# Universidade de São Paulo
# Instituto de Física

# FÍSICA MODERNA I
## AULA 24

**Profa. Márcia de Almeida Rizzutto**
**Pelletron – sala 220**
**rizzutto@if.usp.br**

**2o. Semestre de 2017**

Página do curso:
https://edisciplinas.usp.br/course/view.php?id=53869

**08/11/2017**

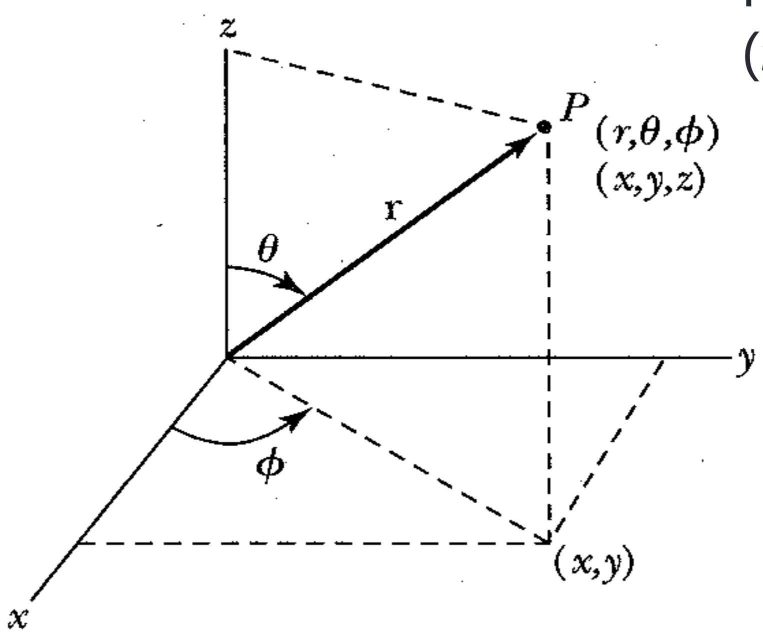
Forças centrais → Interação Coulombiana entre um elétron e o núcleo de um átomo

Agora é função das coordenadas r, θ e ϕ

## Átomo de hidrogênio

Coordenadas esféricas: $\psi \equiv \psi(r,\theta,\varphi)$ e

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$




Relações entre coordenadas esféricas $(r,\theta,\varphi)$ e cartesianas (x,y,z)

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$

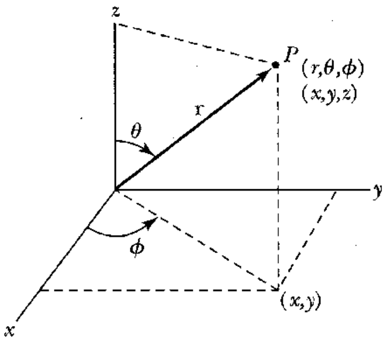
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\theta = \cos^{-1}\frac{z}{r}$$ (Ângulo polar)

$$\phi = \tan^{-1}\frac{y}{x}$$ (Ângulo azimutal)

# A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$




Lembre-se que a dependência temporal é parametrizada por um autovalor da energia, $E$.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi$$

Podemos, então, escrever a eq. de Schrödinger como:

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

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

# Separação de variáveis

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

Ao aplicarmos a equação de Schrödinger temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)Y(\theta,\phi)+\frac{R(r)}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{R(r)}{r^2 sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right]+VR(r)Y(\theta,\phi)=ER(r)Y(\theta,\phi)$$

$$\mathrm{x}\left\{\frac{\boldsymbol{r}^2}{\boldsymbol{RY}}\right.$$

$$\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)Y(\theta,\phi)+R(r)\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V)R(r)Y(\theta,\phi)=0$$

$$\frac{1}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))=-\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)\frac{1}{Y(\theta,\phi)}$$

Essa igualdade entre funções de variáveis diferentes só pode valer se ambas forem iguais a uma mesma constante, que escolheremos como **λ**. Então:

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

Este termo só depende de *r*,

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)=\lambda$$

Este termo só depende de $\theta$ e $\phi$

Então:

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

e

$$\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr}+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R=\lambda R$$

A nossa hipótese inicial será válida se conseguirmos encontrar soluções para as equações acima, que são ligadas pela constante λ.

Vamos tratar inicialmente da parte angular. Lembrando :

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\cancel{sen^2\theta}}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)=\lambda$$

Podemos multiplicar por $\text{sen}^2\theta$ e rearranjar: $\cancel{Y(\theta,\varphi)sen^2\theta}$

$$-\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)=\lambda Y(\theta,\phi)sen^2\theta$$

$$-\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}+\lambda\sin^2\theta\, Y.$$

Então:

$$-\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \lambda \sin^2\theta\, Y.$$

E aí podemos fazer a segunda separação de variáveis, uma vez que o lado esquerdo só opera em $\phi$ e o direito só em $\theta$. Propomos então uma forma:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

que, substituída na eq. acima e dividida por $\Theta\Phi$, leva a:

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda \sin^2\theta\, \Theta\right)$$

Posso escrever que: $\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2$ Assim, $\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$

A eq. em $\phi$ é bem conhecida e tem soluções oscilatórias da forma:

$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$ , com $m$ positivo ou negativo

## Parte que depende de $\phi$

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$ , com $m$ positivo ou negativo

Aí aparece uma diferença fundamental com a partícula na caixa 3D: a variável $\phi$ é cíclica e se repete após o intervalo $[0,2\pi]$.

As autofunções devem ser *unívocas .* Então, para garantir a unicidade da função de onda, temos que impor uma condição de periodicidade à autofunção:

$$\psi(2\pi) = \psi(0) \text{ o que implica em:}$$

$$e^{im(2\pi)} = e^{im0} \Rightarrow \cos 2\pi m \pm i\,\text{sen}\, 2\pi m = 1$$

Portanto os valores de $m$ ficam restritos, uma vez que $m$ tem que ser inteiro.

$$|m| = 0,1,2,3......$$ , $m$ só pode ser inteiro, positivo ou negativo

Temos um novo *número quântico m*

## Parte que depende de $\theta$

$$\frac{1}{\Theta}\mathbf{sen}\boldsymbol{\theta}\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}\boldsymbol{\theta}}\left(\mathbf{sen}\boldsymbol{\theta}\frac{\mathbf{d}\Theta}{\mathbf{d}\boldsymbol{\theta}}\right)+-\boldsymbol{m}^2+\boldsymbol{\lambda}\mathbf{sen}^2\boldsymbol{\theta}=0 \qquad x\frac{\Theta}{sen^2\theta}$$

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

**Soluções: Funções de Legendre**

As soluções aceitáveis para $\theta$ são funções de Legendre variam com $\ell$ e $m$ $\qquad \Theta_{\ell m}(\theta)$

As únicas soluções finitas e unívocas de $\boldsymbol{\Theta}(\theta)$ são aquelas para as quais a constante de separação λ é tal que:

$$\lambda_\ell=\ell(\ell+1),\quad \ell=0,1,2,\ldots\ .$$

$$\ell=0,1,2,3.....$$

$$m_\ell=-\ell,-\ell+1,...,-2,-1,0,1,2,....\ell-1,\ell$$

$\ell = 0$ $\quad m = 0 \quad Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$

---

$\ell = 1$ $\quad m = 1 \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta\, e^{i\phi}$

$m = 0 \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

$m = -1 \quad Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta\, e^{-i\phi}$

---

$\ell = 2$ $\quad m = 2 \quad Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta\, e^{2i\phi}$

$m = 1 \quad Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta\, e^{i\phi}$

$m = 0 \quad Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$

$m = -1 \quad Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta\, e^{-i\phi}$

$m = -2 \quad Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$

São normalizados de acordo com a relação:

$$1 = \int_{\text{all }\Omega} |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2\, d\Omega$$

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

$$Y(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

São chamados de harmônicos esféricos

momento angular orbital, associada a R(r), $\Theta(\theta)$ e ao módulo de L
número quântico magnético, associado a componente z do momento angular

1. os autovalores de $L^2$ são iguais a $\hbar^2\ell(\ell+1)$, sendo $\ell$ um inteiro não negativo

$$L^2_{op}\psi(r,\theta,\phi)=\hbar^2 l(l+1)\psi(r,\theta,\phi)$$

2. os autovalores de $L_z$ são iguais a $\hbar m$, sendo $m$ um inteiro tal que: $-\ell\le m\le\ell$

$$L_z\,\psi(r,\theta,\phi)=m\hbar\,\psi(r,\theta,\phi)$$

Isso mostra que os valores possíveis de $L^2$ e de $L_z$ são discretos **(quantizados)**, evidenciando a quantização do momento angular e da componente z do momento angular.

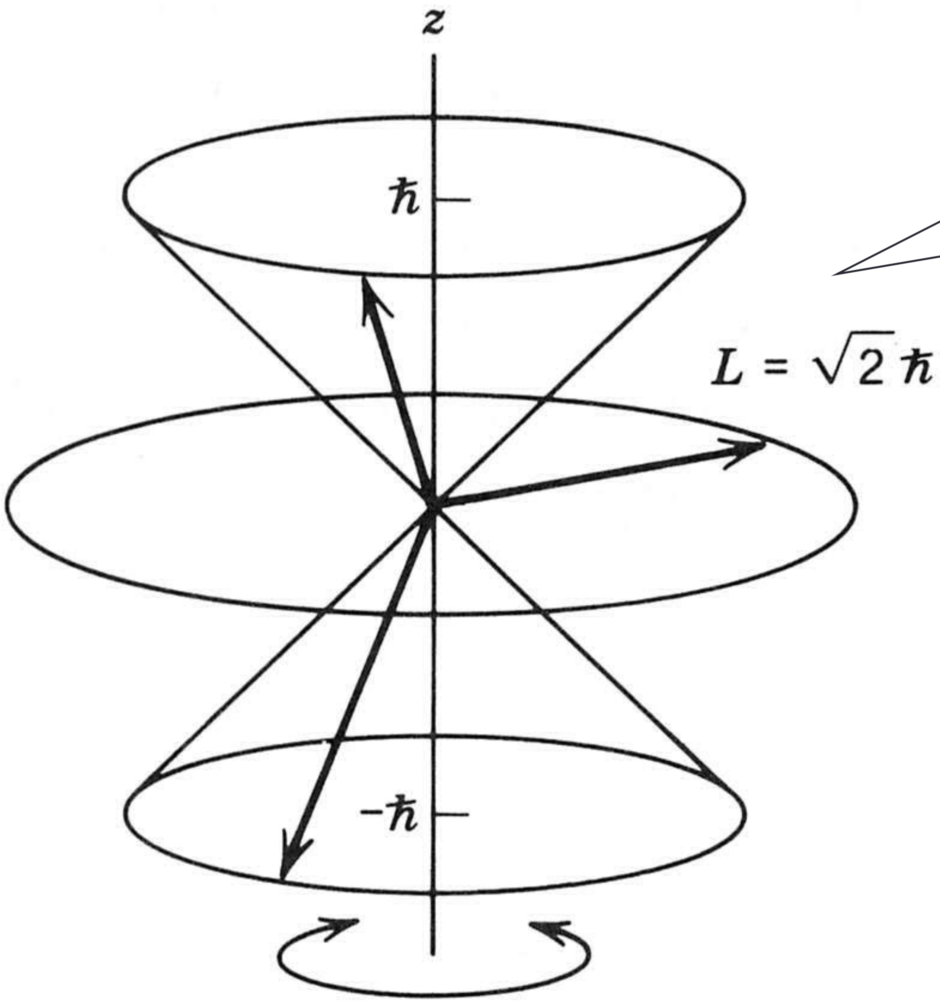
$$|L|=\hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$$l=0,1,2,3,.....$$

$$m_l=-l,-l+1,.....,0,1,.......l-1,l$$

$$L_z=m_l\hbar \qquad m=0,\pm1,\pm2,\pm3,...,$$

Apenas uma das observáveis $L_x$, $L_y$ ou $L_z$ pode ser determinada com incerteza nula e a escolhida foi $L_z$. A figura abaixo mostra os valores do momento angular para o caso $\ell = 1$.




incerto

**Não confundir com precessão!**

Modelo vetorial do átomo ilustrando as orientações possíveis de **L** no espaço e os valores possíveis de $L_z$

O vetor momento angular nunca aponta no sentido do eixo z (a maior componente possível neste eixo é m, que é sempre menor que o módulo do vetor) .

Isto se deve ao princípio de indeterminação do momento angular, o que diz que é impossível determinar com precisão absoluta duas componentes do momento angular ($L_x$ e $L_y$ )