Instituto de Física
USP

Física V - Aula 38

Professora: Mazé Bechara

Aula 38– A parte angular da função de onda de todo potencial central. O átomo de hidrogênio na teoria de Schroedinger

1. **A solução dos auto-estados de energia pelo método de separação das variáveis angulares da variável radial.**
   - (a) A parte angular de todas as auto-funções de energia de qualquer potencial central : consevação e quantização do quadrado do momento angular e de sua componente z.
   - (b) Uma imagem vetorial do momento angular orbital e da sua componente quantizada, levando em conta que L_x e L_y não são constantes de movimento e têm valores médios nulos.
2. **A parte radial da função de onda do átomo de H – potencial coulombiano atrativo.**
3. **Os estados degenerados em energia: estados de mesma energia e diversos módulos de momento angular e diferentes componente z do momento angular.**

A equação de Schroedinger para auto-estados de energia de um potencial central V(r) no movimento relativo de duas partículas

1. Uma escolha de sistema de coordenadas conveniente é de coordenadas esféricas, dada a simetria do potencial. Assim os auto estados de energia são:

$$\psi(\vec{r},t)=\psi(r,\theta,\phi,t)=\varphi(r,\theta,\phi)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

2. No caso do movimento relativo **a origem do potencial é uma das duas partículas que interagem**. Assim a equação dos auto-estados para estados internos de um sistema de duas partículas pode ser escrita na forma:

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

3. Há **um conjunto particular de soluções** nas quais se separa as variáveis angulares da radial:

$$\left\{\varphi(r,\theta,\phi)=R(\mathrm{r})\mathrm{Y}(\theta,\phi)\right\}$$

- ***Multiplicando a equação de Schroedinger por $2\mu r^2$ e dividindo à direita por $R(r)Y(\theta,\phi)$ se pode deixar todos os termos com dependência angular em um lado da equação e todos com dependência radial do outro, o que exige que sejam iguais a uma constante C (resultado nas transparências seguintes).***

Equação da parte angular (dedução em classe)

- **A equação da parte angular (a mesma para todo potencial central V(r)):**

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)=CY_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)=$$

$$=\hat{L}^2Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)=\ell(\ell+1)\hbar^2Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)$$

- **Resultados das condições física sobre a função de onda (FAÇA!):**

(1) C= $\ell(\ell+1)$ com ℓ=0,1,2...(n-1) e m_ℓ =0, ±1, ± 2... ± ℓ *decorre da imposição da função Y(θ,ϕ) ser unívoca, finita e contínua, com derivadas finitas e contínuas e Y(θ,0)= Y(θ,2π) . Estas funções são chamadas de harmônicas esféricas*

Função da parte angular – os harmônicos esféricos

- **A solução da parte angular, a mesma para todo potencial central V(r). Também se acha com o método de separação de variáveis:**

$$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi) = P_{\ell,m_\ell}(\cos\theta)e^{im_\ell\phi}$$

- **Os polinômio $P_{\ell,m\ell}(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre. (Legendre viveu entre 1752 e 1833!)**

- **Observe que vale também:**

$$\hat{L}_z Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi) = m_\ell\hbar Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)$$

- **O que significa que uma das componentes do momento angular, também se conserva.**

Resultados da parte angular da função de onda de potenciais centrais

1. Todo o potencial central tem o quadrado do momento angular constante e quantizado: $L^2=\ell(\ell+1)\hbar^2$ com número quântico ℓ=0,1,2...(n-1). *(Aguarde o número quântico n=1,2,3... que aparecerá em R(r))*

2. **Consequentemente, o módulo do momento angular é constante e quantizado: $L=[\ell(\ell+1)]^{1/2}\hbar$.**

3. **A componente z do momento angular é constante e quantizada com número quântico m_ℓ: $L_z=m_\ell\hbar$ com m_ℓ =0, ±1, ± 2... ± ℓ.**

4. **As componentes x e y do momento angular não são constantes de movimento, mas seus valores médios são nulos (PROVE!)**

Operadores componentes e módulo ao quadrado do momento angular em coordenadas esféricas

(Mostre formalmente!)

$$L_x = i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right),$$

$$L_y = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right),$$

$$L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi},$$

$$L^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right).$$

Funções ortonomais: parte angular da função de onda de toda auto-função de potencial central.

São dois números quânticos que caracterizam esta parte da função de onda: ℓ e m_ℓ.

Tabela 7-1 Harmônicos esféricos

$l = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$l = 1$	$m = 1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8}\pi}\,\text{sen}\,\theta\, e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4}\pi}\,\cos\theta$
	$m = -1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8}\pi}\,\text{sen}\,\theta\, e^{-i\phi}$
$l = 2$	$m = 2$	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\text{sen}^2\,\theta\, e^{2i\phi}$
	$m = 1$	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\text{sen}\,\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1)$
	$m = -1$	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\text{sen}\,\theta\cos\theta\, e^{-i\phi}$
	$m = -2$	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\text{sen}^2\,\theta\, e^{-2i\phi}$

Nota: Para uma representação tridimensional dos harmônicos esféricos, consulte a página da Internet http://www.uniovi.es/~quimica.fisica/qeg/harmonics/charmonics.html

Normalização da função de onda em coordenadas esféricas – potenciais centrais

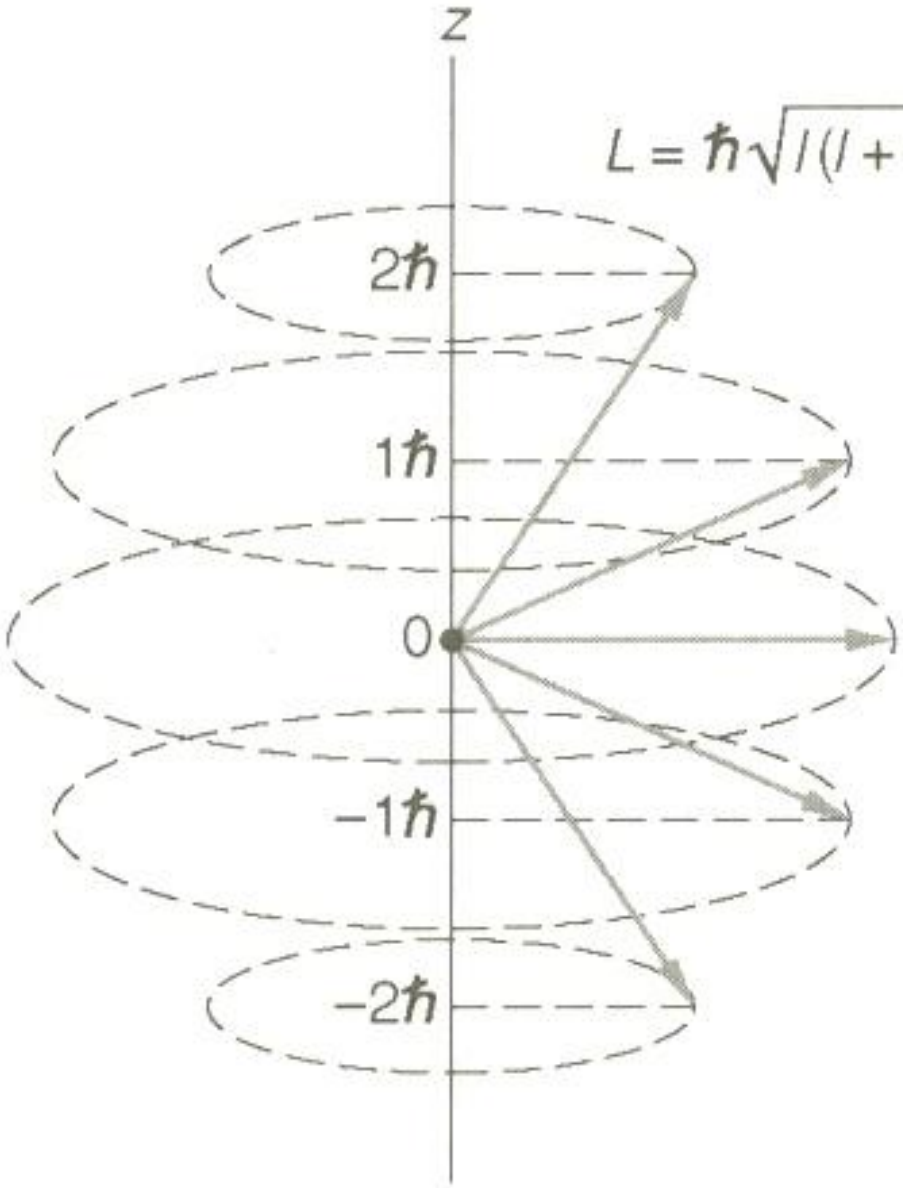
$$\iiint_{todooespaço} \psi^*(r,\theta,\phi,t)\psi(r,\theta,\phi,t)r^2 dr sen\theta d\theta d\phi =$$

$$= \int_0^r r^2 \left|R_{n.\ell}(r)\right|^2 dr \iint_{todo\theta e\phi} Y_{\ell,m_\ell}{}^*(\theta,\phi) Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi,) sen\theta d\theta d\phi = 1$$

- **A parte radial e a parte angular (funções harmônicas esféricas) da função de onda são normalizadas de forma independente.**

$$\int_0^r r^2 \left|R_{n.\ell}(r)\right|^2 dr = 1$$

$$\iint_{todo\theta e\phi} Y_{\ell',m'_\ell}{}^*(\theta,\phi) Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi,) sen\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'}\delta_{m_{\ell'}m_\ell}$$



$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{2(2+1)} = \hbar\sqrt{6}$$

Schroedinger: ℓ=2

$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$ para todos os estados. Daí o pontilhado circular em torno da ponta do vetor L, indicando que L_x e L_y "variam de forma uniforme" .

Compare com o momento angular do modelo de Bohr e de Wilson-Sommerfeld com os resultados da mecânica quântica de Schroedinger

Fig. 7-4 Modelo vetorial ilustrando as orientações possíveis de **L** no espaço e os valores possíveis de L_z para o caso em que $l = 2$.

Equação da parte radial (em classe)

- A equação da parte radial **(diferente para cada potencial):**

$$\left\{\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\left(\mathrm{r}^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + 2\mu\mathrm{r}^2\left[\mathrm{E} - \mathrm{V}(\mathrm{r}) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu\mathrm{r}^2}\right]\right\} R(\mathrm{r}) = 0$$

- **Para o átomo de H adotando o modelo atômico de Rutherford, interação coulombiana atrativa:**

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu\mathrm{r}^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mathrm{r}^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) - \left[\mathrm{E} + \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu\mathrm{r}^2}\right]\right\} R_{n,\ell}(\mathrm{r}) = 0$$

- $E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{\mu}{2\hbar^2}\left[\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0}\right]^2 = -\frac{1}{n^2}13{,}60eV$ **n=1,2,3...**

- **A função de onda que define o estado físico depende de n e ℓ, e m_ℓ . A energia só depende de n, igualzinho aos resultados de Bohr e de Wilson-Sommerfeld sem correção relativística.**

Equação da parte radial

- Uma outra maneira de olhar esta mesma equação, agora pensando em Física Clássica:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]\Bigg\}R_{n,\ell}(r)=ER_{n,\ell}(r)$$

- **A soma do segundo e terceiro termos entre colchetes é o que se chama em física clássica de potencial efetivo (aqui com momento angular quantizado) dos potenciais centrais. Assim o primeiro termo, seria o equivalente ao operador energia cinética de afastamento, ou seja, em física clássica: $p_r^2/2\mu$.**

A parte radial da função de onda do H

- A função de onda R(r) é determinada a partir da condição assintotica **R(r→∞) =0**, que torna R finita e normalizável

$$R_{n,\ell}(\mathrm{r}) = \mathrm{r}^{\ell} L_{n,\ell}(\mathrm{r}) \mathrm{e}^{-r/na_o} = G_{n,\ell}(\mathrm{r}) \mathrm{e}^{-r/na_o}$$

- **O polinômio $G_{n,\ell}$ (r) é o polinômio de Laguerre.**
- Observe que **o produto $r^{\ell} L_{n,\ell}$ (r)** ($L_{n,\ell}$(r) é chamado de polinômio associado de Laguerre) **domina quando r→0** e que **$e^{-r/nao}$** (a_o é o raio de Bohr) **domina para r→∞**
- **n=1,2,3...**
- **ℓ =1,2,3...(n-1)**

Tabela 7-2 Funções radiais do átomo de hidrogênio

$n = 1$	$l = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$
$n = 2$	$l = 0$	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
	$l = 1$	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
$n = 3$	$l = 0$	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	$l = 1$	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) e^{-r/3a_0}$
	$l = 2$	$R_{32} = \frac{4}{8\sqrt{30a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$

Parte radial da função de onda do H: funções reais normalizadas que dependem de dois números quânticos: n e ℓ.

Estados degenerados em energia e momento angular no átomo de H (Schroedinger)

1. Estado Fundamental: n=1, E_1=-13,60eV

ℓ=0 e m_ℓ =0 (um estado s); $\Rightarrow$ L=0 (*degenerescência em L* $\rightarrow$ $2\ell+1=1$); $\psi_{1,0,0}(r,\theta,\phi,t)=R_{1,0}(r)\,Y_{0,0}(\theta,\phi)e^{-iE_1 t/\hbar}$

Um único estado fundamental diferentes estados $\rightarrow$ $n^2=1^2=1$

2. Primeiros estados excitado:s n=2, E_1=-13,60eV/4=-3,41eV

ℓ=0 e m_ℓ =0 (um estado s); $\Rightarrow$ L=0 (*degenerescência em L* $\rightarrow$ $2\ell+1=1$) ; $\psi_{2,0,0}(r,\theta,\phi,t)=R_{2,0}(r)\,Y_{0,0}(\theta,\phi)e^{-iE_2 t/\hbar}$

ℓ=1: m_ℓ=0; m_ℓ=1; e m_ℓ =-1 (três estados p) $\Rightarrow$ $L=2^{1/2}\hbar$; *degenerescência em L* $\rightarrow 2\ell+1=3$; *respectivamente*

$\psi_{2,1,0}(r,\theta,\phi,t)=R_{21}(r)Y_{1,0}(\theta,\phi)e^{-iE_2 t/\hbar}$; ; $\psi_{2,1,1}(r,\theta,\phi,t)=R_{2,1}(r)\,Y_{1,1}(\theta,\phi)e^{-iE_2 t/\hbar}$

$\psi_{2,1,-1}(r,\theta,\phi,t)=R_{2,1}(r)\,Y_{1,-1}(\theta,\phi)e^{-iE_2 t/\hbar}$

Quatro diferentes estados com mesma energia $\rightarrow$ degenerescência na energia $\rightarrow$ $n^2=2^2=4$.