7 ÁTOMOS DE UM ELÉTRON

7.1 INTRODUÇÃO

A descrição de átomos de 1 elétron é o primeiro problema 3D para o qual vamos resolver a EQSCH neste curso. Ao contrário do modelo de Bohr, a solução da EQSCH, nos fornece a função de onda, que por sua vez, nos permite obter uma série de informações importantes sobre o sistema, como por exemplo:

(1) a densidade de probabilidade;
(2) a descrição correta do momento angular do átomo;
(3) as probabilidades de transição entre os níveis de energia do átomo.

* Deve-se observar que o modelo de órbitas precisas de Bohr não está de acordo com o princípio da incerteza. Esse modelo pressupõe o conhecimento preciso da coordenada radial e da velocidade radial do elétron, ou seja, que $\Delta r = 0$ e $\Delta p_r = 0$, o que leva a $\Delta r \Delta p_r = 0$, e portanto, viola o princípio da incerteza.

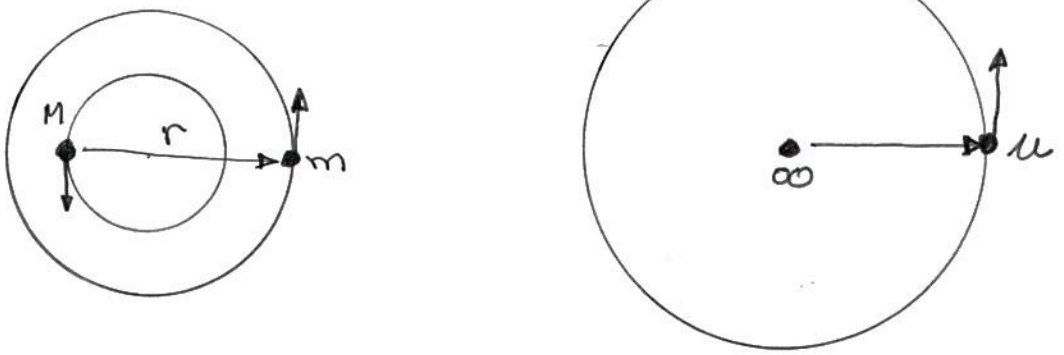
Como um passo inicial, vamos trocar o problema real de um elétron e um núcleo sujeitos à força coulombiana atrativa mútua pelo problema "modelo" de uma única partícula de massa reduzida

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

$m \rightarrow$ massa do elétron

$M \rightarrow$ massa do núcleo

se movendo ao redor de um ponto fixo. Uma demonstração rigorosa dessa equivalência é feita em um curso de Mecânica Quântica.



7.2 DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A expressão clássica para a energia do átomo é

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu} + V = E$$

Fazendo as substituições por operadores

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \ldots$$

temos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Atuando na função de onda, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(x,y,z,t)+V(x,y,z)\Psi(x,y,z,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

Como o potencial não depende do tempo, a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)\,e^{-iEt/\hbar}$$

onde $\psi(x,y,z)$ é a sol da EQSCH independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z)+V(x,y,z)\psi(x,y,z)=E\,\psi(x,y,z)$$

7.3 SEPARAÇÃO DA EQ. INDEPENDENTE DO TEMPO

A Eq. acima torna-se muito mais simples se escrita em coordenadas esféricas. V é escrito como

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

de forma que não depende de θ e ϕ. Isso permite resolver a EQSCH por separação de variáveis.

Tomando o ∇^2 em coordenadas esféricas,

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

e supondo que ψ possa ser escrita como

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi),$$

a EQSCH torna-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{\Theta\Phi}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{R\Theta}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{R\Phi}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right\} + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Multiplicando por

$$-\frac{2\mu r^2\operatorname{sen}^2\theta}{\hbar^2 R\Theta\Phi}$$

temos

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\frac{\operatorname{sen}^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{\operatorname{sen}\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

$$-\frac{2\mu r^2\operatorname{sen}^2\theta}{\hbar^2}\left[E - V(r)\right]$$

Como o lado esquerdo só depende de φ e o lado direito só depende de r e θ, eles devem ser

iguais à mesma constante, que vamos chamar de C_1. Assim

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = C_1\Phi \qquad (1)$$

$$-\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{1}{\Theta \operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E - V(r)] = \frac{C_1}{\operatorname{sen}^2\theta}$$

A última Eq pode ser reescrita como

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E - V(r)] = -\frac{C_1}{\operatorname{sen}^2\theta} - \frac{1}{\Theta \operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

Como o lado esquerdo só depende de r e o lado direito só de θ, ambos devem ser iguais à mesma constante, que chamaremos de C_2. Assim

$$-\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{C_1\Theta}{\operatorname{sen}^2\theta} = C_2\Theta \qquad (2)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]R = C_2\frac{R}{r^2} \qquad (3)$$

Portanto, temos 3 Eqs de 1 variável.

7.4 SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES

A EQUAÇÃO EM φ (Eq. 1)

* Vamos supor que $c_1 > 0$. Assim a Eq. (1) tem soluções do tipo

$$\Phi = e^{\sqrt{c_1}\,\varphi} \qquad \text{ou} \qquad \Phi = e^{-\sqrt{c_1}\,\varphi}$$

Mas, fisicamente, $\varphi = 0$ e $\varphi = 2\pi$ é a mesma coisa. Portanto devemos ter

$$\Phi(2\pi) = \Phi(0) \quad \Rightarrow \quad e^{\pm\sqrt{c_1}\,2\pi} = e^0 = 1.$$

Mas isso é impossível para qualquer $c_1 > 0$. Φ tem que ser uma função oscilatória, e portanto c_1 tem que ser negativo.

* se $c_1 \leq 0$, podemos chamar $c_1 = -m_\ell^2$.

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m_\ell^2\,\Phi \qquad (4)$$

As soluções são do tipo

$$\Phi(\varphi) = e^{i m_\ell \varphi}$$

$$\Phi(2\pi) = \Phi(0) \quad \Rightarrow \quad e^{i m_\ell 2\pi} = 1$$

$$\Rightarrow m_\ell = \cdots, -2, -1, 0, 1, 2, \cdots$$

m_ℓ tem que ser um número inteiro (positivo, negativo ou zero).

A EQUAÇÃO EM θ.

Agora a Eq. (2) pode ser reescrita como

$$-\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{m_\ell^2}{\operatorname{sen}^2\theta}\Theta=c_2\Theta \qquad (5)$$

Pode-se mostrar (não vamos fazer isso) que a Eq. acima só possui soluções fisicamente aceitáveis (finitas no intervalo $0\leq\theta\leq\pi$) se

$$c_2=\ell(\ell+1)$$

onde ℓ é um número inteiro maior ou igual ao módulo de m_ℓ:

$$\ell\geq|m_\ell|$$

As soluções têm a forma

$$\Theta_{\ell m_\ell}(\theta)=(\operatorname{sen}\theta)^{|m_\ell|}\,F_{\ell|m_\ell|}(\cos\theta)$$

$F_{\ell|m_\ell|}$: polinômios em $\cos\theta$ cuja forma é especificada por ℓ e $|m_\ell|$

Note que na Eq. (5) aparece m_ℓ^2, de forma que a Eq. para m_ℓ e $-m_\ell$ é a mesma. Por isso, as soluções dependem de $|m_\ell|$.

A EQUAÇÃO EM r

Agora a Eq. (3) pode ser reescrita como

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(r)]R=\ell(\ell+1)\frac{R}{r^2} \qquad (6)$$

Pode-se mostrar que esta Eq. só admite soluções fisicamente aceitáveis (finitas no intervalo $0<r<\infty$) se a energia assumir valores dados por

$$E_n=-\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

onde n é um número inteiro maior ou igual a $\ell+1$:

$$n \geq \ell+1.$$

As soluções têm a forma

$$R_{n\ell}(r)=e^{-Zr/na_0}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^{\ell}G_{n\ell}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)$$

↙ polinômios em Zr/a_0 cuja forma é especificada por n e ℓ.

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \longrightarrow \text{raio de Bohr}$$

* A solução da EQSCH para átomos de 1 elétron leva à mesma expressão para a

energia que o modelo de Bohr.

7.5 AUTOVALORES, NÚMEROS QUÂNTICOS E DEGENERESCÊNCIA

Apesar da energia depender somente de n, as autofunções dependem de 3 números quânticos:

$n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ — número quântico principal

$\ell = 0, 1, 2, \ldots (n-1)$ — número quântico azimutal

$m_\ell = -\ell, -\ell+1, \ldots, 0, 1, \ldots \ell-1, \ell$ — número quântico magnético

3 num quânticos n, ℓ, m_ℓ $\longleftrightarrow$ 3 variáveis r, θ, φ

Para cada valor de n, temos n valores possíveis para ℓ.

Para cada valor de ℓ, temos $2\ell+1$ valores de m_ℓ.

Para cada valor de n, temos

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2\ell + 1 = n^2 \longrightarrow \text{é uma PA.}$$

funções de onda diferentes.

Por exemplo, para $n=2$, temos

$n=2$ $\quad$ $\ell=0$ $\quad$ $m_\ell=0$

$\ell=1$ $\quad$ $m_\ell=-1$
$m_\ell=0$
$m_\ell=1$

Portanto temos $2^2=4$ autofunções diferentes correspondendo à mesma energia (mesmo $n=2$).

* Autofunções diferentes correspondentes à mesma energia (ou a um mesmo autovalor associado a outra grandeza) são chamadas degeneradas.

DEGENERESCÊNCIA

A degenerescência é sempre uma consequência de alguma simetria do potencial:

(1) Para átomos de 1 elétron $V(r)$, não depende de θ e nem de φ. Como m_ℓ está associado à orientação do átomo no espaço (mais detalhes na sec. 7.9), a energia não pode depender de m_ℓ.

Existe uma degenerescência correspondente na Mecânica Clássica do movimento planetário: a energia não depende da orientação do plano da órbita.

(2) A degenerescência em ℓ é consequência da forma $V \propto 1/r$ do potencial coulombiano. Na mecânica quântica do átomo de 1 elétron, ℓ está associado ao momento angular do átomo e a energia não depende do momento angular (mais detalhes na sec. 7.9).

Degenerescência clássica no mov. planetário: a energia só depende do semieixo maior da órbita elíptica; o momento angular depende também do semieixo menor. Órbitas com momentos angulares diferentes podem ter a mesma energia.

7.6 AUTOFUNÇÕES

As autofunções do átomo de 1 elétron têm a forma

$$\psi_{n\ell m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\,\Theta_{\ell m_\ell}\,e^{im_\ell\varphi}$$

Algumas autofunções normalizadas (no livro tem mais na pg 312):

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0}\, e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0}\, e^{-Zr/2a_0} \operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

7.7 DENSIDADES DE PROBABILIDADE

A densidade de probabilidade pode ser escrita como

$$P(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r},t)\,\Psi(\vec{r},t) = \psi^*(\vec{r})\,\psi(\vec{r})$$

Uma vez que

$$\Phi^*_{me}(\varphi)\,\Phi_{me}(\varphi) = e^{-ime\varphi}\, e^{ime\varphi} = \underline{1},$$

$$P(\vec{r}) = P(r,\theta) = R^*_{ne}(r) R_{ne}(r)\, \Theta^*_{lme}(\theta)\,\Theta_{lme}(\theta)$$

A probabilidade de se encontrar o elétron dentro de um elemento de volume $d\tau$ centrado em $\vec{r}$ é

$$P(r,\theta)\,d\tau = R^*_{ne}(r) R_{ne}(r)\, \Theta^*_{lme}(\theta)\,\Theta_{lme}(\theta)\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$$

A seguir vamos analisar separadamente as dependências de P em relação a r e θ.

DENSIDADE DE PROBABILIDADE RADIAL

Como o volume de uma casca esférica de raio r e espessura dr é $4\pi r^2 dr$, define-se a densidade de probabilidade radial como

$$P_{n\ell}(r)\,dr = N_{n\ell} R^{*}_{n\ell}(r)\, R_{n\ell}(r)\, r^2\, dr$$

$P_{n\ell}(r)\,dr$ é a probabilidade de se encontrar o eletron entre as esferas de raio r e $r+dr$. $N_{n\ell}$ é uma constante de normalização, tal que

$$\int_0^\infty P_{n\ell}(r)\,dr = 1$$

O valor esperado da coordenada radial é

$$\bar{r}_{n\ell} = \int_0^\infty r\, P_{n\ell}(r)\,dr$$

Pode-se mostrar (não faremos isso) que, em geral,

$$\bar{r}_{n\ell} = \frac{n^2 a_0}{Z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2}\right]\right\} \qquad (7)$$

O valor do raio obtido no modelo de Bohr é

$$r_{Bohr} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Da Eq. (7) pode-se ver que (para $Z=1$):

$$\bar{r}_{10} = \frac{3}{2} a_0, \quad \bar{r}_{20} = 6 a_0, \quad \bar{r}_{21} = 5 a_0$$

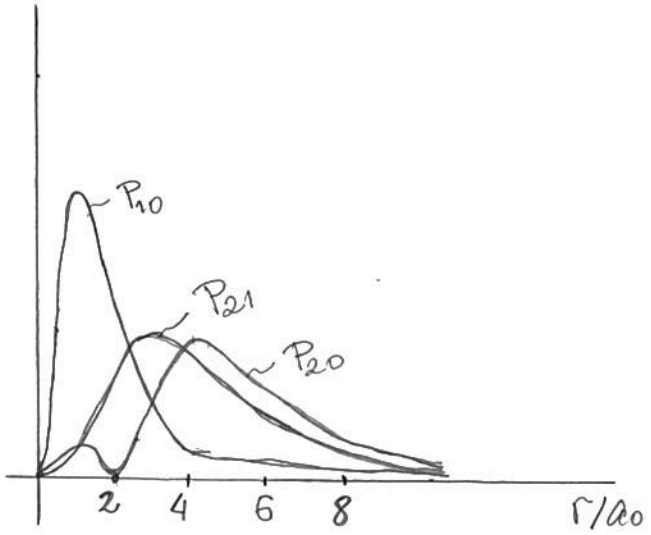
As densidades de probabilidade radial normalizadas são

$$P_{10} = \frac{4}{a_0}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-2r/a_0} :$$

$$P_{20} = \frac{1}{8 a_0}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}$$

$$P_{21} = \frac{1}{24 a_0}\left(\frac{r}{a_0}\right)^4 e^{-r/a_0}$$

Os gráficos de $P(r)$ são mostrados abaixo



* Para checar as ctes de normalização, use o fato que, para m inteiro,

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} dx = m!$$

Ex. 7.3 Valor mais provável de r para o estado fundamental do átomo de hidrogênio ($n=1$, $\ell=0$).

$$\frac{dP_{10}}{dr} = \frac{4}{a_0^3}\, 2r\left(1-\frac{r}{a_0}\right) e^{-2r/a_0}$$

$$\left(\frac{dP_{10}}{dr}\right)_{r_{10,max}} = 0 \quad \Rightarrow \quad r_{10,max} = a_0$$

Veja que $\overline{r}_{10} > r_{10,max}$

Isso ocorre porque a curva da densidade de probabilidade radial é assimétrica.

Em Mec. Quântica o conceito de órbita não faz sentido, mas os valores de $\overline{r}_{ne}$ e $r_{ne,max}$ dão uma noção do "tamanho do átomo".

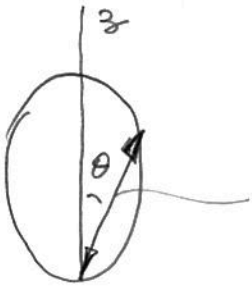
Em geral, tanto $\overline{r}_{ne}$ quanto $r_{ne,max}$ crescem aproximadamente com n^2:

$$\overline{r}_{ne} \sim r_{ne,max} \sim \frac{a_0}{Z} n^2$$

o que está de acordo com o modelo de Bohr.

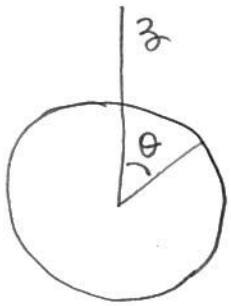
DEPENDÊNCIA DIRECIONAL DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE

É representada pelos diagramas polares de $\Theta^*(\theta)\,\Theta(\theta)$.



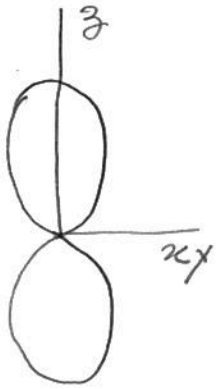
A distância até a origem é proporcional a $\Theta^*\Theta$.

$\ell = 0,\ m_\ell = 0 \Rightarrow \Theta^*\Theta = cte$



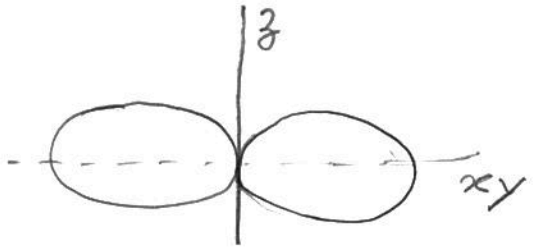
→ todas a direções são equivalentes.

$\ell = 1,\ m_\ell = 0 \Rightarrow \Theta^*\Theta \propto \cos^2\theta$



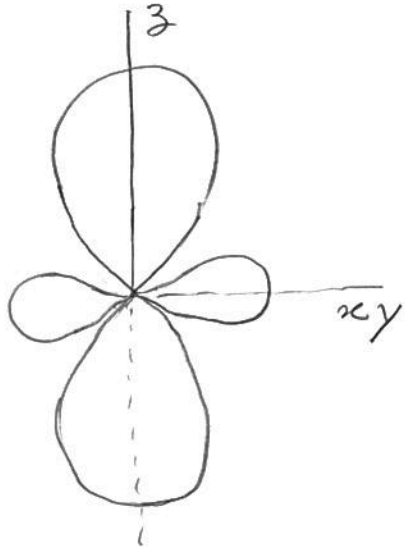
É mais provável encontrar o elétron próximo ao eixo z do que próximo ao plano xy

$\ell = 1, \; m_\ell = \pm 1 \Rightarrow \Theta^* \Theta \propto \text{sen}^2\theta$



É mais provável encontrar o elétron próximo ao plano xy.

$\ell = 2, \; m_\ell = 0 \Rightarrow \Theta^* \Theta \propto (3\cos^2\theta - 1)^2$ → Ver Tabela 7.2 no livro



Veja outras figuras no livro.

Girando as figuras 2D em torno do eixo z, obtêm-se uma representação 3D da dependência direcional da densidade de probabilidade (fig 7.10).

* Leia no livro a discussão sobre medidas de densidade de probabilidade e identificação de uma direção preferencial no espaço (pags 323-326)

7.8 MOMENTO ANGULAR ORBITAL

O momento angular clássico de uma partícula é definido como

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

e as componentes cartesianas de $\vec{L}$ são

$$L_x = y p_z - z p_y \qquad L_y = z p_x - x p_z$$

$$L_z = x p_y - y p_x$$

Substituindo os momentos pelos operadores correspondentes

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \cdots$$

$\wedge$ significa operador

temos os operadores para as componentes do momento angular

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \tag{8}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \tag{9}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \tag{10}$$

As expressões correspondentes em coordenadas esféricas são

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \tag{11}$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{cotg}\theta \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \tag{12}$$

$$\tilde{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad (13)$$

Para mostrar a igualdade destas expressões é mais fácil partir das Eqs em coord esféricas e chegar nas Eqs em coord cartesianas.

Verificação:

$$x = r\,\mathrm{sen}\theta\cos\varphi \qquad y = r\,\mathrm{sen}\theta\,\mathrm{sen}\varphi \qquad z = r\cos\theta$$

Assim

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial \theta}$$

$$= r\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial x} + r\cos\theta\,\mathrm{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial y} - r\,\mathrm{sen}\theta\frac{\partial}{\partial z} \qquad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial \varphi}$$

$$= -r\,\mathrm{sen}\theta\,\mathrm{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial x} + r\,\mathrm{sen}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial y} \qquad (15)$$

A última Eq. pode ser reescrita como

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}$$

o que demonstra a equivalência das expressões para $\tilde{L}_z$ em coord esféricas e cartesianas.

Substituindo (14) e (15) em (11) e (12) chega-se nas Eqs (8) e (9), respectivamente.

O OPERADOR $\hat{L}^2$

Define-se o operador $\hat{L}^2$ como

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

onde $\hat{L}_x^2 = \hat{L}_x \hat{L}_x, \ldots$.

$$\hat{L}_x^2 = (-i\hbar)^2 \left(\operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$
$$\left(\operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -\hbar^2 \left\{ \operatorname{sen}^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} \right.$$
$$- \operatorname{sen}\varphi \cos\varphi \operatorname{cossec}^2\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} + \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}$$
$$+ \operatorname{cotg}\theta \cos^2\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}^2\theta \cos^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$
$$\left. - \operatorname{cotg}^2\theta \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$

$$\hat{L}_x^2 = -\hbar^2 \left\{ \operatorname{sen}^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{cotg}^2\theta \cos^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \operatorname{cotg}\theta \cos^2\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} \right.$$
$$- \operatorname{sen}\varphi \cos\varphi \left(\operatorname{cotg}^2\theta + \operatorname{cossec}^2\theta\right) \frac{\partial}{\partial\varphi}$$
$$\left. + 2 \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} \right\}$$

Analogamente

$$\hat{L}_y^2 = -\hbar^2 \left\{ \cos^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{cotg}^2\theta \operatorname{sen}^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \operatorname{cotg}\theta \operatorname{sen}^2\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} \right.$$
$$+ \operatorname{sen}\varphi \cos\varphi \left(\operatorname{cotg}^2\theta + \operatorname{cossec}^2\theta\right) \frac{\partial}{\partial\varphi}$$
$$\left. - 2 \operatorname{cotg}\theta \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} \right\}$$

$$\hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Portanto

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{cossec}^2\theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \operatorname{cotg}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\}$$

ou

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (16)$$

7.9 EQUAÇÕES DE AUTOVALOR

Uma Eq do tipo

$$\hat{O}\psi = a\psi$$

onde $\hat{O}$ é um operador, ψ uma função e a uma constante, é chamada equação de autovalor. ψ é chamado autofunção e a autovalor.

* Eq. de autovalor para $\hat{L}_z$ (Ex 7-6).

$$\hat{L}_z \psi_{n\ell m_\ell} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{n\ell m_\ell}$$

$$= -i\hbar R_{n\ell}(r)\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) \frac{d}{d\varphi} e^{i m_\ell \varphi} \qquad \Phi(\varphi) = e^{i m_\ell \varphi}$$

$$= \hbar m_\ell R_{n\ell}(r)\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) e^{i m_\ell \varphi}$$

ou

$$\hat{L}_z \psi_{nlm_l} = m_l \hbar \psi_{nlm_l} \qquad (17)$$

Portanto, ψ_{nlm_l} é autofunção de $\hat{L}_z$ com autovalor $m_l \hbar$.

* Eq. Autovalor para $\hat{L}^2$ (Problema 7-14).

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm_l} = -\hbar^2 \left\{ \frac{R_{nl} e^{im_l\varphi}}{\operatorname{sen}\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{d}{d\theta}\Theta_{lm_l}\right) + \frac{R_{nl}\Theta_{lm_l}}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} e^{im_l\varphi} \right\}$$

$$= +\hbar^2 R_{nl} e^{im_l\varphi} \left\{ -\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\Theta_{lm_l}}{d\theta}\right) + \frac{m_l^2}{\operatorname{sen}^2\theta}\Theta_{lm_l} \right\}$$

Mas, de acordo com a Eq (5) da pg 7, com $C_2 = l(l+1)$, a chave acima é igual a $l(l+1)\Theta_{lm_l}$. Assim

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm_l} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm_l} \qquad (18)$$

Portanto ψ_{nlm_l} é autofunção de $\hat{L}^2$ com autovalor $l(l+1)\hbar^2$.

AUTOVALORES E VALORES ESPERADOS

O valor esperado de $\hat{L}_z$ no estado descrito pela autofunção $\psi_{n\ell m_\ell}$ é dado por

$$\bar{L}_z = \int \psi^*_{n\ell m_\ell} \hat{L}_z \psi_{n\ell m_\ell} d\tau = m_\ell \hbar \int \psi^*_{n\ell m_\ell} \psi_{n\ell m_\ell} d\tau$$

$$= m_\ell \hbar \qquad (19)$$

Este resultado estabelece que a média de um grande número de medidas de L_z é igual a $m_\ell \hbar$. Por outro lado,

$$\overline{L_z^2} = \int \psi^*_{n\ell m_\ell} \hat{L}_z^2 \psi_{n\ell m_\ell} d\tau$$

$$= m_\ell \hbar \int \psi^*_{n\ell m_\ell} \hat{L}_z \psi_{n\ell m_\ell} d\tau$$

$$= (m_\ell \hbar)^2$$

ou seja, a média de uma série de medidas de L_z^2 é $(m_\ell \hbar)^2$.

Note que

$$\overline{L_z^2} = (\bar{L}_z)^2$$

O fato da média dos quadrados ser igual ao quadrado da média implica que todas as medidas de L_z, para átomos no estado quântico descrito por $\psi_{n\ell m_\ell}$, dá $m_\ell \hbar$. Isso é

geral. se

$$\hat{O}\psi = a\psi,$$

todas as medidas da grandeza física associada ao operador $\hat{O}$, em sistemas idênticos no estado quântico descrito por ψ, dão sempre o mesmo resultado, a. Por exemplo, todas as medidas de L^2 em átomos de hidrogênio no estado $\psi_{n\ell m_\ell}$ dão como resultado $\ell(\ell+1)\hbar^2$.

Em outras palavras, qualquer medida de L dá $\sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar$.

Note que a Eq (17) contém muito mais informação que a Eq. (19)!

* OPERADORES $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$.

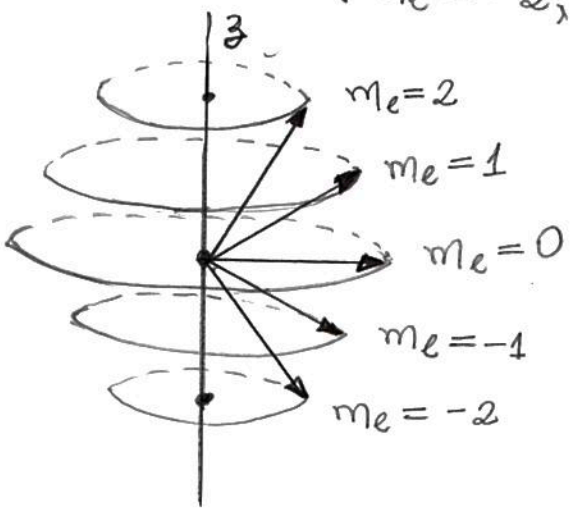
Pode-se mostrar que $\psi_{n\ell m_\ell}$ não é autofunção de $\hat{L}_x$ nem $\hat{L}_y$, e que

$$\overline{L_x} = \overline{L_y} = 0$$

Medidas de L_x e L_y, ao contrário de L e L_z, podem dar qualquer resultado, desde que

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 = [\ell(\ell+1) - m_\ell^2]\hbar^2$$

Veja uma representação esquemática do vetor momento angular (em unidades de $\hbar$) para $\ell = 2$ ($m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$).



Em todos os casos

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

De acordo com a mecânica quântica, não é possível medir com precisão absoluta duas componentes do momento angular. se medirmos L_z, não podemos medir simultaneamente nem L_x, nem L_y. Em outras palavras, não é possível escrever uma autofunção que seja ao mesmo tempo autofunção de L_z, L_x e L_y.

Afirmar que um átomo de um elétron está no estado quântico descrito pela autofunção $\psi_{n\ell m_\ell}$ é equivalente a afirmar que existem três grandezas físicas cujos resultados de medidas são conhecidos: a energia, o módulo e a componente z do momento angular. Isto significa que as medidas

dessas grandezas foram realizadas anteriormente.

Lista de exercícios: 1, 4, 5, 7, 8, 9, 14, 15, 16
17, 18, 19, 20, 21, 22, 23.