Universidade de São Paulo
Instituto de Física

FÍSICA MODERNA I
AULA 23

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

1o. Semestre de 2015

Monitor: Gabriel M. de Souza Santos

Página do curso:
http://disciplinas.stoa.usp.br/course/view.php?id=5215

12/06/2015

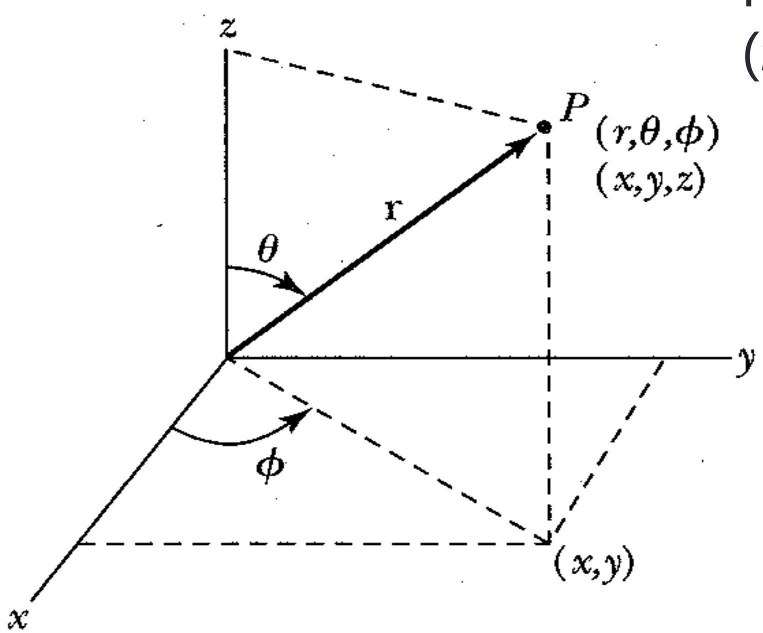
Forças centrais $\longrightarrow$ Interação Coulombiana entre um elétron e o núcleo de um átomo

Agora é função das coordenadas r, θ e ϕ

Átomo de hidrogênio

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

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



Relações entre coordenadas esféricas (r,θ,φ) e cartesianas (x,y,z)

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

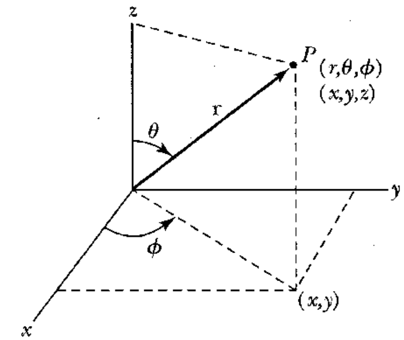
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

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

$\phi = \tan^{-1}\dfrac{y}{x}$ (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

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

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

Ao aplicarmos a equação de Schrödinger temos:

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

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 θ e ϕ

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 $\mathrm{sen}^2\theta$ e rearranjar: $\cancel{Y(\theta,\varphi)sen^2\theta}$

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

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

Separação de variáveis $\quad Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

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

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 ϕ é bem conhecida e tem soluções oscilatórias da forma:

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

Aí aparece uma diferença fundamental com a partícula na caixa 3D: a variável ϕ 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:

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

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

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 *r*

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

Parte que depende de θ

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

Novamente a equação (1) depende de r e a equação (2) depende de θ, logo podemos escrever uma constante de igualdade entre as duas equações como:

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

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

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

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

Soluções: Funções de Legendre

As soluções aceitáveis para θ são funções de Legendre variam com ℓ e m

$$\Theta_{\ell m}(\theta)$$

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

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

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

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

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

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 ℓ 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.

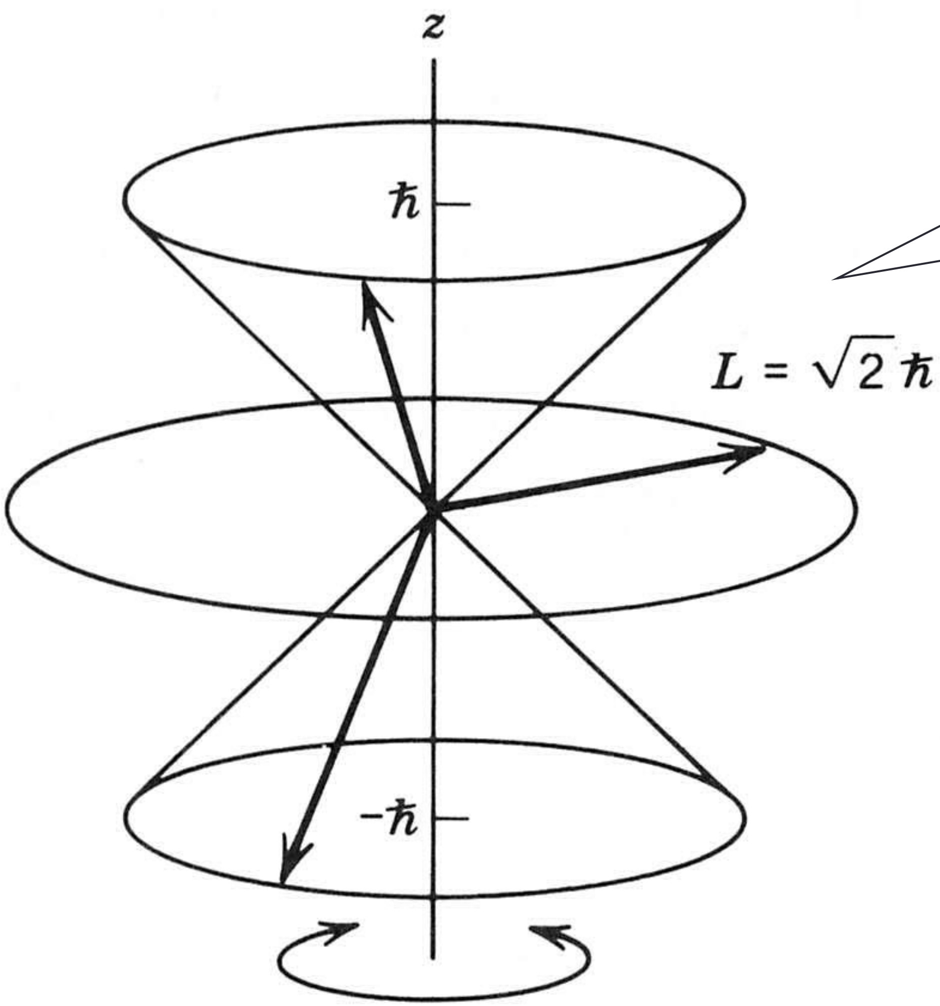
$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

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

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

$$L_z = m_l\hbar \quad m = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots,$$

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

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)

Não confundir com precessão!

Quantização da energia

Até agora só tratamos da parte angular, que dependia apenas 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:

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

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

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

que pode ser escrita de forma equivalente como:

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

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

potencial efetivo:

$$V_{\text{eff}}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)$$

Portanto as soluções $rR(r)$ para um potencial $V_{eff}(r)$ devem apresentar as mesmas propriedades que as $\psi(x)$ para um potencial $V(x)$.
Cuidados necessários: x varia em $[-\infty, \infty]$ em 1D,
enquanto r varia em $[0, \infty]$ em 3D.

Como no caso em x, a eq. de Schrödinger deve apresentar uma família de soluções apropriadas, correspondendo a um conjunto de energias permitidas. 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.

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell + 1)$$

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

Então podemos reescrever a eq. da parte radial como uma eq. de autovalores:

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

Assim, as soluções estacionárias devem apresentar a seguinte estrutura:

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

R_{nl} (r) funções radiais e E_{nl} autovalores de energia

E podemos notar que o nosso problema 3D requer, como esperado, o aparecimento de 3 números quânticos. Como vimos, ℓ e m estão associados à parte angular da função de onda:

$$-\hbar^2\Lambda^2\Psi_{n\ell m}=\hbar^2\ell(\ell+1)\Psi_{n\ell m}$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Psi_{n\ell m}=\hbar m\Psi_{n\ell m}$$

E Ψ deve ter paridade bem definida, pois deve obedecer:

$\Psi_{n\ell m}\rightarrow(-1)^{\ell}\Psi_{n\ell m}$ na transformação $(x,y,z)\rightarrow(-x,-y,-z)$. E, finalmente:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{n\ell m}=E_{n\ell}\Psi_{n\ell m}$$

e podemos assumir que n indica os níveis de energia para um dado ℓ, de tal forma que as energias cresçam com n, como no caso 1D. Sabemos que a energia de um estado aumenta com o número de nós da função. Isso deve também ser verdade para $rR(r)$, pois satisfazem eqs. análogas. Assim, n deve ser um número quântico dos nós radiais, indicando o número de nós na função $rR(r)$.

Então podemos tirar uma primeira conclusão a respeito do problema de forças centrais:

devem existir funções de onda que sejam 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.

Devemos também notar que o número quântico m não aparece como índice da energia quantizada. Isso é assim porque ele não aparece na equação diferencial e portanto as soluções correspondentes não podem depender dele. Isso indica a existência de 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.
Essa degenerescência é mais uma conseqüência da simetria rotacional da força central. A força não provê uma direção natural para a escolha do eixo z, e, portanto, observáveis como a energia não podem depender de m, o número quântico associado a essa escolha.

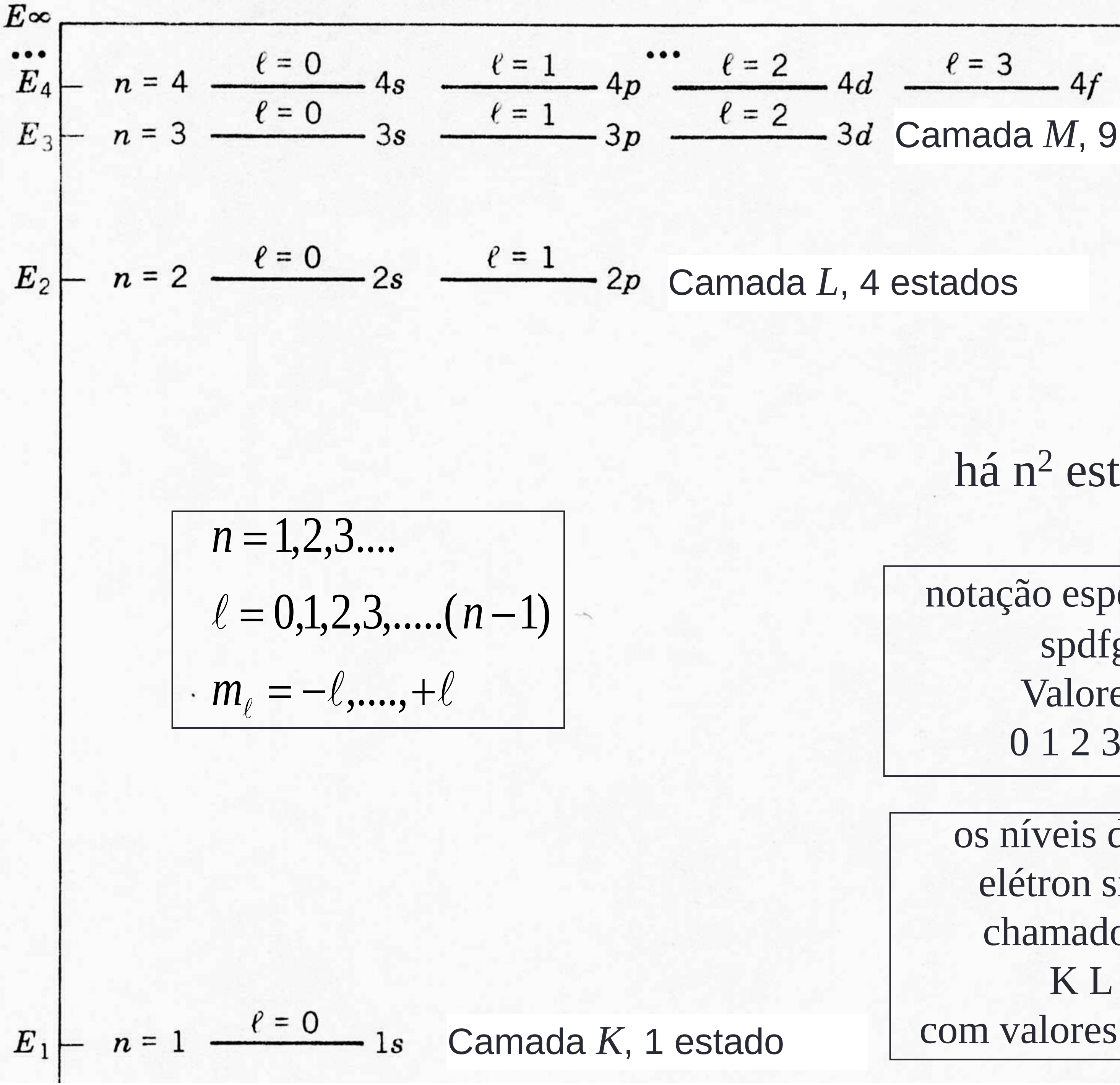
O problema 3D requer, como esperado, o aparecimento de 3 números quânticos. Como vimos, ℓ e m estão associados à parte angular da função de onda e para cada valor de $E_{n\ell}$ existem $2\ell + 1$ funções de onda diferentes, uma para cada possível valor de m. Dessa forma, a degenerescência do nível n, será: $d_n = n^2$

degenerescência

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi,t) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)e^{-E_{nl}t/\hbar}$$

$\boldsymbol{n} = 1, \boldsymbol{l} = 0, \boldsymbol{m} = 0$ $\quad \psi_{100} = R_{10}Y_{00}e^{-E_1 t/\hbar}$ estado não degenerado

$$\left.\begin{array}{ll} \boldsymbol{n} = 2, \boldsymbol{l} = 0, \boldsymbol{m} = 0 & \psi_{200} = R_{20}Y_{00}e^{-E_2 t/\hbar} \\ \boldsymbol{l} = 1; \boldsymbol{m} = 1, 0, -1 & \psi_{21m} = R_{21}Y_{1m}e^{-E_2 t/\hbar} \end{array}\right\} \text{4 estados degenerados}$$



Camada N, 16 estados

Camada M, 9 estados

Camada L, 4 estados

Camada K, 1 estado

$$d_n = n^2$$

há n^2 estados distintos

$$n = 1,2,3....$$
$$\ell = 0,1,2,3,.....(n-1)$$
$$m_\ell = -\ell,....,+\ell$$

notação espectroscópica
spdfgh....
Valores de l
0 1 2 3 4 5....

os níveis de energia do
elétron simples são
chamados camadas
K L M N...
com valores de n 1 2 3 4 ...

Soluções para a equação radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{d^2}{dr^2}rR - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)R = ER.$$

Vamos fazer mudanças de variáveis , introduzindo:

o raio de Bohr (a) e a energia de Rydberg:

$$r = a\rho = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu}\rho \qquad E = -\frac{\mu}{m_e}Z^2E_0\eta = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\eta.$$

$$dr = ad\rho$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} = \frac{\hbar^2}{\mu.a}$$

Ficando: $$-\frac{\hbar^2}{2\mu a^3\rho}\frac{d^2}{d\rho^2}a\rho R - \frac{\hbar^2}{\mu a^2\rho}R + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2\rho^2}\ell(\ell+1)R = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\eta R;$$

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:

$$R = e^{-\sqrt{\eta}\rho}\frac{F(\rho)}{\rho}$$

sendo que o polinômio F deve obedecer à seguinte equação:

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

com $\sqrt{\eta} = \frac{1}{n}$ sendo n a ordem do polinômio.

Assim, as funções são definidas por: $R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \dfrac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho}$ com $\rho = \dfrac{r}{a}$.

São as funções denominadas polinômios de Laguerre

Alguns exemplos de funções **radiais** normalizadas:

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

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

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

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

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

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