Instituto de Física USP

Física V - Aula 38

Professora: Mazé Bechara

Aula 38– A parte angular dos auto-estados de energia de potencial central. O átomo de hidrogênio na teoria de Schroedinger

1. Operadores: laplaciano, quadrado do momento angular, e componentes do momento angular em coaordenadas esféricas.

2. A solução dos auto-estados de energia de potenciais centrais pelo método de separação das variáveis angulares da variável radial.
   (a) A parte angular de todas as auto-funções de energia de potencial central: consevação do quadrado do momento angular e de sua componente z. A quantização do quadrado do momento angular e da componente z, no caso de estados ligados.
   (b) Uma imagem vetorial do momento angular orbital e da sua componente constantes e quantizados, levando em conta que L_x e L_y não são constantes de movimento e têm valores médios nulos.

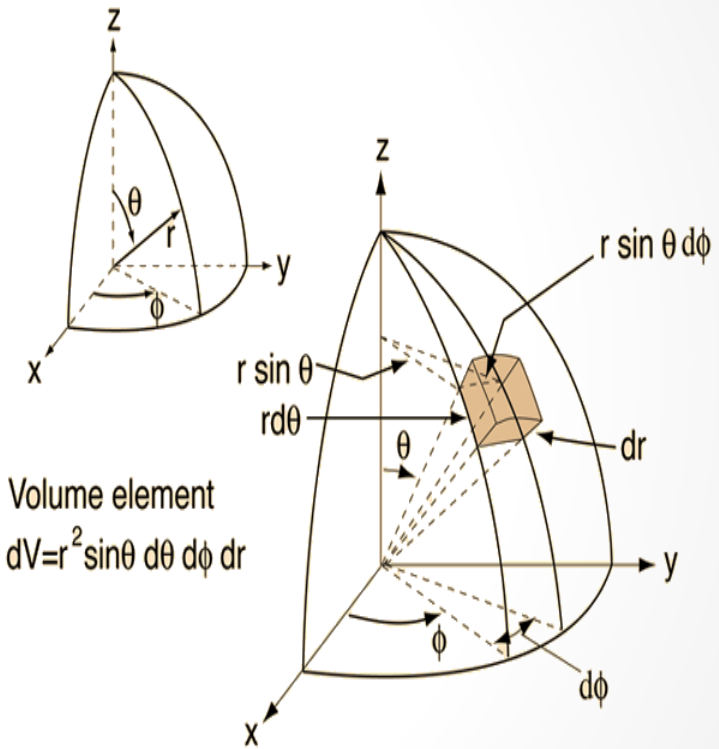
3. A parte radial da função de onda do átomo de H – potencial coulombiano atrativo.

4. Os estados degenerados em energia: estados de mesma energia e diversos módulos de momento angular e diferentes L_z.

Operador laplaciano: de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas (Mostre formalmente!)

- Para fazer a demonstração a partir das cooordenadas cartesianas lembre-se que:

- $x = r sen\theta cos\phi$
- $y = r sen\theta sen\phi$
- $z = r cos\theta$



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

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

Operadores momento angular e módulo ao quadrado em coordenadas esféricas

(Mostre formalmente!)

$$\hat{\vec{L}} = \hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k} =$$

$$= i\hbar[sen\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi}]\vec{i} +$$

$$+ i\hbar[-\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g\theta sen\phi \frac{\partial}{\partial\phi}]\vec{j} -$$

$$- i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}\vec{k}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2[\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

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:**

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

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

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

- ***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)):**

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

$$L^2Y(\theta,\phi)=CY(\theta,\phi)$$

- **Conclusão: para qualquer potencial central o quadrado do momento angular é uma constante, portanto o seu módulo, também o é.**

Equação da parte angular (dedução em classe)

- **A equação da parte angular , para todo potencial central V(r) atrativo, quando impostas as condições de função finita, com derivada contínua e finita, em particular Y(θ,0)=Y (θ,2π), e ainda normalizável:**

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

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

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

$$\ell=0,1,2.3...(n-1)$$

$$m_\ell=0,\pm1,\pm2...\pm\ell$$

- **Portanto o momento angular total além de constante é quantizado, e pode ter valor nulo.**

A parte angular dos auto estados de energia dos estados ligados de potenciais centrais

- **Se chega também com o método de separação de variáveis:**

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

- **As funções $Y_{\ell,m\ell}(\theta,\phi)$ são os chamados harmônicos esféricos.**
- **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, e é quantizada.**

Resultados da parte angular da função de onda de potenciais centrais

1. Todos os estados ligados de 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. Uma das componentes do momento angular, que chamamos de **componente z**, é também constante e quantizada com número quântico m_ℓ: $L_z=m_\ell\hbar$ com $m_\ell=0, \pm1, \pm 2... \pm \ell$.

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

Normalização da função de onda em coordenadas esféricas – potenciais centrais

- **A parte angular das auto-funções de energia, os harmônicos esféricos, são ortonormais, como todo conjunto completo de auto-funções, ou seja:**

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

Parte angular de toda auto-função de energia de estado ligado de potencial central: funções ortonomais.

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

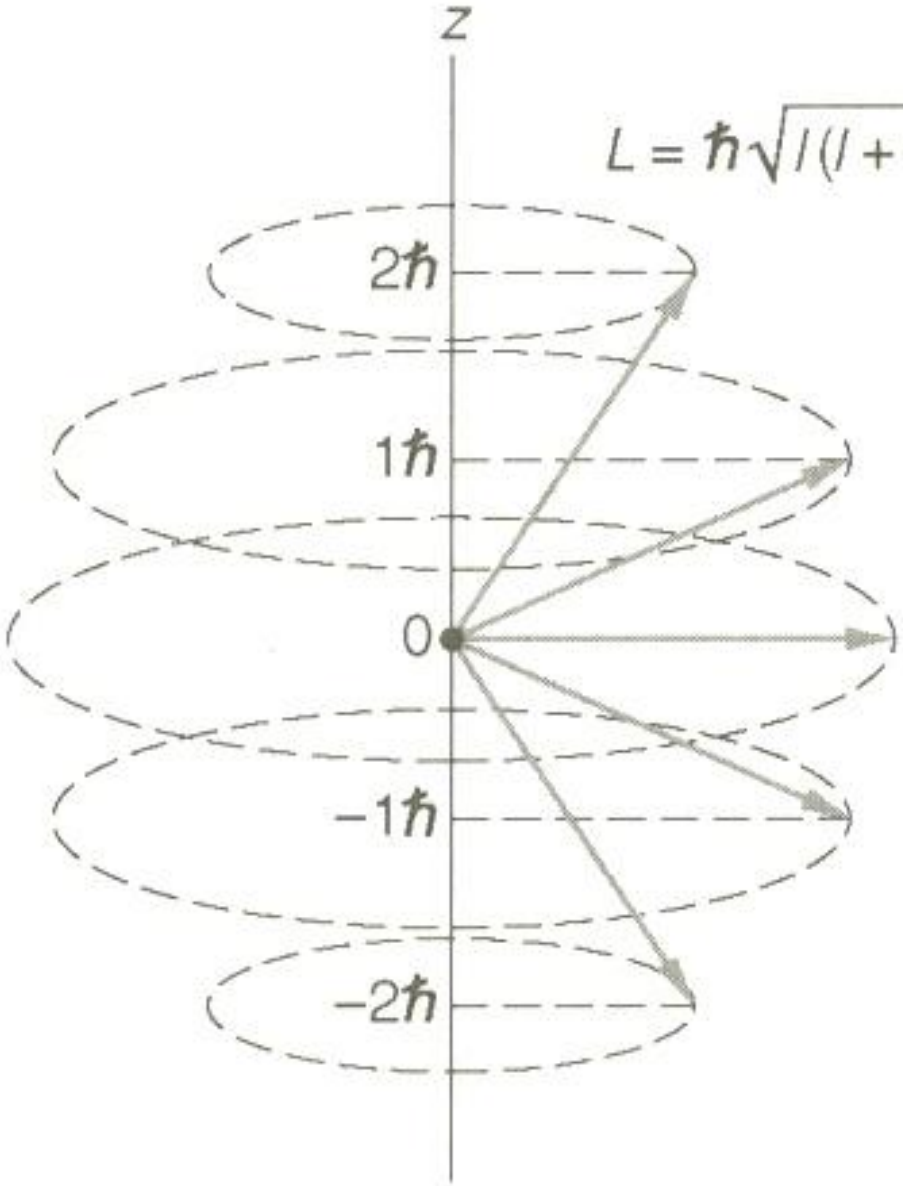
As funções de onda com m_ℓ=0, ou L_z=0 não dependem explictamente de ϕ.

O quadrado dos harmônicos esféricos, para qualquer ℓ e m_ℓ, independe de ϕ.

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



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

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 do átomo de H

- A equação da parte radial que depende do potencial:

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

$$\Rightarrow\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+V(r)+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right\}R(r)=ER(r)$$

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

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

n=1,2,3... e ℓ=0,1,2...(n-1)

Aauto-valores da energia - átomo de H

- **Os auto-valores das auto-funções são:**
- $$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{\mu}{2\hbar^2}\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\right]^2 = -\frac{1}{n^2}13{,}60eV$$ **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.**
- **As auto-funções de energia são:**

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r},t) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\phi)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

A parte radial da função de onda do H

- A função de onda R(r) é determinada a partir da condição assintotica $R(r\to\infty)=0$, que torna R(r) finita para todo r e normalizável :

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

- O polinômio $G_{n,\ell}(r)$ é o polinômio de Laguerre.
- Observe que:
- 1. o produto $r^{\ell}L_{n,\ell}(r)$ domina quando $r\to 0$. $L_{n,\ell}(r)$ é chamado de polinômio associado de Laguerre);
- $e^{-\frac{r}{na_o}}$ domina para $r\to\infty$
- a_o é o raio de Bohr
- 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.

Normalização da função de onda em coordenadas esféricas – potenciais centrais

- **Cada parte da função de onda, por conveniência, é normalizada de forma independente. Mas cuidado com o elemento de volume:**

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

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

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

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

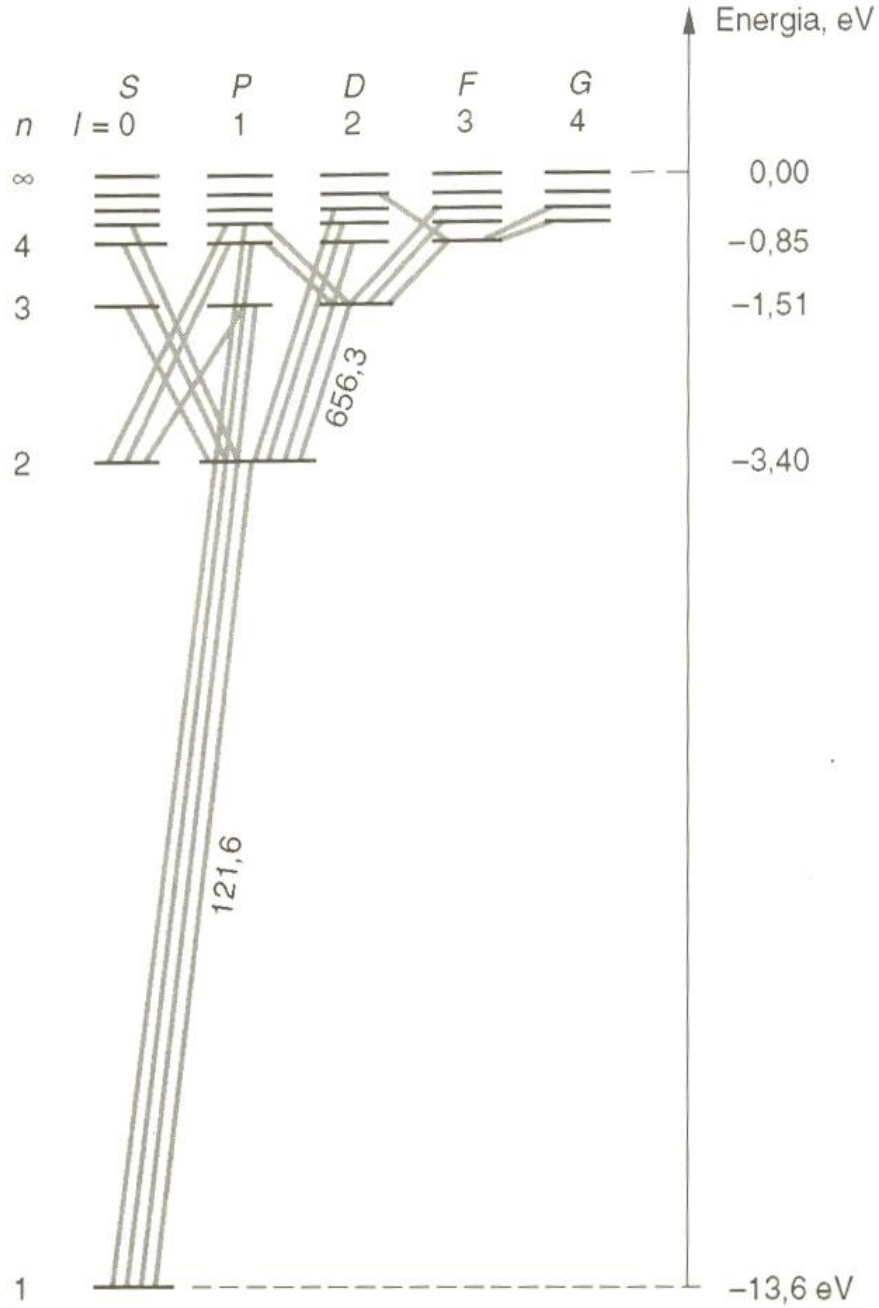
Nomes aos estados em função dos números quânticos do módulo do momento angular

1. **Estado *s*:** $\ell=0 \Rightarrow L=0 \Rightarrow m_\ell=0 \Rightarrow L_z=0 \Rightarrow$ **Só há um estado *s*.**

2. **Estados *p*:** $\ell=1 \Rightarrow L=2^{1/2}\hbar \Rightarrow m_\ell=1$ ou $m_\ell=0$ ou $m_\ell=-1$ $\Rightarrow L_z=1\hbar$ ou $L_z=0$ ou $L_z=-1\hbar \Rightarrow$ **Há três diferentes estados *p*.**

3. **Estados *d*:** $\ell=2 \Rightarrow L=6^{1/2}\hbar \Rightarrow m_\ell=2$ ou $m_\ell=1$ ou $m_\ell=0$ ou $m_\ell=-1$ ou $m_\ell=-2 \Rightarrow L_z=2\hbar$ ou $L_z=1\hbar$ ou $L_z=0$ ou $L_z=-1\hbar$ ou $L_z=-2\hbar \Rightarrow$ **Há cinco diferentes estados *d*.**

etc, etc,



A degenerescência dos auto-estados de energia: **diferentes estados** (diferentes funções de onda) **com a mesma energia.**

Nesta figura só estão diferenciados os estados com diferentes ℓ. (Há "degenerescência escondida" na componente z do momento angular orbital.)

É obedecida a regra de transição do princípio de correspondência: $\Delta\ell=\pm 1$

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

Compare com o modelo de Bohr e a quantização de Wilson-Sommerfeld.

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. Primeiro estado excitado: n=2; E_2=-13,60eV/4=-3,40eV

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 $\Rightarrow$ $n^2=2^2=4$.