangle$. Este valor de r para o qual $D(r)$ é máxima, corresponde ao "raio de Bohr", que aliás difere do valor esperado $\langle r \rangle$ ou valor médio de r no estado fundamental.

O ponto em que $D(r)$ passa por um máximo pode ser calculado facilmente, pois neste ponto $d/dr \{ D(r) \} = 0$. Assim, para o orbital $1s$, teremos que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \{ D(r) \} &= \frac{d}{dr} (r^2 R_{1,0}(r)) \\ &= \frac{d}{dr} \{ 4 (Z/a_0)^3 e^{-2Zr/a_0} r^2 \} \\ &= 4 (Z/a_0)^3 \left\{ 2 - \frac{2Z}{a_0} r \right\} r e^{-2Zr/a_0} = 0 \\ \therefore r &= \frac{a_0}{Z} = a_0 = \frac{1.6 \times 10^{-8} \text{ cm}}{1} = 0,529 \text{ \AA} \quad (\text{para } Z = 1) \end{aligned} \quad (156)$$

Isto quer dizer que a função de distribuição radial, para o H no estado $1s$, passa por um máximo no ponto em que $r = 0,529 \text{ \AA}$; este valor é exatamente igual ao valor calculado por Bohr. Note que o elétron do átomo de Bohr circulava numa órbita plana de raio $r = 0,529 \text{ \AA}$, enquanto que neste caso temos simetria esférica.

A diferença entre o valor médio de r e o valor de $r = a_0$ determinado por Bohr, pode ser demonstrada facilmente. Como a função de onda para o hidrogênio é normalizada, o valor esperado ou valor médio para o raio r do átomo de hidrogênio quando está no estado fundamental (i. e., $1s$), é dado por (vide postulado V).

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \langle \Psi_{1s} | r | \Psi_{1s} \rangle \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{1s} \Psi_{1s} r^3 \sin\theta \, dr d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{\pi} (Z/a_0)^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2Zr/a_0} r^3 \sin\theta \, dr d\theta d\phi \\ &= 4 (Z/a_0)^3 \int_0^\infty e^{-2Zr/a_0} r^3 \, dr \\ &= 4 (Z/a_0)^3 \left(-\frac{d}{d\alpha} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\alpha r} \, dr; \quad \alpha = 2Z/a_0 \\ &= 4 (Z/a_0)^3 \left\{ -\frac{d^3}{d\alpha^3} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right\} \\ &= \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z} \\ \therefore \langle r \rangle &= 0,7935 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (157)$$

Isto quer dizer que se determinarmos r experimentalmente, isto é, se pudermos medir o "raio" do átomo de hidrogênio no estado fundamental (orbital $1s$), veremos que este valor experimental coincide com $\langle r \rangle = 0,793 \text{ \AA}$ e não com $0,529 \text{ \AA}$. De uma maneira geral, o valor médio de r , isto é $\langle r \rangle_{n,\ell}$ é dado por

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{n,\ell} &= \langle \Psi_{n,\ell,m_\ell} | r | \Psi_{n,\ell,m_\ell} \rangle \\ &= \frac{1}{2} a_0 \{ 3n^2 - \ell(\ell+1) \} \end{aligned} \quad (158)$$

Assim, analisando (158) nós vemos que em média quanto maior for o número quântico principal n , mais afastado do próton estará o elétron.

No estado fundamental do hidrogênio ($n = 1, \ell = 0$), o elétron encontra-se em média a $3/2 a_0$ do núcleo, o que está de acordo com o que já havíamos calculado anteriormente.

10. ESPECTRO DE ENERGIA

Vimos que a energia E_n dos diferentes estados do átomo de hidrogênio é dada por

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{a_0} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (159)$$

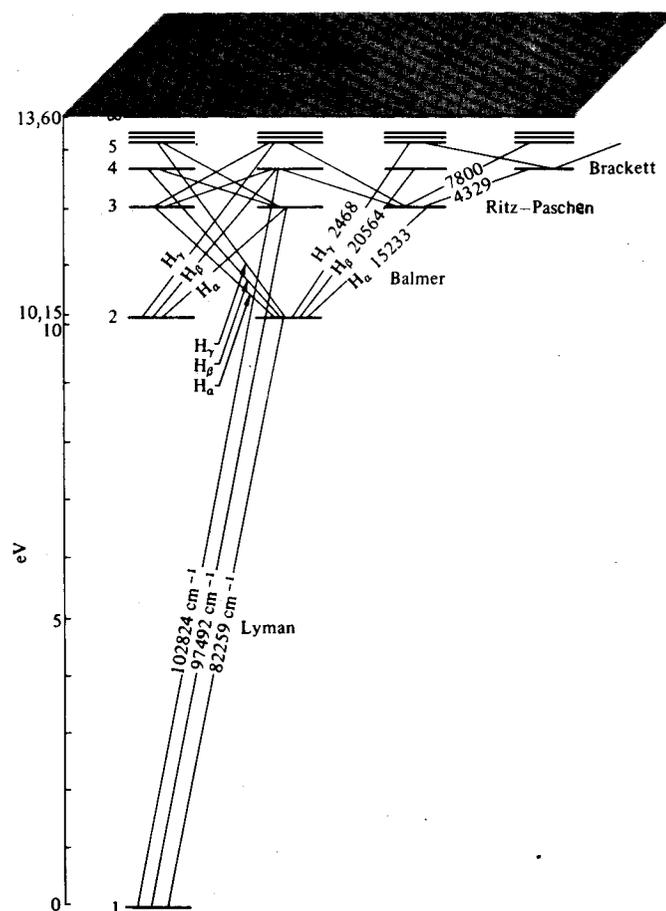


Fig. 7. Níveis de energia do átomo de hidrogênio segundo a teoria de Schrödinger.

Para cada valor de n existe um valor de E_n que corresponde a um dado nível de energia. O conjunto infinito de valores de n define o espectro de energia do átomo de hidrogênio. À medida que n cresce, isto é, quando $n \rightarrow \infty$ estes níveis de energia tornam-se cada vez mais próximos uns dos outros, tendendo a $E = 0$. Neste ponto inicia-se o espectro contínuo ou simplesmente “o contínuo” (vide Fig. 7).

Como E_n não depende de ℓ e m_ℓ , e, como os números quânticos ℓ e m_ℓ são definidos nos intervalos $0 \leq \ell \leq n - 1$, e $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, então a cada valor de n correspondem n^2 estados possíveis de energia, que têm a mesma energia. Na verdade, cada conjunto de números quânticos (n, ℓ, m_ℓ) define uma função de onda do hidrogênio; por esta razão, para cada valor de n existem n^2 funções de ondas com a mesma energia, isto é, um dado nível E_n de energia é n^2 vezes “degenerado”: n^2 é o grau de degenerescência do nível E_n e a ele correspondem n^2 funções de ondas diferentes, uma vez que

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n(n - 1) + n = n^2 \quad (160)$$

Em outros capítulos, mostraremos que na realidade, a equação de Schrödinger é suficiente para explicar de uma maneira bastante satisfatória, muitos fenômenos relacionados não só com o átomo de hidrogênio, como também com outros átomos e moléculas.

Porém, existem alguns aspectos do comportamento atômico e molecular que não podem ser explicados ou previstos, utilizando-se simplesmente a equação de Schrödinger.

QUESTÕES

1. Você saberia escrever a equação de Schrödinger para uma partícula de massa M deslocando-se livremente no vácuo (use coordenadas cartesianas)? E se esse movimento fosse em uma única dimensão?
2. Como você calcularia o valor médio $\langle r \rangle$ para o átomo de hidrogênio no nível $n = 2$ de energia?
3. Qual é o grau de degenerescência dos níveis de $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$?
4. Quando $n = 1$ nós dizemos que o elétron está na camada K. Para $n = 2, 3, 4$, etc nós dizemos que o elétron está na camada L, M, N, etc. Por sua vez, cada camada é dividida em sub-camadas, que correspondem aos diferentes conjuntos de números quânticos ℓ e m_ℓ . Especifique as sub-camadas das camadas K, L e M do átomo de hidrogênio.
5. Qual é o significado dos sinais algébricos que aparecem nos gráficos das partes angulares das funções de onda?
6. Qual seria a diferença entre as funções de onda do H e do He^+ no estado fundamental?
7. Você seria capaz de explicar o significado do raio de Bohr, segundo a nova mecânica quântica de Schrodinger?

EXERCÍCIOS

1. Os valores médios de várias potenciais de r para o átomo de hidrogênio são dados pelas seguintes fórmulas gerais, em unidades atômicas ($a_0 = 1$):

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2Z} [3n^2 - \ell(\ell + 1)]$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3\ell(\ell + 1)]$$

$$\langle r^3 \rangle = \frac{n^2}{8Z^3} [35n^2(n^2 - 1) - 30n^2(\ell + 2)(\ell - 1) + 3(\ell + 2)(\ell + 1)(\ell - 1)]$$

$$\langle r^4 \rangle = \frac{n^4}{8Z^4} [63n^4 - 35n^2(2\ell^2 + 2\ell - 3) + 5\ell(\ell + 1)(3\ell^2 + 3\ell - 10) + 12]$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{n^3(\ell + \frac{1}{2})}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{n^3(\ell + 1)(\ell + \frac{1}{2})\ell}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle = \frac{Z^4 [3n^2 - \ell(\ell + 1)]}{2n^5(\ell + \frac{3}{2})(\ell + 1)(\ell + \frac{1}{2})(\ell - \frac{1}{2})}$$

Para obter os mesmos valores médios em unidades de comprimento arbitrárias devemos substituir r por Zr/a_0 .

Verifique o valor de $\langle \frac{1}{r} \rangle$ para o primeiro estado excitado do hidrogênio, usando as funções 2s e 2p.

2. Estados Estacionários. No início da resolução da equação de Schrödinger para o hidrogênio, nós procuramos uma solução particular $\Psi(\mathbf{r}, t)$ que dependia do tempo, isto é:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = T(t) \Psi_{n, \ell, m_\ell}(\mathbf{r})$$

onde $T(t) = \exp(-iEt/\hbar)$. O símbolo Ψ do lado direito desta equação representa uma função totalmente diferente de $\Psi(\mathbf{r}, t)$ que aparece do lado esquerdo. No entanto, apesar de serem funções diferentes, é comum empregarmos o mesmo símbolo Ψ para ambas. Sempre que for necessário, deve-se tomar cuidado para se distinguir estas duas funções. Algumas soluções particulares para o hidrogênio, podem ser definidas como:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-iEt/\hbar) \Psi_{n, \ell, m_\ell}(\mathbf{r})$$

Estas soluções têm propriedades bastante peculiares, como por exemplo: $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ e todas probabilidades não variam com o tempo. Por esta razão nós dizemos que as funções de onda deste tipo representam estados estacionários. Note que o estado é estacionário mas a partícula está em movimento.

Mostre que $\langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle$ é constante, para o hidrogênio.

3. Calcule a probabilidade de se encontrar um elétron 1s do hidrogênio no interior de uma esfera de raio $r = 0,5\text{Å}$.

Resp:

Representando a função 1s por Ψ , e sabendo que ela é normalizada, teremos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \iiint \Psi^* \Psi \, d\mathbf{r} \\ &= \int_0^\infty R^* R r^2 \, dr \int_0^\pi \Theta^* \Theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi \, d\phi \\ &= (1)(1)(1) = 1 \end{aligned}$$

Logo, sabendo que as integrais em θ e em ϕ são iguais à unidade e lembrando que a esfera de nosso interesse tem um raio de $0,5\text{Å}$ e não ∞ , basta-nos agora integrar a parte radial usando o limite desejado, isto é

$$\begin{aligned} \int_0^{0,5} R^* R r^2 \, dr &= 4 \left(\frac{1}{0,529} \right)^2 \int_0^{0,5} e^{-2r/0,529} r^2 \, dr \\ &= 0,295 \end{aligned}$$

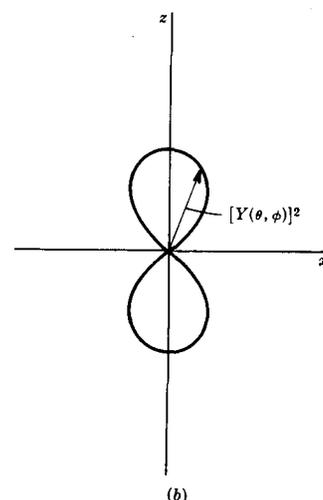
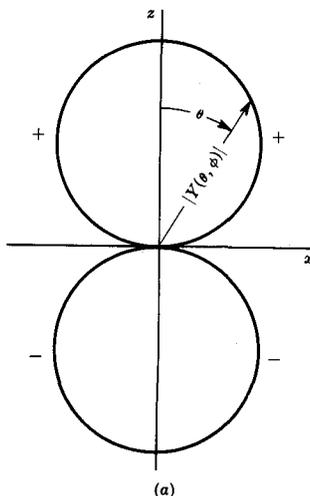
Onde R representa a parte radial da função de onda 1s.

4. A parte angular da função de onda eletrônica do átomo de hidrogênio para $\ell = 1$ e $m_\ell = 0$ é $Y_{1,0}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$. Faça um gráfico bidimensional para $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ e $Y_{1,0}^*(\theta, \phi) Y_{1,0}(\theta, \phi)$ no plano xz.

Resp:

Para $\theta = 0$, a função de onda terá o seguinte valor:

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos 0 = 0,489$$



Porém, como a função $Y_{1,0}$ é real, então $Y_{1,0}^*(\theta, \phi) Y_{1,0}(\theta, \phi) = [Y_{1,0}(\theta, \phi)]^2$. Logo,

$$Y_{1,0}^*(\theta, \phi) Y_{1,0}(\theta, \phi) = (0,489)^2 = 0,239$$

Repetindo estes cálculos em intervalos de 10° , nós podemos construir os gráficos das figuras (a) e (b) para $Y_{1,0}$ e $Y_{1,0}^* Y_{1,0}$ respectivamente. Nestes gráficos nós indicamos o sinal algébrico da função $Y_{1,0}$ em cada um dos quadrantes. As figuras (a) e (b) correspondem à parte angular das funções de onda p_z e ao módulo da amplitude ao quadrado. Note que o gráfico da função p_z estende-se ao longo do eixo z , donde a razão do nome p_z .

4. **Teorema Virial.** Em latim, "vires" significa "forças". Por esta razão o teorema Virial também é conhecido como teorema das forças. Este teorema da mecânica clássica pode ser definido em mecânica quântica da seguinte forma:

$$\left\langle \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \right\rangle = 2 \langle T \rangle \quad (\text{E.1})$$

onde x_1, x_2 , etc representam as coordenadas cartesianas. V é a função energia potencial e T a energia cinética. Uma função f é dita homogênea de grau n se

$$f(kx, ky, kz, \dots, kx_i) = k^n f(x_1, x_2, \dots, x_i)$$

onde k é um parâmetro arbitrário. Por exemplo, a função

$$f(x, y, z) = \frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} + \frac{x}{y^2 z}$$

é homogênea de grau -2 , uma vez que

$$f(kx, ky, kz) = \frac{1}{k^2 x^2} + \frac{1}{k^2 y^2} + \frac{kx}{k^2 y k z} = k^{-2} f(x, y, z)$$

Porém, o teorema de Euler para funções homogêneas nos diz que se $f(x_1, \dots, x_i)$ for uma função homogênea de grau n , então

$$\sum_{i=1}^i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = n f \quad (\text{E.2})$$

Assim, quando a função potencial que aparece em (E.1) for homogênea de grau n , nós podemos usar (E.2) e obter

$$\left\langle \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \right\rangle = n \langle V \rangle = 2 \langle T \rangle \quad (\text{E.3})$$

Logo, com o auxílio de (E.3), nós obtemos a seguinte expressão para o Teorema Virial:

$$\langle T \rangle = \frac{n}{2} \langle V \rangle$$

Porém, como $\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$, então

$$\langle V \rangle = \frac{2\bar{E}}{n+2}$$

$$\langle T \rangle = \frac{nE}{n+2}$$

Conhecendo a equação geral para a energia do átomo de hidrogênio, calcule os valores médios de T e V para o seu estado eletrônico fundamental usando o Teorema Virial. Compute $\langle T \rangle$ e $\langle V \rangle$ usando a função $1s$ e verifique o teorema virial. Note a importância do teorema virial na economia de tempo e esforço dos cálculos.

¹ Eduardo M. A. Peixoto, Q. Nova, 1, 5 (1978)

² L. de Broglie, Ann. Phys. Paris, 3, 22 (1925)

³ N. Bohr, Phil. Mag., 26, 1 (1913); 26, 476 (1913)

⁴ W. Heisenberg, Z. Physik, 33, 879 (1925)

⁵ E. Schrödinger, Ann. Physik, 79, 361, 489, 734 (1926); 80, 437 (1926); 81, 109 (1926).