

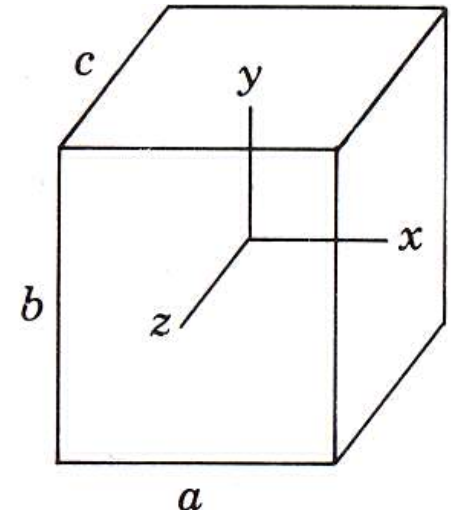
Equação de Schrödinger em 3D

Conteúdo básico:

- extensão do que foi feito em 1D: $p^2/2m + V(x,y,z) = E$;
- Equação independente do tempo: $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(x,y,z)\psi = E\psi$
- A interpretação probabilística envolve a integração sobre um elemento de volume: $dv = dxdydz$.
- A equação completa: $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(\vec{r})\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$

Exemplos: o poço quadrado em 3D

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, \text{ se: } & -a/2 < x < a/2; \\ & -b/2 < y < b/2; \\ & -c/2 < z < c/2 \\ \infty \text{ no resto do espaço} \end{cases}$$



O poço quadrado em 3D

Autofunção montada a partir dos resultados 1D:

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z)$$

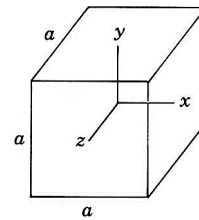
$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \begin{Bmatrix} \cos \\ \text{sen} \end{Bmatrix} \left(\frac{n_1 \pi x}{a} \right) \cdot \sqrt{\frac{2}{b}} \begin{Bmatrix} \cos \\ \text{sen} \end{Bmatrix} \left(\frac{n_2 \pi y}{b} \right) \cdot \sqrt{\frac{2}{c}} \begin{Bmatrix} \cos \\ \text{sen} \end{Bmatrix} \left(\frac{n_3 \pi z}{c} \right)$$

Onde devemos escolher entre as funções cosseno ou seno, conforme n_i for par ou ímpar, respectivamente. Assim:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{c} \right)^2 \right]; \Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z, t) = \psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) e^{\frac{-iE_{n_1 n_2 n_3} t}{\hbar}}$$

No caso em que todas as arestas são iguais:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$



— 222

— 221, 212, 122

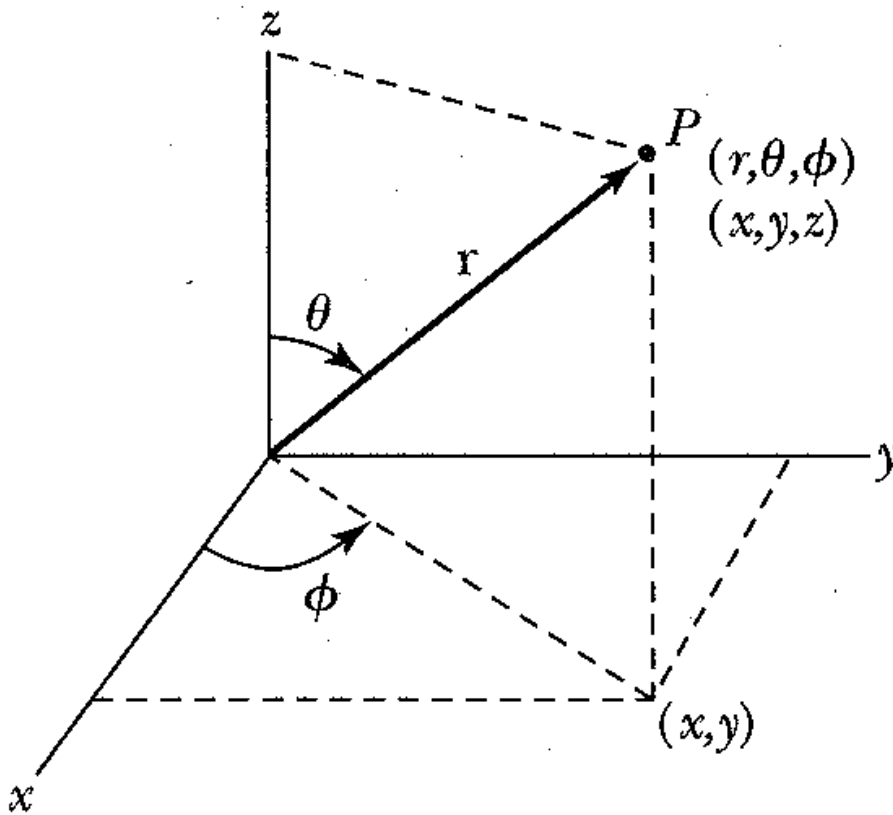
— 211, 121, 112

— 111

Degenerescência: diferentes estados apresentam a mesma energia

O Laplaciano em coordenadas esféricas

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



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

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

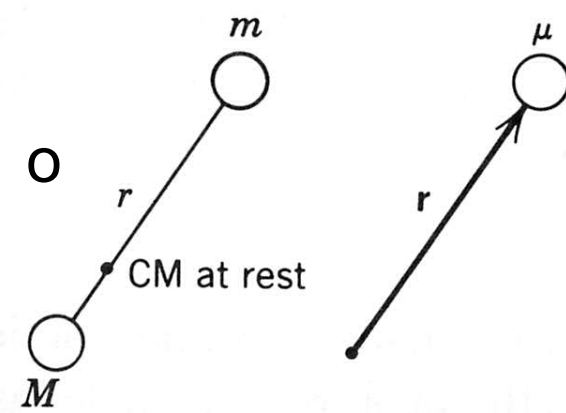
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

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

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

Forças centrais

Problema de 2 corpos (massas m e M), com o CM em repouso.



Redução ao problema de 1 corpo: $\mu = \frac{mM}{M + m}$

Força conservativa, portanto: $\mathbf{F} = -\hat{\mathbf{r}} \frac{dV(r)}{dr}$
com $V(r)$ arbitrário.

Força central $\Rightarrow$ torque na partícula = 0:

$$\mathbf{p} = \mu \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad \text{e} \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

$$\Rightarrow \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{p} + \mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = 0$$

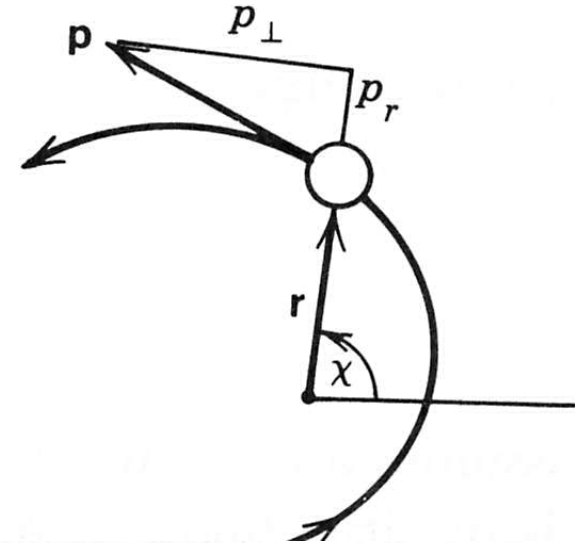
Forças centrais

Órbita contida em um plano, que contém a origem e é $\perp$ a $\mathbf{L}$.
Nesse plano, o momento tem componentes:

$$p_r = \mu \frac{dr}{dt} \quad \text{e} \quad p_{\perp} = \mu r \frac{d\chi}{dt} \Rightarrow L = r p_{\perp}$$

A energia cinética: $\frac{p^2}{2\mu} = \frac{p_r^2 + p_{\perp}^2}{2\mu} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2}$

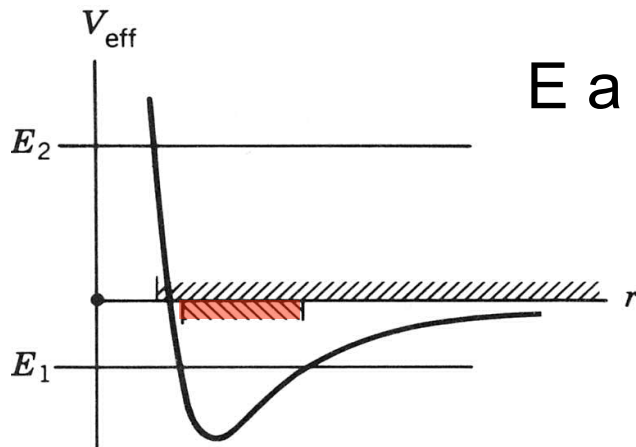
e a energia total: $\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = E$



Podemos definir um potencial efetivo como: $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$

E a eq. para a energia total fica: $\frac{p_r^2}{2\mu} + V_{\text{eff}}(r) = E$

O valor da energia total define o tipo de órbita da partícula.



A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

A autofunção espacial, ψ , e a energia, E , são determinadas pela solução da equação independente do tempo:

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

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

Separação de variáveis

Solução do tipo: $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$

Como o potencial só depende de r :

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

Isso separa as dependências angulares e radial.

$$\text{Dividindo por } RY: \frac{1}{R} \left[\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R \right] = -\frac{\Lambda^2 Y}{Y}$$

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Essa igualdade entre funções de variáveis diferentes só pode valer se ambas forem iguais a uma constante. Então:

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

Multiplicando a parte angular por $\sin^2 \theta$ e rearranjando:

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

Podemos fazer uma segunda separação de variáveis, da forma:

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

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

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

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Assim, $\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$. E dividindo o termo em θ por $\sin^2\theta$:

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

A equação em ϕ é bem conhecida e tem soluções oscilatórias da forma: $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$, com m positivo ou negativo.

A variável ϕ é cíclica e se repete após o intervalo $[0, 2\pi]$.

Unicidade da função de onda $\Rightarrow$ condição de periodicidade para a autofunção:

$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$ o que implica em:

$$Ae^{\pm im(\varphi+2\pi)} = Ae^{\pm im\varphi} \Rightarrow e^{\pm 2\pi im} = 1. \text{ Portanto: } \cos 2\pi m \pm i \sin 2\pi m = 1$$

Valores de m ficam restritos, uma vez que m tem ser inteiro.

Soluções finitas e unívocas para $\Theta(\theta)$ impõem que a constante de separação λ seja tal que: $\lambda_\ell = \ell(\ell + 1)$, $\ell = 0, 1, 2, \dots$.

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Ao inteiro m junta-se outro inteiro, ℓ , na determinação das soluções aceitáveis. Condição dos valores aceitáveis para m :

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell.$$

As soluções aceitáveis são identificadas como $\Theta_{\ell m}(\theta)$ para enfatizar o fato de que as funções variam com ℓ e m .

Combinando as soluções para θ e ϕ , temos: $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta)e^{im\phi}$

São os harmônicos esféricos e são caracterizadas pelas seguintes equações de autovalor:

$$-\Lambda^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1)Y_{\ell m} \quad \text{e} \quad \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell m} = mY_{\ell m}$$

São normalizados:

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

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Os harmônicos esféricos são autofunções dos operadores do momento angular, L^2 e L_z :

$$-\hbar^2 \Lambda^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m} \quad \text{e} \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell m} = \hbar m Y_{\ell m}.$$

Os estados estacionários associados a um potencial central apresentam autofunções de L^2 e L_z tais que:

1. os autovalores de L^2 são iguais a $\hbar^2 \ell(\ell+1)$, sendo ℓ um inteiro não negativo;
2. os autovalores de L_z são iguais a $\hbar m$, sendo m um inteiro, tal que: $-\ell \leq m \leq \ell$.

Valores possíveis de L^2 e de L_z são discretos, evidenciando a quantização do momento angular. Essas grandezas podem ser determinadas com incerteza nula.

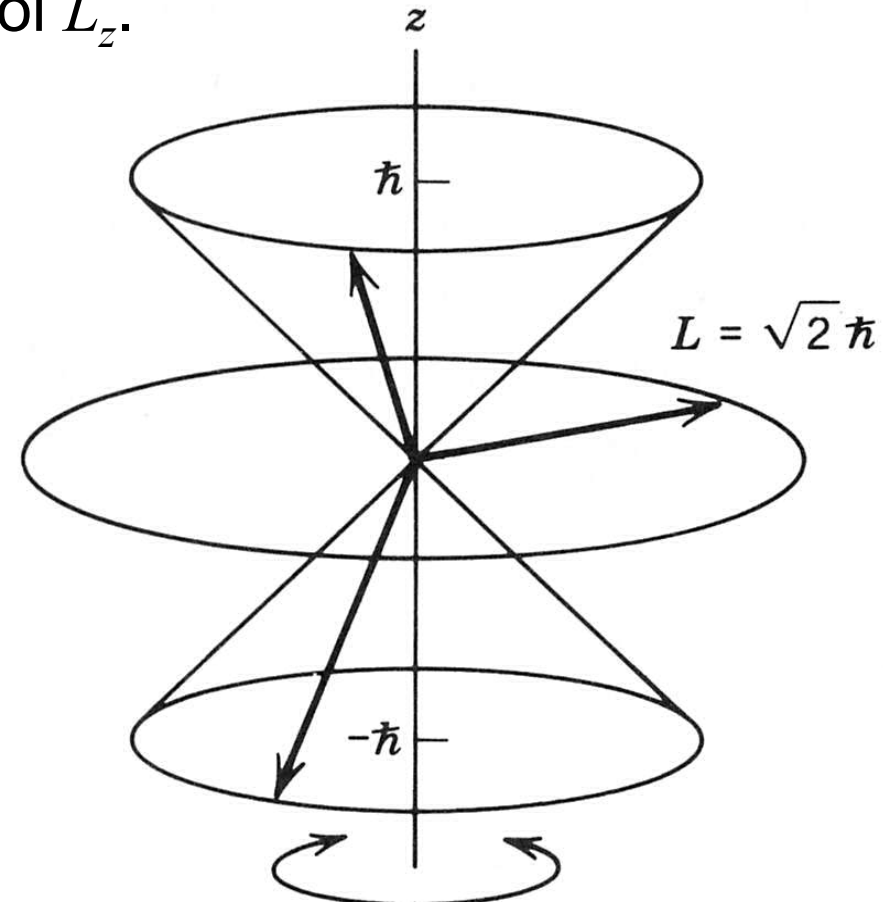
Tratamento especial para L_z ?

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Portanto um estado pode ter o vetor L com valor bem definido, desde que esse valor seja nulo.

Apenas uma das observáveis L_x , L_y ou L_z pode ser determinada com incerteza nula e a escolhida foi L_z .

Valores do momento angular para o caso $\ell = 1$:

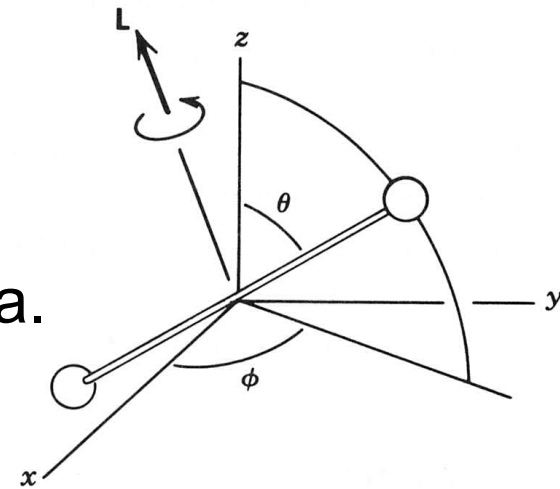


Não confundir com precessão!

Rotor quântico

Corpo rígido com 2 massas pontuais, ligadas por uma barra rígida e sem massa. Rotação livre em torno de um eixo perpendicular à barra.

A energia cinética é então: $\frac{L^2}{2I} = E$



Quanticamente: função de onda, tal que:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\Lambda^2\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

ψ e E são determinadas pela equação independente do tempo:

$$-\Lambda^2\psi = \frac{2I}{\hbar^2}E\psi \quad \text{que nos remete aos harmônicos esféricos.}$$

Então: $\psi_{\ell m} = Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ com os autovalores da energia dados por:

$$E_{\ell} = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell + 1)$$

Rotor quântico

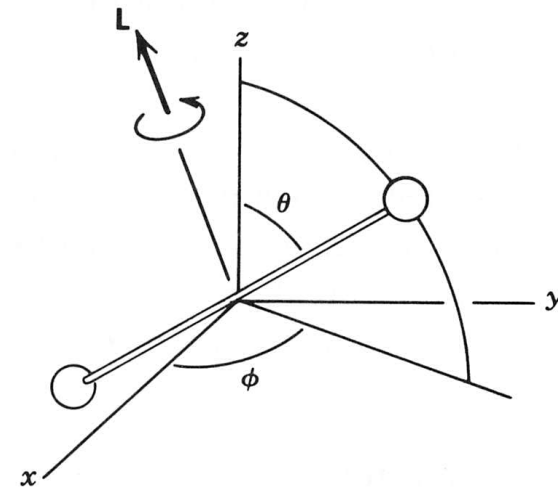
Por conta da dependência em ϕ dos harmônicos esféricos, a densidade de probabilidade é independente de ϕ :

$$|\Psi_{\ell m}|^2 = |Y_{\ell m}|^2 = |\Theta_{\ell m}(\theta)|^2$$

Essa propriedade está ligada ao princípio da incerteza. A relação entre L_z e ϕ é a mesma que a relação entre p_x e x :

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{e} \quad L_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \text{Assim:} \quad \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \quad \Delta \phi \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

Como $\Psi_{\ell m}$ é autofunção de L_z , a incerteza em L_z é zero e a em ϕ é infinita, portanto a distribuição nessa variável é uniforme.

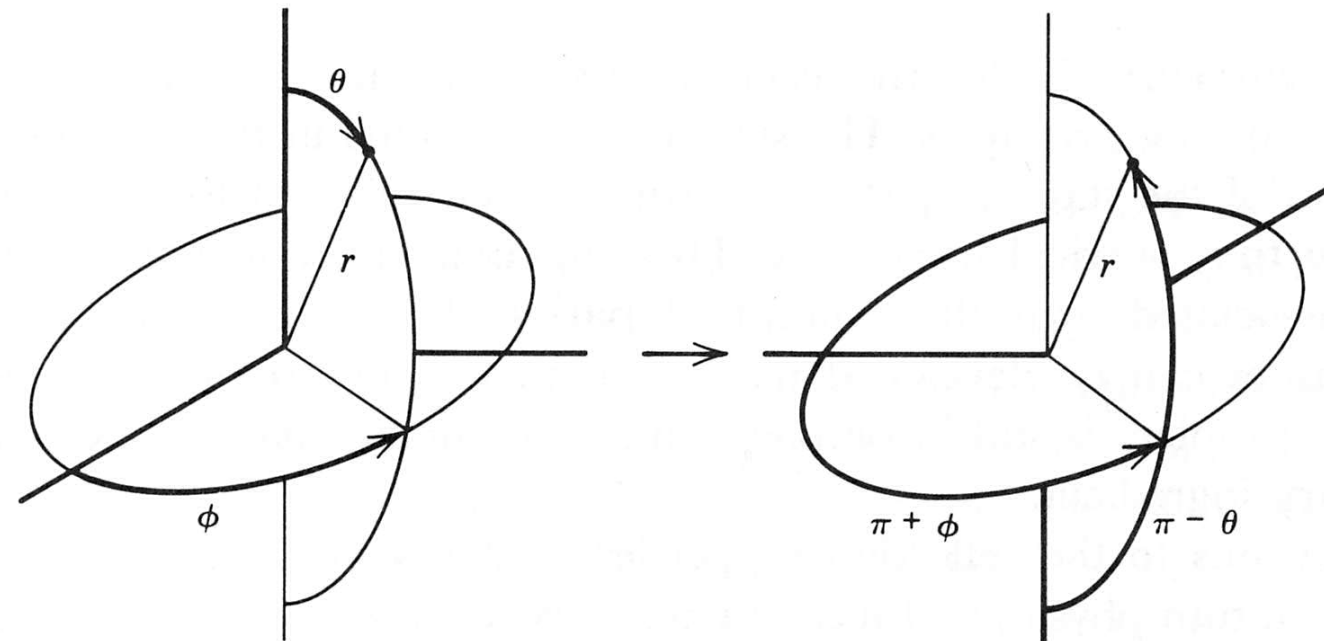
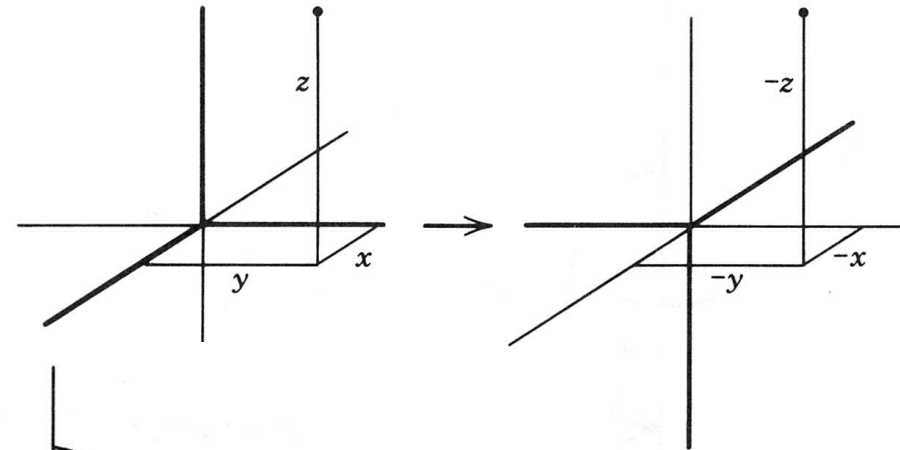


Paridade

Descreve o comportamento de uma função quando de uma operação de inversão de coordenadas: $x \rightarrow -x$; $y \rightarrow -y$; e $z \rightarrow -z$.

No caso de coordenadas polares esféricas essa inversão é um pouco mais complexa:

$$r \rightarrow r; \theta \rightarrow \pi - \theta; \text{ e } \phi \rightarrow \pi + \phi.$$



Paridade

A paridade dos harmônicos esféricos é dada por:

$$\begin{aligned} Y_{\ell m}(\pi - \theta, \pi + \phi) &= \Theta_{\ell m}(\pi - \theta) e^{im(\pi + \phi)} \\ &= (-1)^{\ell+m} \Theta_{\ell m}(\theta) (-1)^m e^{im\phi} = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Os estados estacionários, além das propriedades associadas ao momento angular, têm paridade bem definida, determinada apenas por ℓ : estados com ℓ par, têm paridade par e com ℓ ímpar, paridade ímpar.

Quantização da energia

As propriedades da parte angular derivam da simetria do problema, ou seja, do fato da força ser central.

A dinâmica depende da forma de $V(r)$, e se manifesta na solução da parte radial:

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

que é análoga à eq. de Schrödinger em 1D.

Quantização da energia

Portanto as soluções $rR(r)$ para um potencial $V_{\text{eff}}(r)$ devem apresentar as mesmas propriedades que as $\psi(x)$ para um potencial $V(x)$.

Cuidados necessários: x varia em $[-\infty, \infty]$ e 1D, enquanto r varia em $[0, \infty]$ em 3D. A paridade não se aplica à dependência em r , ficando restrita à parte angular.

Uma solução com energia E será aceitável se houver uma função $R(r)$ que seja contínua, unívoca e finita no intervalo $[0, \infty]$.

A dependência explícita de V_{eff} com ℓ é importante, pois mostra que a forma da eq. diferencial muda com a escolha de ℓ .

Cada ℓ deve ter uma sequência de soluções para E e $R(r)$ e elas devem depender de um **par** de índices, correspondentes a dois números quânticos: $R_{n\ell}(r)$ e $E_{n\ell}$

Quantização da energia

A equação de autovalores da parte radial:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right\} R_{n\ell} = E_{n\ell} R_{n\ell}$$

Soluções estacionárias devem apresentar a seguinte estrutura:

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

O problema 3D requer o aparecimento de 3 números quânticos.

As soluções do problema de forças centrais são autofunções **simultâneas** da energia, do quadrado do momento angular e de sua componente z .

Isso significa que podemos determinar essas 3 quantidades ao mesmo tempo e com incerteza nula.

O número quântico m não aparece como índice da energia quantizada. Isso indica uma degenerescência, uma vez que $E_{n\ell}$ não depende de m . Para cada valor de $E_{n\ell}$ existem $2\ell + 1$ funções de onda diferentes, uma para cada possível valor de m .

Comportamento para $r \rightarrow 0$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell + 1) \right\} R_{n\ell} = E_{n\ell} R_{n\ell}$$

2 dos termos à esquerda vão a infinito se $r \rightarrow 0$.

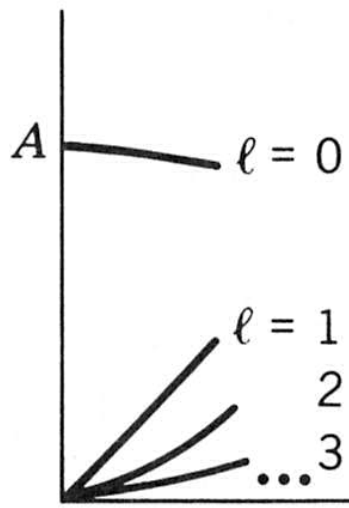
Se a energia potencial varia mais lentamente do que r^{-2} (caso do potencial coulombiano), podemos desprezar o termo $V(r)$ para $r \rightarrow 0$.

A solução radial próxima da origem deve ter a forma:

$R_{n\ell}$

$R(r) \rightarrow Ar^\ell$ se $r \rightarrow 0$. Substituindo, temos:

$$\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} = \ell(\ell + 1) Ar^\ell = \ell(\ell + 1) R \text{ para } r = 0$$



Observáveis

Determinação de probabilidades: medidas de $|\Psi(r, \theta, \phi, t)|^2$ num $d\Omega$ em torno de uma certa orientação θ , em um número grande de sistemas. Mas o elemento de volume em coordenadas esféricas é: $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega$.

Pela condição de normalização:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\text{espaço}} |\Psi_{n\ell m}|^2 d\tau \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int_{\Omega} d\Omega |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2. \Rightarrow 1 = \int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr \end{aligned}$$

O que nos permite introduzir uma densidade de probabilidade radial, dada por: $P_{n\ell}(r) = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2$

$P_{n\ell}$ é interpretada como a probabilidade da partícula ser encontrada em uma casca esférica de espessura dr a uma distância r da origem.

Átomos com 1 elétron

Caso em que $\ell = m = 0 \Rightarrow$ harmônicos esféricos Y_{00} :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER.$$

$$R(r) \rightarrow 0, \text{ quando } r \rightarrow \infty \Rightarrow R(r) = Ae^{-r/a}$$

$$\text{Substituindo na equação: } -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E$$

$$\text{O que fornece um valor para o parâmetro: } a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 \mu}$$

$$\text{E os autovalores da energia: } E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2}$$

A função de onda do estado fundamental, normalizada, é

$$\text{escrita como: } \Psi_{100} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-iE_1^{\text{Bohr}} t / \hbar}$$

Coincide com a expressão de Bohr para o estado fundamental do H.

Soluções para a equação radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} rR - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1)R = ER.$$

Mudanças de variáveis: variável adimensional ρ e um autovalor adimensional η

$$r = a\rho = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu}\rho \quad \text{e} \quad E = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0 \eta = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta.$$

Que leva a:
$$\frac{d^2}{d\rho^2} \rho R + 2R - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho} R = \eta \rho R.$$

A solução deve tender a 0 no infinito e deve apresentar zeros.

Então: $R = e^{-\sqrt{\eta}\rho} \frac{F(\rho)}{\rho}$. O polinômio F obedece à equação:

$$F'' - 2\sqrt{\eta} F' + \left[\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] F = 0$$

As autofunções são definidas por: $R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \frac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho}$ com $\rho = \frac{r}{a}$.

Exemplos de autofunções radiais normalizadas:

$$n = 1 \qquad \ell = 0 \qquad R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\rho}$$

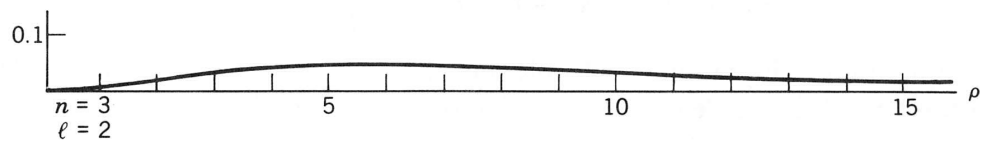
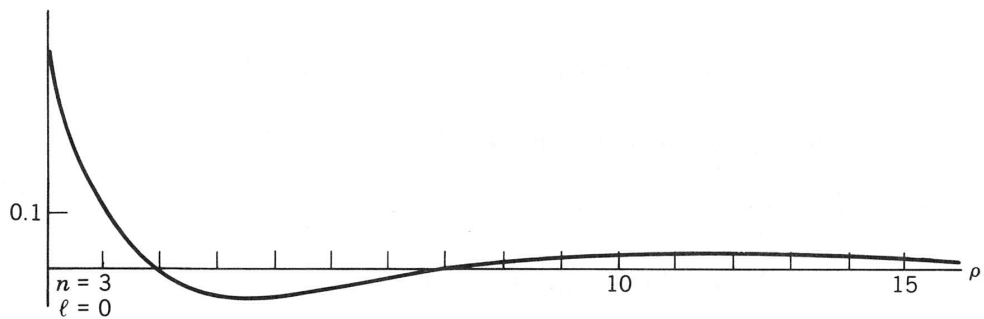
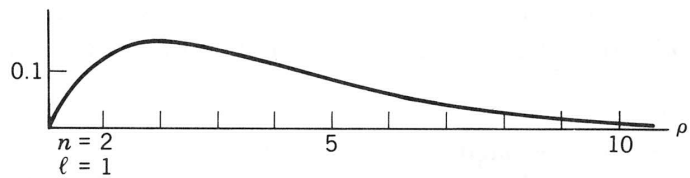
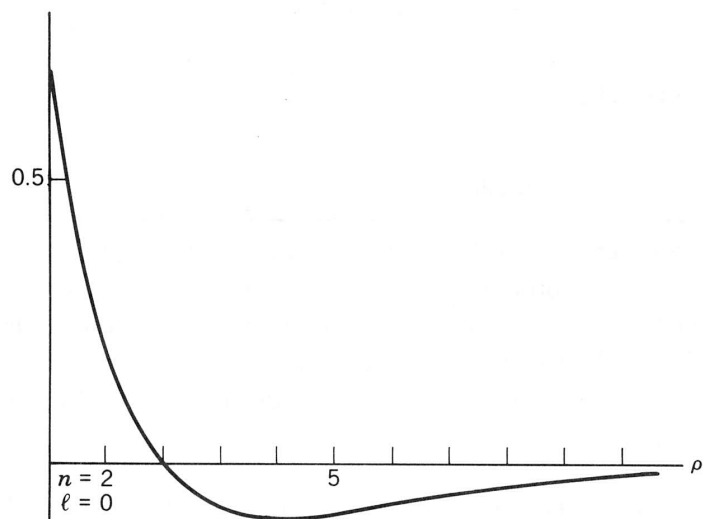
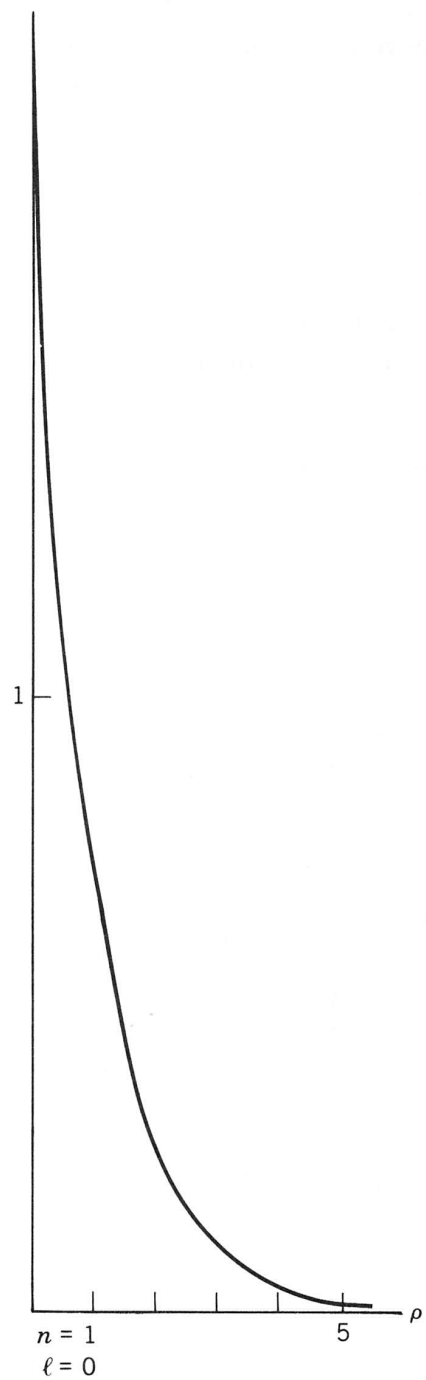
$$n = 2 \qquad \ell = 0 \qquad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$$

$$\ell = 1 \qquad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2}$$

$$n = 3 \qquad \ell = 0 \qquad R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a^3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2 \right) e^{-\rho/3}$$

$$\ell = 1 \qquad R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a^3}} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6} \right) e^{-\rho/3}$$

$$\ell = 2 \qquad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30a^3}} \rho^2 e^{-\rho/3}$$

$\sqrt{a^3} R_{n\ell}$ 

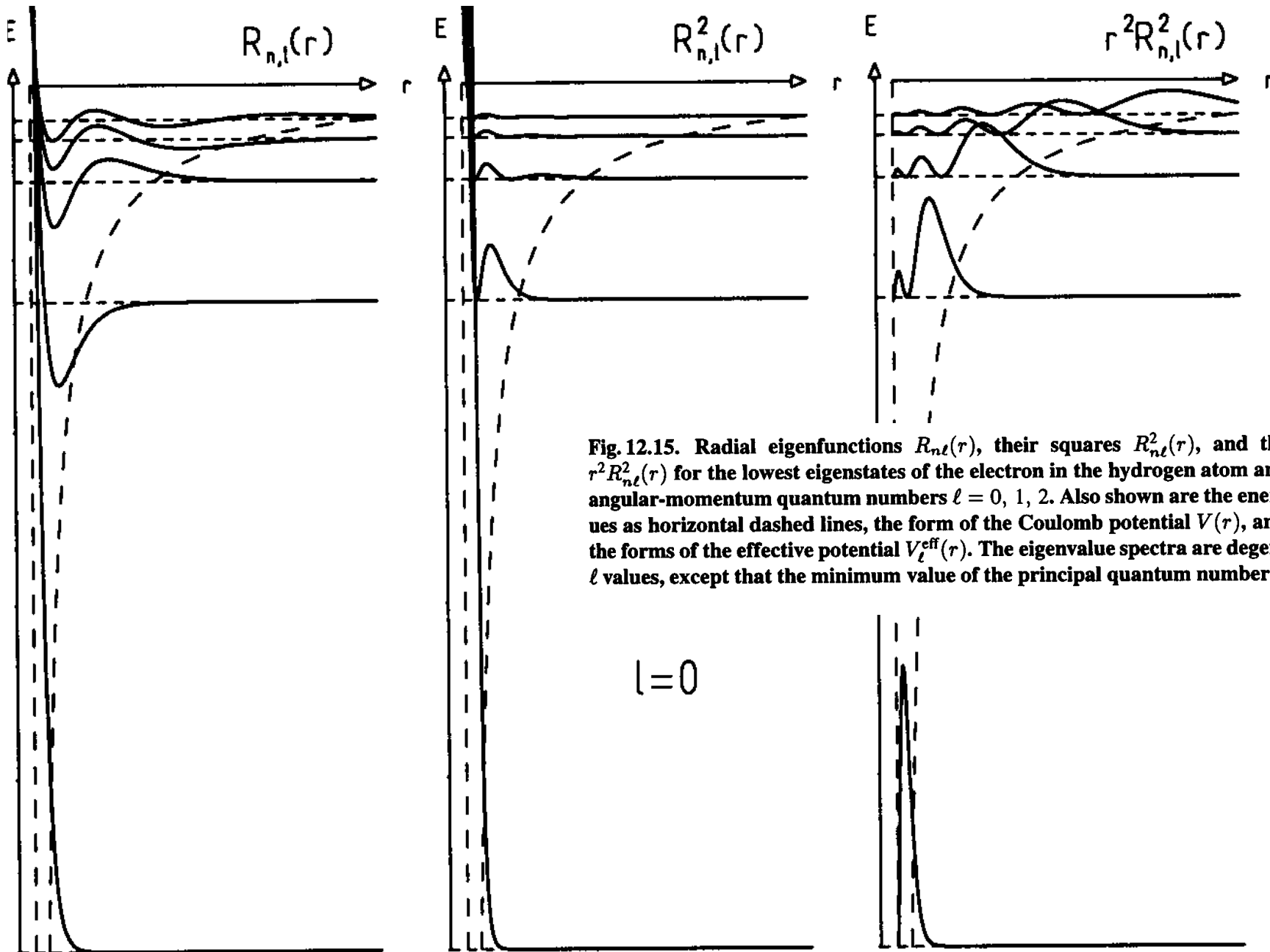
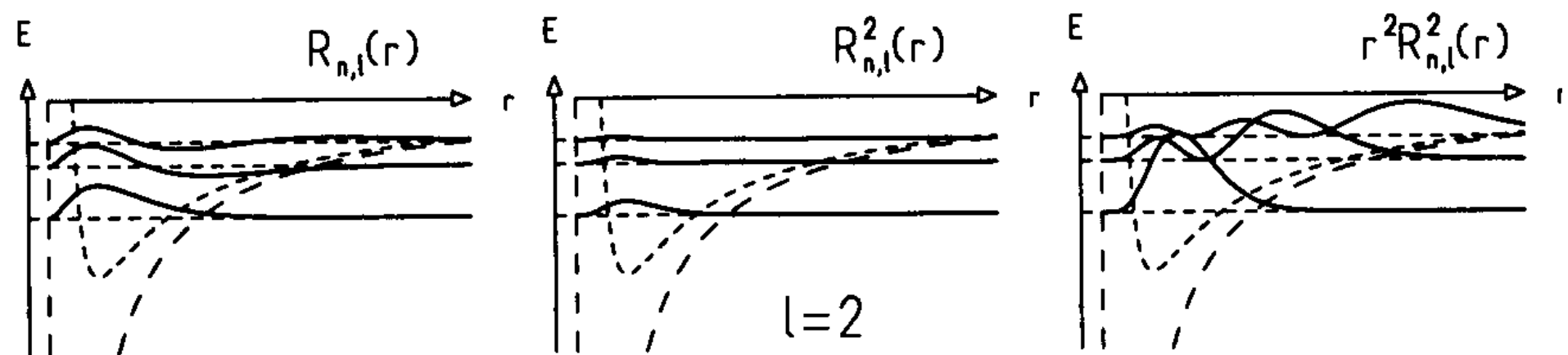
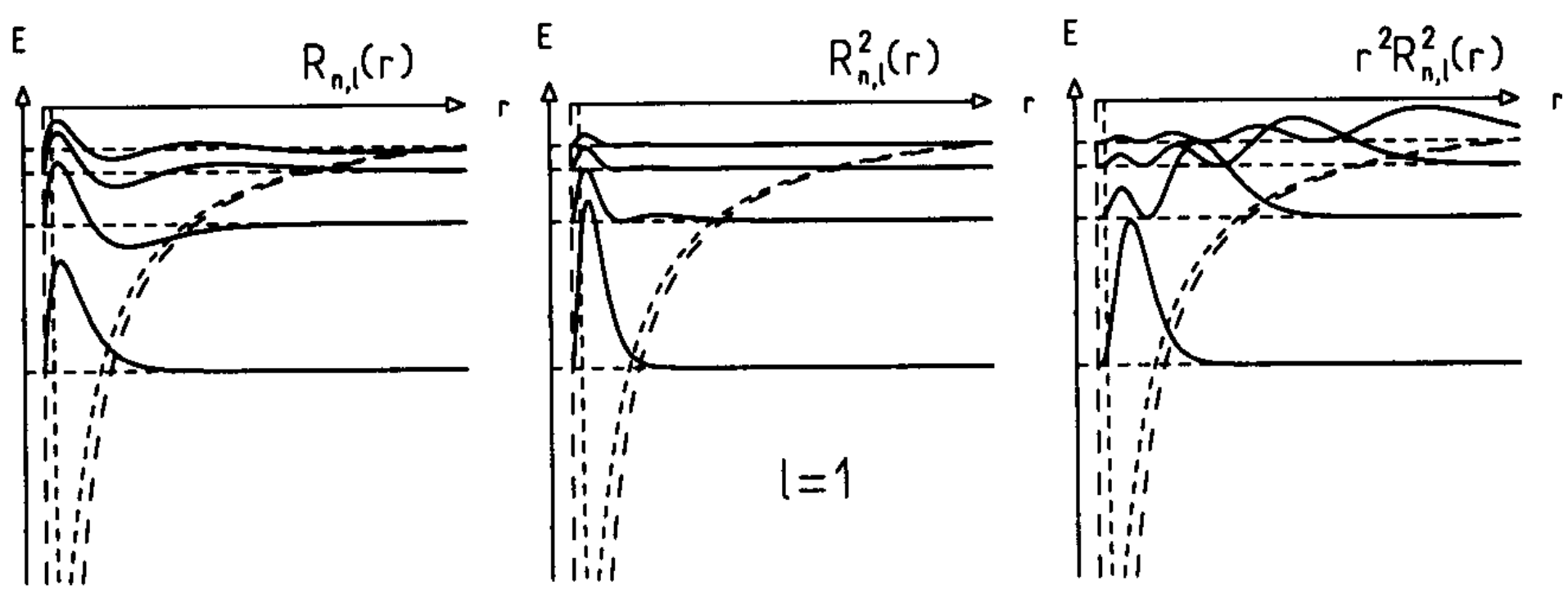


Fig. 12.15. Radial eigenfunctions $R_{n\ell}(r)$, their squares $R_{n\ell}^2(r)$, and the functions $r^2 R_{n\ell}^2(r)$ for the lowest eigenstates of the electron in the hydrogen atom and the lowest angular-momentum quantum numbers $\ell = 0, 1, 2$. Also shown are the energy eigenvalues as horizontal dashed lines, the form of the Coulomb potential $V(r)$, and, for $\ell \neq 0$, the forms of the effective potential $V_{\ell}^{\text{eff}}(r)$. The eigenvalue spectra are degenerate for all ℓ values, except that the minimum value of the principal quantum number is $n = \ell + 1$.

$\ell = 0$



Degenerescência

Os valores de ℓ com a mesma energia são aqueles em que:
 $n \geq \ell + 1$, ou seja, $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

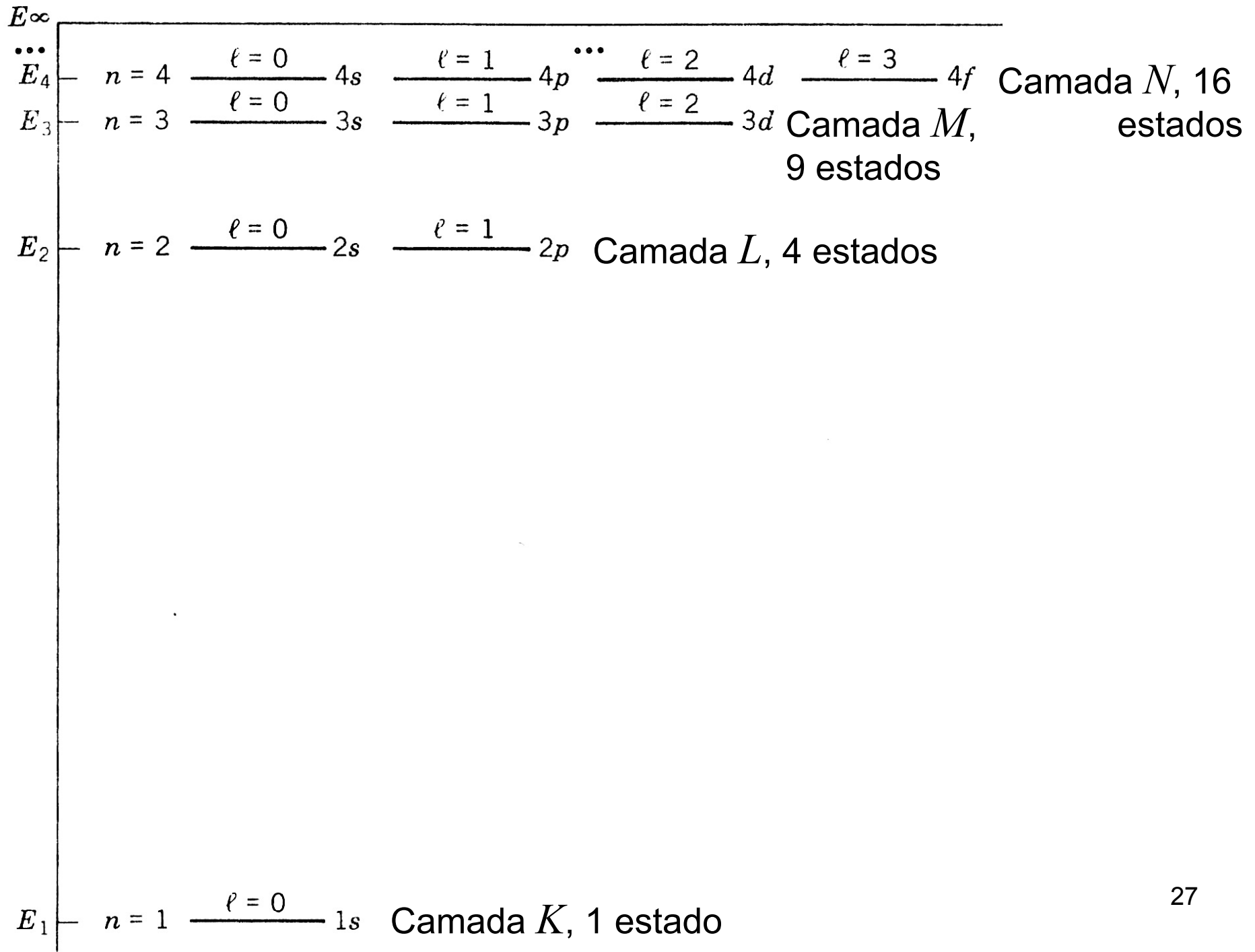
Além da degenerescência em ℓ , temos também a em m , que pode ter valores: $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$. Dessa forma, a degenerescência do nível n , será: $d_n = n^2$.

$$n = 1 \quad \ell = 0 \quad m = 0 \quad \Psi_{100} = R_{10}Y_{00}e^{-iE_1t/\hbar} \quad 1 \text{ estado}$$

$$\left. \begin{array}{lll} n = 2 & \ell = 0 & m = 0 \\ & \ell = 1 & m = 1, 0, -1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Psi_{200} = R_{20}Y_{00}e^{-iE_2t/\hbar} \\ \Psi_{21m} = R_{21}Y_{1m}e^{-iE_2t/\hbar} \end{array} \quad 4 \text{ estados}$$

$$\left. \begin{array}{lll} n = 3 & \ell = 0 & m = 0 \\ & \ell = 1 & m = 1, 0, -1 \\ & \ell = 2 & m = 2, 1, 0, -1, -2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Psi_{300} = R_{30}Y_{00}e^{-iE_3t/\hbar} \\ \Psi_{31m} = R_{31}Y_{1m}e^{-iE_3t/\hbar} \\ \Psi_{32m} = R_{32}Y_{2m}e^{-iE_3t/\hbar} \end{array} \quad 9 \text{ estados}$$

...



Distribuições de probabilidade

A distância média entre o elétron e o núcleo é dada pelo valor esperado de r : $\langle r \rangle = \int \Psi_{n\ell m}^* r \Psi_{n\ell m} d\tau = \int_0^\infty r^3 (R_{n\ell})^2 dr = \int_0^\infty r P_{n\ell}(r) dr$

Essas contas podem ser feitas para vários valores de n e ℓ e podemos resumir alguns resultados:

$$\langle r \rangle = an^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\},$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2},$$

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

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

Nota-se que o valor esperado de r , para $n = 1$ e $\ell = 0$, é: $\langle r_{10} \rangle = \frac{3}{2}a$

Com o valor esperado de $1/r$, calculamos o da energia potencial:

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 an^2}$$

Resultados para o estado fundamental.

A densidade de probabilidade é dada por:

$$P_{10} = 4\pi r^2 |\Psi_{100}|^2 = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}$$

Derivando, temos: $\frac{dP_{10}}{dr} = \frac{4}{a^3} \left(2r - \frac{2}{a} r^2 \right) e^{-2r/a} = \frac{8}{a^3} r \left(1 - \frac{r}{a} \right) e^{-2r/a}$

O que mostra que o máximo de P_{10} (valor mais provável) localiza-se em $r = a$.

O valor esperado de r não coincide com seu valor mais provável:

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

Podemos também investigar a relação entre a energia e o potencial:

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n^2} \frac{\mu}{m_e} Z \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = -Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}.$$

Resultados para o estado fundamental.

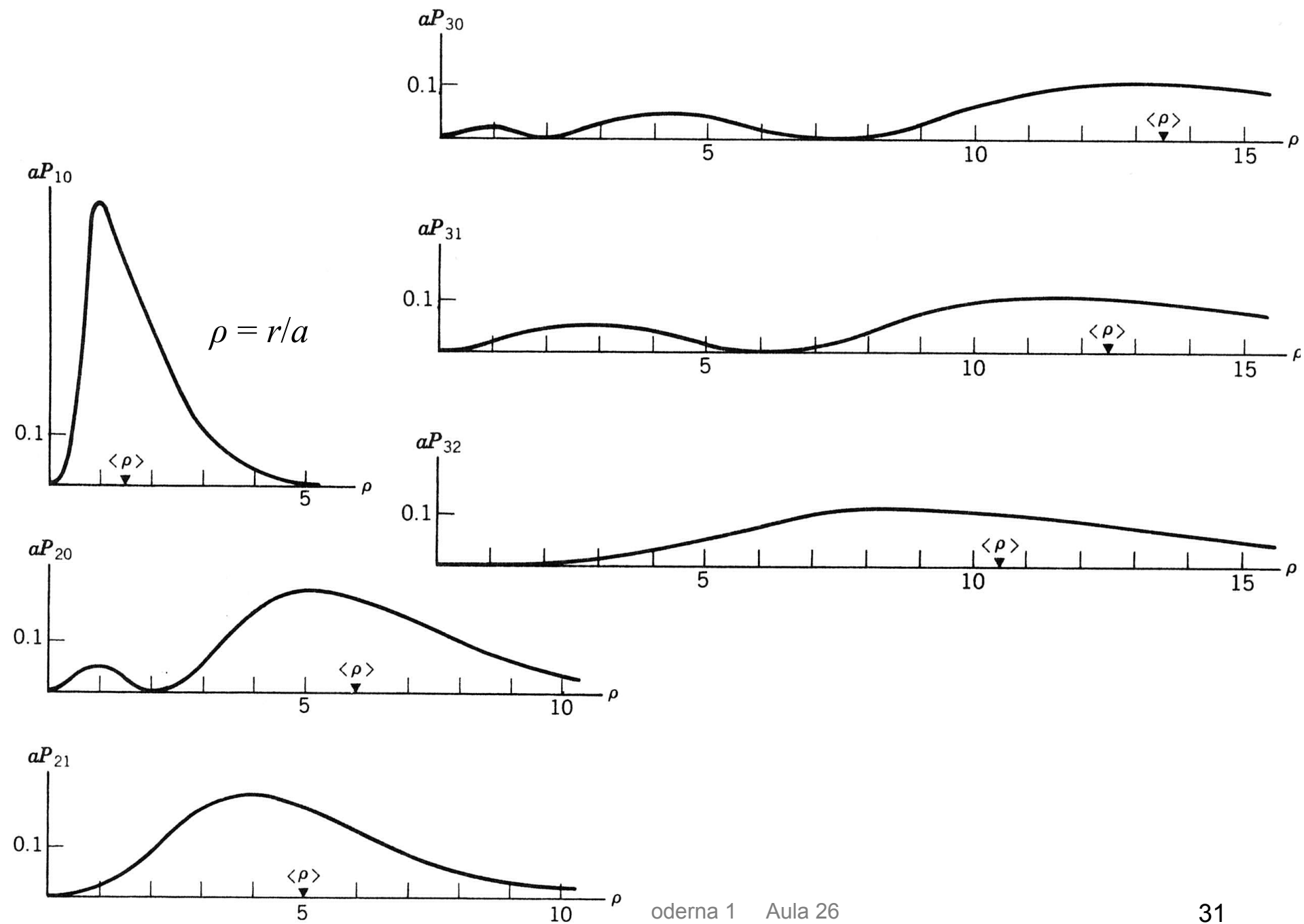
O valor esperado de E é o próprio valor E_n , dado por:

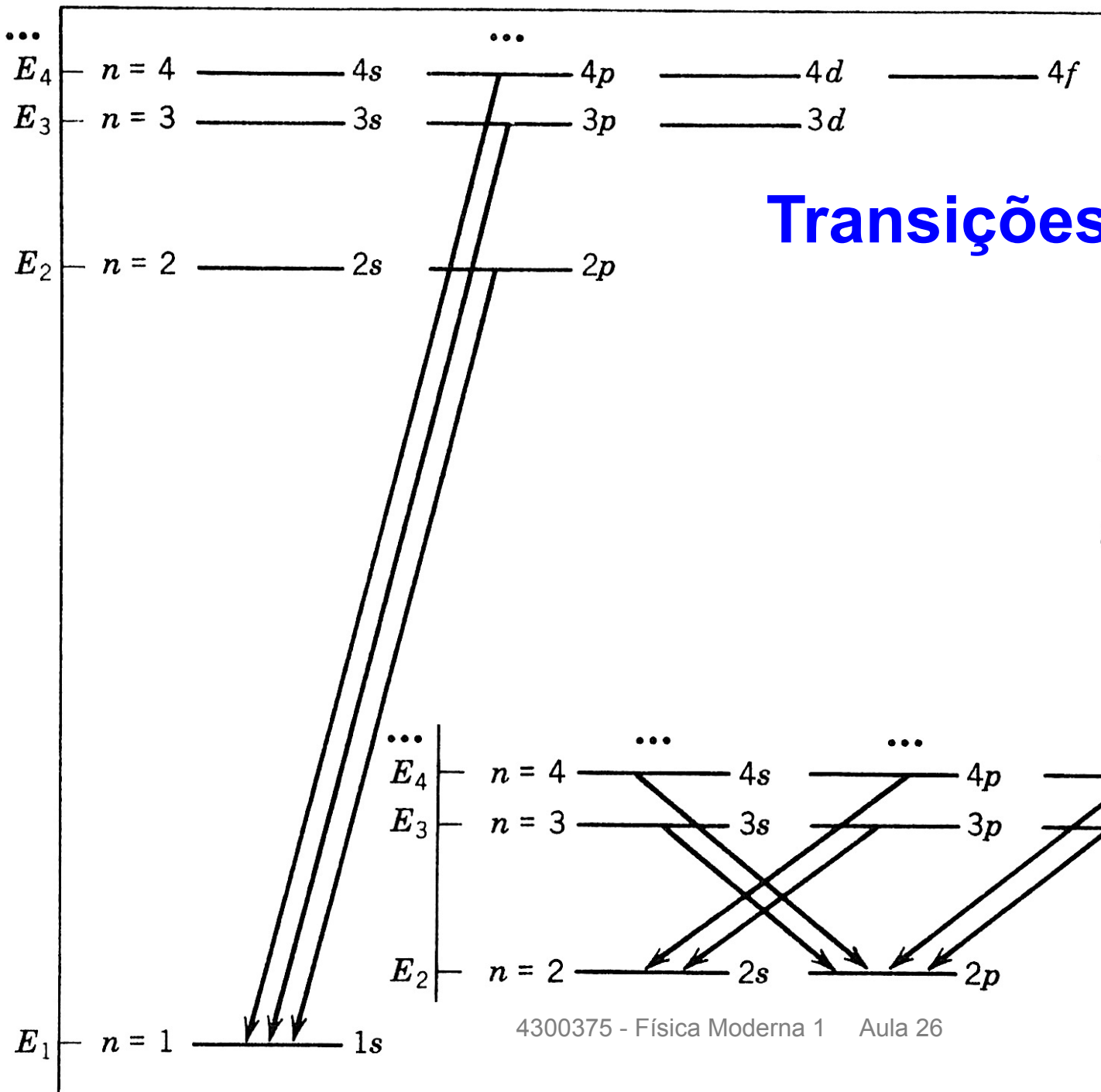
$$\langle E \rangle = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} E_0 = -\frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}.$$

Ou seja: $\langle V \rangle = 2\langle E \rangle$

Portanto, o valor esperado da energia cinética fica:

$$\langle K \rangle = \langle E \rangle - \langle V \rangle = -\langle E \rangle = \frac{Z^2}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}$$





Transições radiativas

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta m = 0 \text{ ou } \pm 1$$

