

Mecânica quântica em 3d

Sistemas típicos:

física atômica

física nuclear

física do estado sólido

1. **Partícula numa caixa 3d**

$$0 < x, y, z < L$$

$V = 0$ dentro da caixa

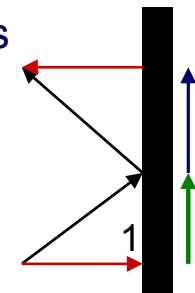
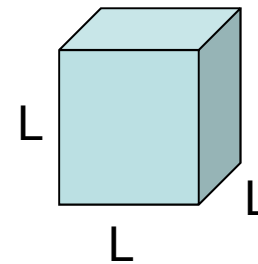
$V = \text{infinito}$ (nas paredes e fora da caixa)

Hipóteses: (i) forças exercidas pelas paredes são perpendiculares às paredes

(ii) colisões das partículas com as paredes são elásticas

(iii) apenas as componentes do momentum perpendiculares às paredes mudam de sinal, as outras permanecem inalteradas

$$\Psi(r,t) = 0 \quad \text{nas paredes e fora da caixa}$$



$$-\hbar^2/2m \nabla^2 \Psi(r,t) + V(r) \Psi(r,t) = i\hbar \partial \Psi / \partial t \quad - \text{Equação de Schrodinger}$$

onde $\nabla^2 \Psi = \partial^2 \Psi / \partial^2 x + \partial^2 \Psi / \partial^2 y + \partial^2 \Psi / \partial^2 z$

Se queremos encontrar os estados estacionários então todas as probabilidades são constantes no tempo e são dadas pelas soluções da equação de Schrodinger:

$$\Psi(r,t) = \Psi(r) e^{-i\omega t}$$

Substituindo na ES: $-\hbar^2/2m \nabla^2 \Psi(r) + V(r) \Psi(r) = \hbar \omega \Psi(r) = E \Psi(r)$ para uma partícula com $E = \hbar \omega$

Como o potencial é nulo dentro da caixa podemos adotar o método de SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS:

$$\Psi(r) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

$$-\hbar^2/2m \{ d^2[X(x) Y(y) Z(z)]/dx^2 + d^2[X(x) Y(y) Z(z)]/dy^2 + d^2[X(x) Y(y) Z(z)]/dz^2 \} \\ = E [X(x) Y(y) Z(z)]$$

Dividindo pela função de onda:

$$-\hbar^2/2m 1/X(x) d^2[X(x)]/dx^2 - \hbar^2/2m 1/Y(y) d^2[Y(y)]/dy^2 - \hbar^2/2m 1/Z(z) d^2[Z(z)]/dz^2 \\ = E$$

NOTE que as variáveis independentes estão isoladas, logo, cada um dos termos do lado esquerdo da equação são iguais a uma constante:

$$\begin{aligned} -\hbar^2/2m 1/X(x) d^2X/dx^2 &= E_1 & -\hbar^2/2m 1/Y(y) d^2Y/dy^2 &= E_2 \\ -\hbar^2/2m 1/Z(z) d^2Z/dz^2 &= E_3 \end{aligned}$$

E_i são constantes de separação, com

$$E_1 + E_2 + E_3 = E \quad 2$$

Desta forma temos: $-\hbar^2/2m \frac{1}{X(x)} \frac{d^2X}{dx^2} = E_1$

$$\frac{d^2X}{dx^2} = -2m E_1/\hbar^2 X(x) = k_1^2 X(x)$$

Solução geral será então: $\Psi_1 = A \sin k_1 x + B \cos k_1 x$

Mas em $x=0$ $\Psi_1=0 \rightarrow B=0$

em $x=L$, $\Psi_1=0 \rightarrow A \sin k_x L = 0$ e portanto $k_x L = n\pi$
como $k_x = 2\pi/\lambda_1 \rightarrow k_x L = 2\pi L/\lambda_1$ $n_1\pi = 2\pi L/\lambda_1 \rightarrow L = n_1\lambda_1/2$

um número inteiro de $\lambda/2$ cabe justo ao longo da direção x da caixa.

Momentum: $|p_x| = h/\lambda_1 = 2\pi\hbar/\lambda_1 = \hbar k_x = n_1\pi/L$ $n_1=1,2,3,\dots$

Analogamente temos que: $|p_y| = h/\lambda_2 = 2\pi\hbar/\lambda_2 = \hbar k_y = n_2\pi/L$ $n_2=1,2,3,\dots$

$|p_z| = h/\lambda_3 = 2\pi\hbar/\lambda_3 = \hbar k_z = n_3\pi/L$ $n_3=1,2,3,\dots$

As energias ficam então:

$$E = 1/2m(|p_x|^2 + |p_y|^2 + |p_z|^2) = \pi^2\hbar^2/2mL^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

3 números quânticos $\rightarrow$
3 graus de liberdade

Função de onda:

$$\Psi(x,y,z,t) = A \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z) e^{-i\omega t}$$

Para o estado fundamental:
 $n_1=n_2=n_3=1 \rightarrow k_x=k_y=k_z= \pi/L$

Como dentro do cubo a função de onda é diferente de zero $\rightarrow$ a dens. de probabilidade deve ser igual a 1 no volume do cubo

Exercício: Mostre que a constante $A = (2/L)^{3/2}$

A energia do estado fundamental será dada por: $E_{1,1,1} = 3\pi^2 \hbar^2/2mL^2$

Cálculo do 1º estado excitado: 3 estados degenerados (mesma energia):

$$E_{1,2,1} = E_{2,1,1} = E_{1,1,2} = 6\pi^2 \hbar^2/2mL^2$$

$\Psi_{2,1,1}$	$\Psi_{1,2,1}$	$\Psi_{1,1,2}$
$K_x = 2\pi/L \quad \lambda_1 = L$	$\lambda_1 = 2L$	$\lambda_1 = 2L$
$k_y = \pi/L \quad \lambda_2 = 2L$	$\lambda_2 = L$	$\lambda_2 = 2L$
$K_z = \pi/L \quad \lambda_3 = 2L$	$\lambda_3 = 2L$	$\lambda_3 = L$

$4E_0$	_____	12	nenhuma
$11/3 E_0$	_____	11	3
$3E_0$	_____	9	3
$2E_0$	_____	6	3
E_0	_____	3	nenhuma
		n^2	degenerescencia

$$E_0 = 3\pi^2 \hbar^2/2mL^2$$

A degenerescência é consequência direta da simetria do sistema, no caso descrito do cubo. Caso estivéssemos tratando de um paralelograma de lados diferentes $\rightarrow$ degenerescência seria removida!

n_1	n_2	n_3	n^2	degenerescência
1	1	1	3	0
2	1	1	6	3
1	2	1	6	
1	1	2	6	
1	2	2	9	3
2	1	2	9	
2	2	1	9	3
1	1	3	11	
3	1	1	11	
1	3	1	11	3
2	2	2	12	

Chamamos os inteiros n_1, n_2 e n_3 de **números quânticos**

As respectivas funções de onda são:

$$\Psi_{1,2,2}(x,y,z,t) = A \sin(\pi x/L) \cdot \sin(2\pi y/L) \cdot \sin(2\pi z/L) e^{-iE_{122}t}$$

$$\Psi_{2,1,2}(x,y,z,t) = A \sin(2\pi x/L) \cdot \sin(\pi y/L) \cdot \sin(2\pi z/L) e^{-iE_{212}t}$$

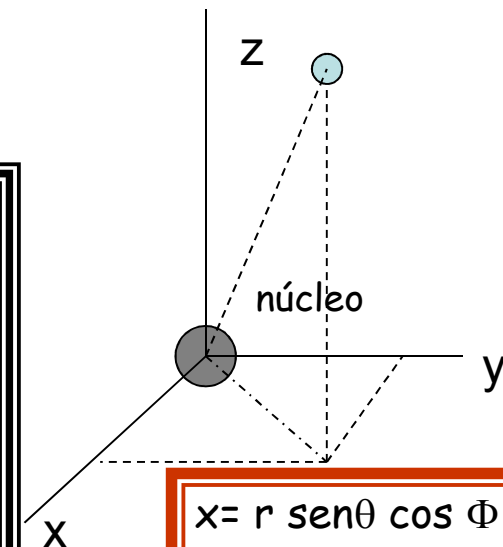
..... e assim por diante, ok?

Forças Centrais - Exemplo do ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Um elétron atômico é atraído pelo núcleo do átomo pela ação da força de Coulomb entre cargas opostas

Nota: O sistema de coordenadas mais conveniente p/ descrever o problema é esférica, centradas no centro (núcleo)

Se a força é conservativa a energia da partícula permanece constante e E pode ser quantizado



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

$$y = r \sin \theta \sin \Phi$$

$$z = r \cos \theta$$

5

Função de onda: $\Psi(r,t) = \Psi(r) e^{-i\omega t}$ (onda estacionária) com $\omega = E/\hbar$

No caso de forças centrais temos que o momentum angular L , em torno do centro da força
→ constante

EQUAÇÃO DE SCHRODINGER EM COORDENADAS ESFÉRICAS

O átomo de H pode ser considerado como uma partícula isolada, o elétron se movendo com energia cinética

$K = p^2/2m_e$ num campo elétrico dado por $V(r) = -ze^2/r$ $z = n^\circ \text{ atômico} = 1$ p/H

Caso o mov. do núcleo for levado em conta a massa será uma massa efetiva

$$\mu = Mm_e/(M+m_e) \text{ e a ES: } -\hbar^2/2\mu [\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2] + V\Psi = E\Psi$$

Coordenadas esféricas:

$$-\infty < x, y, z < \infty \Rightarrow 0 < r < \infty; \quad 0 < \theta < \pi \quad \text{e} \quad 0 < \Phi < 2\pi$$

Portanto ficamos com:

$$-\hbar^2/2\mu \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}) - \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Phi^2} \right] \right\} + V(r)\Psi = E\Psi$$

Vamos ver: quantização do momentum angular L e da energia

Condições que a Ψ deve satisfazer: 1. Resolver a ES

2. $\Psi(r)$ e $d\Psi/dr$ devem existir e ser contínuas, finitas e unívocas

3. $\Psi(r)$ e $d\Psi/dr$ devem tender a zero c/suficiente rapidez quando r tende para infinito para que a integral de normalização seja finita.

Fazendo agora separação de variáveis ficamos com: $\Psi(r, \theta, \Phi) = R(r) \cdot P(\theta) \cdot F(\Phi)$

As condições de contorno em cada uma dessas 3 funções vai fornecer um número quântico (equivalente ao problema de uma partícula numa caixa em 3D).

+ complicado a relação entre os n^{os} quânticos devido a maior complexidade do problema (potencial)

$$-\hbar^2/2\mu \left\{ 1/r^2 \frac{d}{dr} (r^2 P \cdot F \cdot dR/dr) - 1/r^2 \left[1/\sin\theta \frac{d}{d\theta} (\sin\theta R \cdot F \cdot dP/d\theta) + 1/\sin^2\theta R \cdot P \cdot d^2F/d\Phi^2 \right] \right\} + V(r) R \cdot P \cdot F = E R \cdot P \cdot F$$

Multiplicando por $-2\mu r^2/\hbar^2 R \cdot P \cdot F$

$$1/R(r) \frac{d}{dr} (r^2 dR/dr) + [1/F(\Phi) \sin\theta \frac{d}{d\theta} (\sin\theta dP/d\theta) + 1/F(\Phi) \sin^2\theta \frac{d^2F}{d\Phi^2}] - 2\mu r^2/\hbar^2 V(r) = -2\mu r^2/\hbar^2 E$$

$$1/R(r) \frac{d}{dr} (r^2 dR/dr) + 2\mu r^2/\hbar^2 [E - V(r)] = - [1/F(\Phi) \sin\theta \frac{d}{d\theta} (\sin\theta dP/d\theta) + 1/F(\Phi) \sin^2\theta \frac{d^2F}{d\Phi^2}]$$

só depende de r

depende das coordenadas angulares

➡ Como as variáveis são independentes, o lado direito e o lado esquerdo devem se igualar a uma constante

➡ colocamos a constante $= l(l+1) = C_r$

Como V depende apenas de $r \Rightarrow$ a solução do lado angular (direito) deve ser a mesma para qq potencial que dependa apenas de r (potenciais conservativos: Colombiano, gravitacional)

Solução da parte angular

$$-1/P \sin\theta \, d/d\theta(\sin\theta \, dP/d\theta) - 1/F \sin^2\theta \, d^2F/d\Phi^2 = l(l+1)$$

Que multiplicando por $\sin^2\theta$:

$$1/F \, d^2F/d\Phi^2 =$$

$$-l(l+1) \sin^2\theta - \sin\theta/P \, d/d\theta(\sin\theta dP/d\theta)$$

De novo, ambos os termos tem que ser iguais a uma mesma constante: $-m_l^2 = C_\Phi$

Desta forma temos:

$$1/F \, d^2F/d\Phi^2 = -m_l^2$$

$$-l(l+1) \sin^2\theta - \sin\theta/P \, d/d\theta(\sin\theta dP/d\theta) = -m_l^2$$



A primeira equação nos dará:

$$d^2F/d\Phi^2 = -m_l^2 F$$

$$\Rightarrow F(\Phi) = e^{im_l\Phi}$$

Para que seja unívoca:

$$F(\Phi+2\pi) = F(\Phi)$$

$$e^{im_l \cdot 0} = e^{im_l \cdot 2\pi} \text{ periodicidade}$$

$$1 = \cos(m_l 2\pi) + i \sin(m_l 2\pi)$$

$\rightarrow$ Logo m_l tem que ser inteiro

$$m_l = 0$$

$$m_l = \text{inteiro maior que } 0$$

$$m_l = \text{inteiro menor que } 0$$

Número quântico magnético

A segunda equação: $x \, P(\theta)$

$$-l(l+1) P \sin^2\theta - \sin\theta \, d/d\theta(\sin\theta dP/d\theta) = -m_l^2 P$$

$$x = \cos\theta \quad dx/d\theta = -\sin\theta = -(1-x^2)^{1/2}$$

Mostre (2) que obtém-se:

$$(1-x^2) d^2P(x)/dx^2 - 2x dP(x)/dx + [l(l+1) - m_l^2/(1-x^2)] P(x) = 0$$

Primeiro caso: $m_l = 0$ Equação de Legendre

Resolva este problema por série de potências.

Mostre (3) que você deverá cair numa relação de recorrência entre os coeficientes (tipo A_k e A_{k+2}) e obtenha estas soluções;

Segundo caso $m_l \neq 0$ Equação de Legendre associada

Solução: Polinômios de Legendre associados

Mostre (4) que para $m_l = 1$ $P(x) = C(1-x^2)^{1/2}$

As soluções angulares são dadas pelos harmônicos esféricos:

$$Y_{l,m_l}(\theta, \Phi) = C_{l,m_l} P_{l,m_l}(\theta) F(\Phi) = C_{l,m_l} P_{l,m_l}(\theta) e^{im_l\Phi}$$

Exemplos:	l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \Phi)$
	0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
	1	1	$-(3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{i\Phi}$
	1	0	$-(3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$
	2	-2	$-(15/32\pi)^{1/2} \sin^2\theta e^{-2i\Phi}$

constante de normalização:

$$\iint |Y|^2 \sin\theta d\theta d\Phi = 1$$

A condição de normalização aqui é dada por :

$$\int \Psi^* \Psi dV = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^* \Psi r^2 \sin\theta dr d\theta d\Phi = 1$$

Falta ainda resolver a parte radial da ES!

Isto vai nos fornecer outro número quântico - nº quântico principal n

Lembrando:

$$1/R(r) d/dr(r^2 dR/dr) + 2\mu r^2/\hbar^2 [E - V(r)] = l(l+1)$$

Com $V(r) = -ke^2/r$ então:

$$-\hbar^2/2\mu r^2 d/dr(r^2 dR/dr) + [l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2 - ke^2/r] R(r) = E R(r)$$

Usa-se aqui a seguinte mudança de variáveis: $x = r/r_B$ onde $r_B = \text{raio de Bohr} = \hbar^2/ke^2\mu$
e $\varepsilon = E/E_1$ onde $E_1 = k^2\mu e^4/2\hbar^2$ é a energia do estado fundamental.

Desta forma teremos:

$$r = x \cdot r_B = x\hbar^2/ke^2\mu \quad dx/dr = 1/r_B$$

$$\begin{aligned} d/dr &= d/dx \cdot (dx/dr) = 1/r_B d/dx = ke^2\mu/\hbar^2 \cdot d/dx \\ dR/dr &= dR/dx \cdot (dx/dr) = 1/r_B dR/dx = ke^2\mu/\hbar^2 \cdot dR/dx \end{aligned}$$

$$-(\hbar^2/2\mu x^2)(k^2e^4\mu/\hbar^4)(ke^2\mu/\hbar^2) \cdot d/dx (x^2 \hbar^4/k^2e^4\mu^2 \cdot ke^2\mu/\hbar^2 dR/dx) + [l(l+1)\hbar^2/2\mu x^2 \hbar^4 k^2e^4\mu^2 - ke^2 ke^2\mu/x\hbar^2] R(r) - \varepsilon \mu k^2e^4/2\hbar^2 R(r) = 0$$

que resulta em:

$$-(1/2x^2) d/dx(x^2 dR/dr) + l(l+1)/2x^2 R - 1/x R - \varepsilon/2 R = 0$$

Após algumas outras manipulações:

$$d^2(xR)/dx^2 = - \{ \epsilon + 2/x - l(l+1)/x^2 \} xR \quad \text{e chamando } f(x) = x.R(x), \text{ escrevemos}$$

$$d^2f/dx^2 = - \{ \epsilon + 2/x - l(l+1)/x^2 \} f$$

E mais: como a função de onda decai exponencialmente para valores grandes de x : $f(x) = e^{-\xi x} \cdot g(x)$

E temos: $x^2 d^2g/dx^2 - 2\xi x^2 dg/dx + [2x - l(l+1)] g = 0$, **PROVAR 5**

que resolvendo por série de potências nos fornece de novo uma relação de recorrência, o que nos permite estudar a convergência da série !!!!!

A energia do elétron no átomo de H será dada então por:

$$E = \mu k^2 e^4 / 2 \hbar^2 \quad 1/n^2$$

A solução radial é dada por:

$$R_{n,l} = e^{-r/r_B} (r/r_B) L_{n,l}(r/r_B)$$

polinômio de Laguerre associado

As funções de onda radiais são normalizadas de forma que

$$\int r^2 |R_{n,l}|^2 dr = 1$$

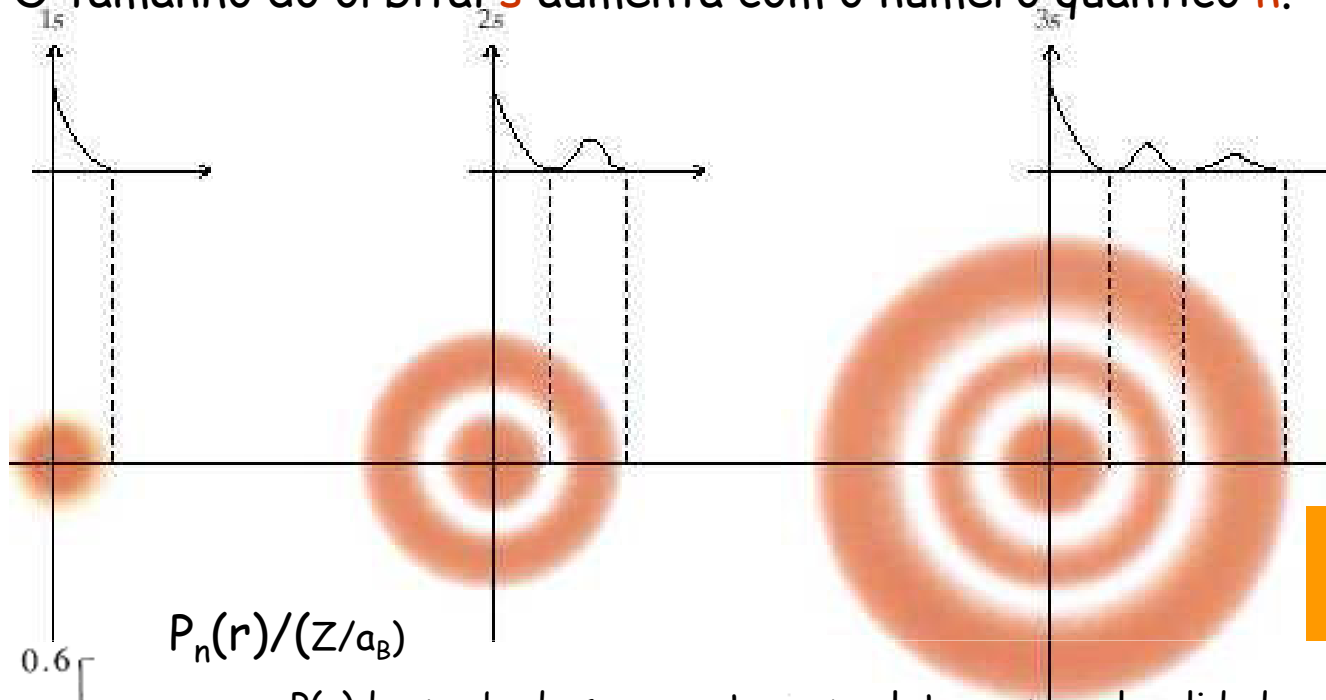
MORAL DA HISTÓRIA: as soluções finais são dadas por $\Psi(r, \theta, \Phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \Phi)$

Probability Density "pictures"

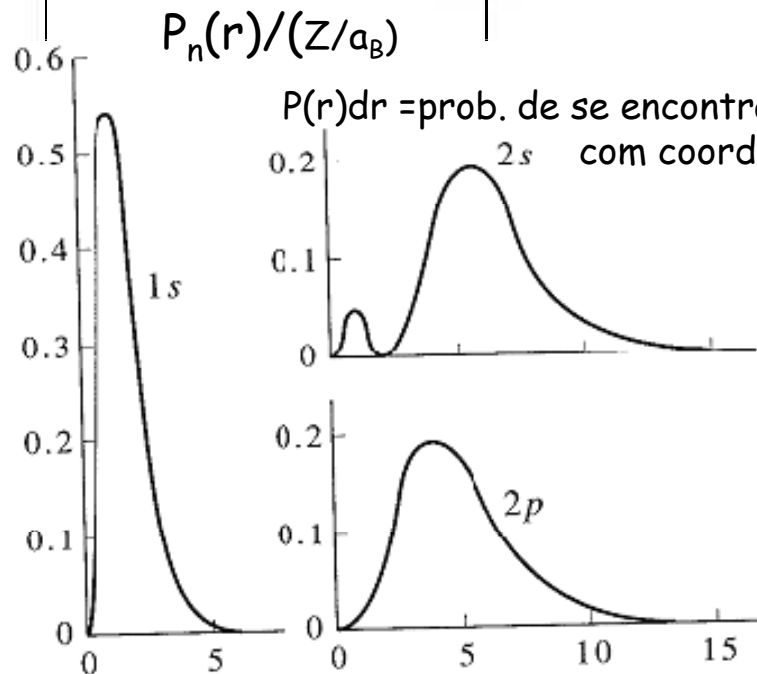
Table 1: Wave functions and their components

n	ℓ	m	$R_{n\ell}$	$Y_{\ell m}$	$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell} Y_{\ell m}$
1 1	0	0	$2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2 2	0	0	$\left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$
2 2	1	0	$\left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$2 \left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} \left(r/a_0 \right)^2 \right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \left(r/a_0 \right)^2 \right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0}$	$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

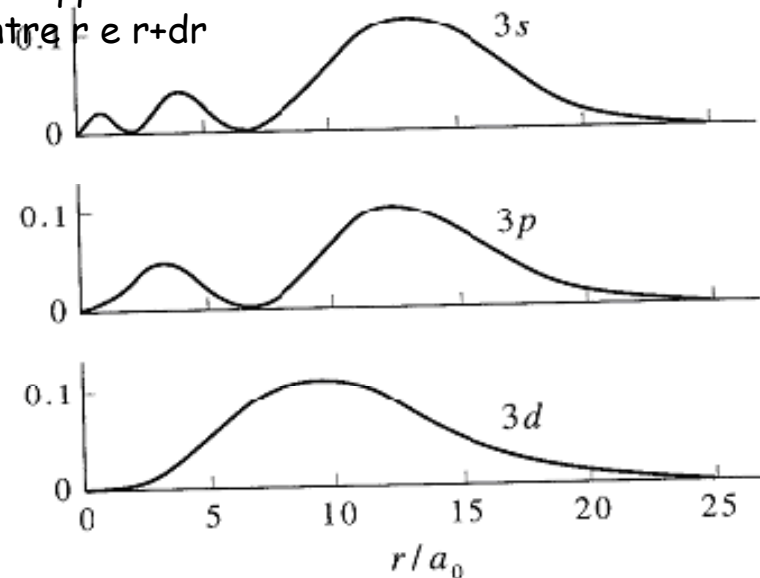
O tamanho do orbital **s** aumenta com o número quântico **n**.



DENSIDADE DE
PROBABILIDADES



$P(r)dr$ = prob. de se encontrar um eletrón em qq localidade com coordenada radial entre r e $r+dr$



r/a_0

Número quântico principal, n

- Tem valores inteiro, 1, 2, 3, ...;
- n aumentando a densidade eletrônica estará mais distante do núcleo;
- n aumentando o elétron terá níveis de energia mais alto e estará menos ligado ao núcleo;
- A energia do átomo de hidrogênio depende apenas do número quântico n .

Número quântico azimutal (momento angular) l

- tem valores inteiros de 0 até $(n-1)$ para cada valor de n ;
- São usadas letras para representar: **s** ($l=0$), **p** ($l=1$), **d** ($l=2$) e **f** ($l=3$);
- Define a forma do orbital;
- Determina o número de nós do orbital. Existem l superfícies nodais com dependência angular.

Número quântico magnético, m_l

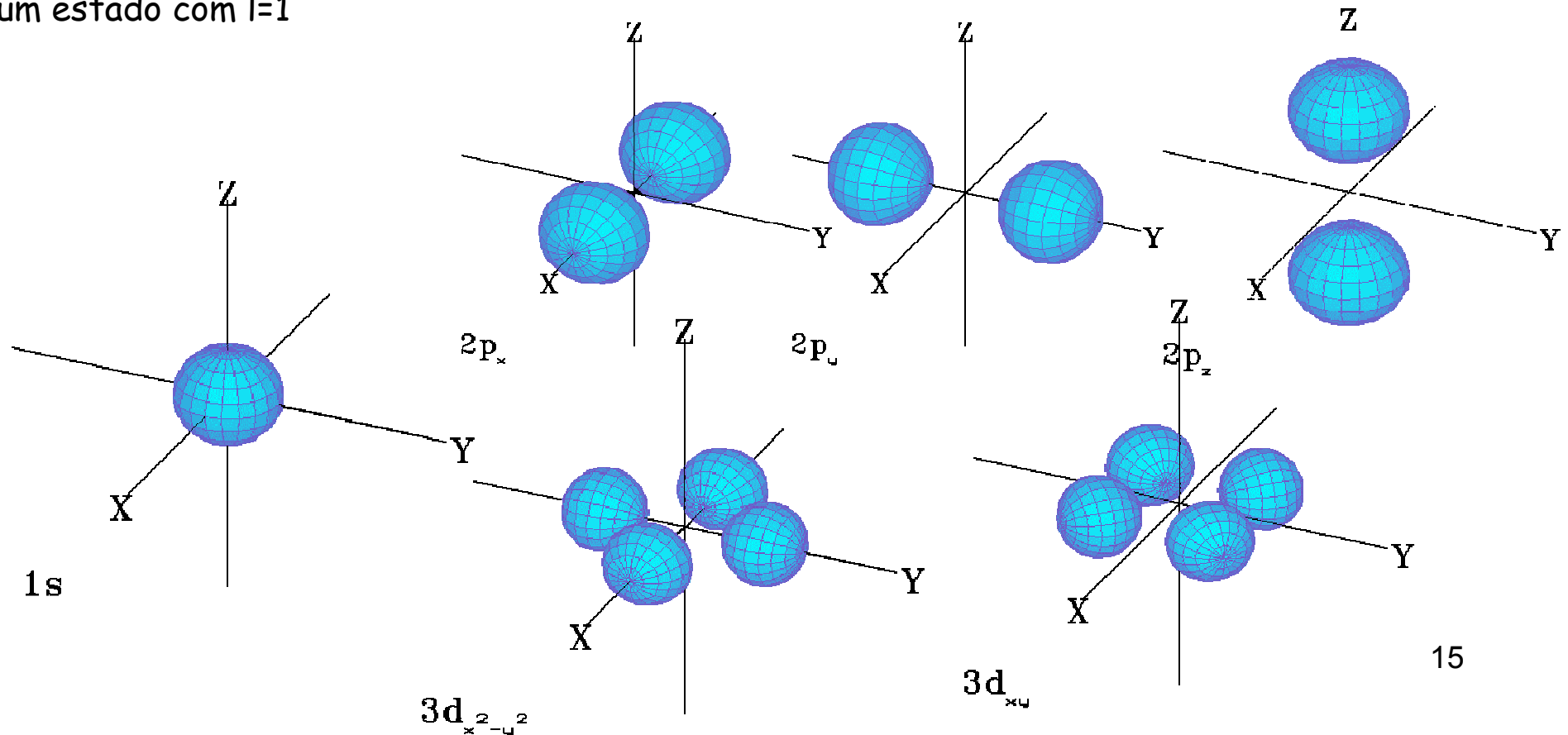
- Tem valor inteiro, entre $+l$ a $-l$, incluindo o zero;
- Descreve a orientação do orbital no espaço;

O número quântico angular m_l

m_l apareceu na solução de $F(\Phi)$, quando igualamos ambos os lados da equação a uma constante $C = -m_l^2$

➡ Fazendo a análise da parte angular em série de potências se verifica que $-l < m_l < l$, ou seja, o valor mínimo é $-l$ e o máximo é l

Para a função de onda da tipo 2p, p.e., existem 3 possibilidades para m_l já que p corresponde a um estado com $l=1$



Quantização do momento angular

Para as funções de onda que satisfazem as equações diferenciais para $F(\Phi)$ e $P(\theta)$, o módulo do momento angular $|L|$ e a componente deste L ao longo do eixo z (L_z) são quantizadas (de acordo com as restrições impostas pelos n^{os} quânticos orbital e magnético, respectivamente).

l = n^{o} quântico orbital

m_l = n^{o} quântico magnético $l \geq m_l \geq -l$

n = n^{o} quântico principal

l e m_l fornecem a orientação do vetor L

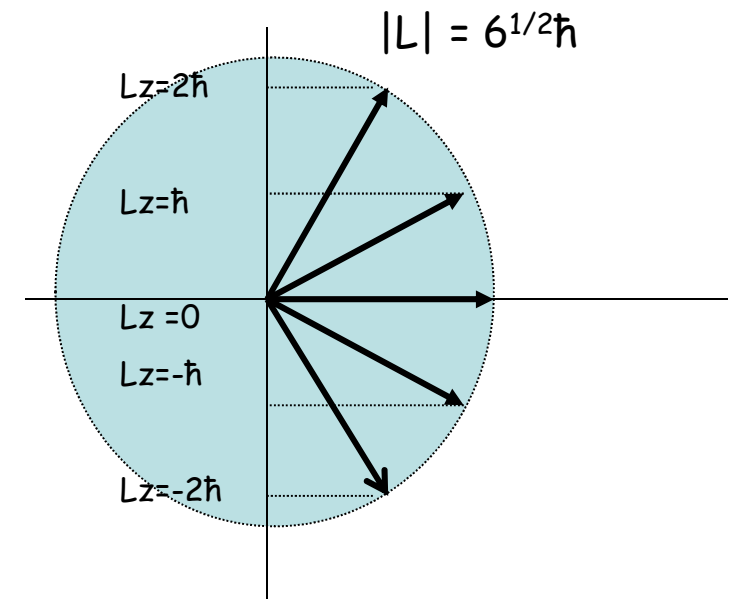
$$|L| = [l(l+1)]^{1/2} \hbar$$

$$L_z = m_l \hbar = |L| \cos \theta$$

$$\cos \theta = L_z / |L| = m_l / [l(l+1)]^{1/2}$$

Diagrama das
possíveis soluções

$$l=2$$



Detalhe: A energia não depende dos números quânticos l e m_l .

Isso nos leva a ter estados do tipo $2s$ e $2p$, com a mesma energia apesar de terem distribuições de probabilidades radiais diferentes !

Lembrando a solução geral:

$$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, \theta, \Phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \Phi)$$

n	l	m_l	$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, \theta, \Phi)$
1	0	0	$\Psi_{1,0,0} = 1/(\pi)^{1/2} (1/r_B)^{3/2} e^{-r/r_B}$
2	0	0	$\Psi_{2,0,0} = 1/4(2\pi)^{1/2} (1/r_B)^{3/2} (2 - r/r_B) e^{-r/2r_B}$
2	1	0	$\Psi_{2,1,0} = 1/4(2\pi)^{1/2} (1/r_B)^{3/2} (r/r_B) e^{-r/2r_B} \cos\theta$
2	1	± 1	$\Psi_{2,1,\pm 1} = 1/8(\pi)^{1/2} (1/r_B)^{3/2} (r/r_B) e^{-r/2r_B} \sin\theta e^{\pm i\theta}$

para $m_l = \pm 1 \Rightarrow L_z = \pm \hbar \cos\theta = 1/(6)^{1/2} \Rightarrow \theta = \arccos(1/(6)^{1/2})$
 como $m_l < (l(l+1))^{1/2}$, então L não pode estar ao longo da direção de z

Vamos mostrar como as considerações sobre o momento angular facilitam a solução da Equação de Schrodinger para forças centrais

APÊNDICE: Momento Linear - OPERADORES

Vimos anteriormente que a relação entre as propriedades da função de onda $\Psi(\mathbf{x}, t)$ e o comportamento da partícula associada à esta onda $\Rightarrow$ expressa em termos da densidade de probabilidade $P(\mathbf{x}, t)$: especifica a probabilidade, por unidade de comprimento ao longo de x , de se encontrar a partícula perto da coordenada x , no tempo t , ou seja,

$$P(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x}, t)^* \cdot \Psi(\mathbf{x}, t)$$

POSTULADO DE BOHR: "Se no instante t , é feita uma medida da localização da partícula associada a função de onda $\Psi(\mathbf{x}, t)$, então a probabilidade $P(\mathbf{x}, t) dx$ de que a partícula seja encontrada em uma coordenada entre x e $x+dx$ é igual a:

$$P(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x}, t)^* \cdot \Psi(\mathbf{x}, t) dx$$

Podemos, portanto obter uma série de informações a respeito do comportamento da partícula: posição, momentum, energia, etc.

POSIÇÃO: em uma medida da posição da partícula haverá uma prob. finita de encontrá-la em qq coordenada x no intervalo de x à $x+dx$, desde que a função de onda seja não nula neste intervalo. Apesar de não podermos achar a posição específica da partícula, podemos determinar sua posição média:

$$\langle x \rangle = \int x P(x,t) dx \quad \text{valor médio} - \text{valor esperado da coordenada } x$$

$$\langle x \rangle = \int \Psi(x,t)^* \cdot x \cdot \Psi(x,t) dx$$

E desta forma podemos calcular outras grandezas que são função de x também:

$$\langle f(x) \rangle = \int dx \Psi(x,t)^* \cdot f(x) \cdot \Psi(x,t)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int dx \Psi(x,t)^* x^2 \cdot \Psi(x,t)$$

O que acontece com a grandeza p (momentum linear)?

$$\langle p \rangle = \int \Psi(x,t)^* \cdot p \cdot \Psi(x,t) dx$$

Vemos que para que este cálculo seja possível, o momentum tem que estar expresso em termos das variáveis x e t .

Classicamente sabemos que isso é possível usando as equações de movimento da partícula.

Quanticamente: vimos que x e p não podem ser conhecidos simultaneamente com precisão total, pelo princípio de Incerteza. **E AGORA?**

Sugestão: Seja $\Psi(x,t) = \cos(kx-wt) + i\sin(kx-wt)$

$$\partial \Psi(x,t) / \partial x = -k(\sin(kx-wt) + i\cos(kx-wt)) = ik[\cos(kx-wt) + i\sin(kx-wt)]$$

$$\text{Mas } k = p/\hbar \quad \partial\Psi(x,t)/\partial x = ip/\hbar \Psi(x,t)$$

$$p[\Psi(x,t)] = -i\hbar \partial\Psi(x,t)/\partial x$$

Se fizermos a mesma coisa, diferenciando agora a função de onda em relação ao tempo, vamos obter uma relação equivalente:

$$w=E/\hbar \quad \partial\Psi(x,t)/\partial t = iw \Psi(x,t)$$

$$E[\Psi(x,t)] = -i\hbar \partial\Psi(x,t)/\partial t$$

Na verdade isso é geral (não é restrito a função de onda da partícula livre)!

$$E = p^2/2m + V(x,t)$$

Se substituirmos as grandezas dinâmicas por seus **operadores diferenciais associados**:

$$1/2m (-i\hbar\partial/\partial x)^2 + V(x,t) = i\hbar\partial/\partial t \quad \Rightarrow \quad -\hbar^2/2m \partial^2/\partial x^2 + V(x,t) = i\hbar\partial/\partial t$$

equação p/operadores

$$\text{Atuando numa função de onda qq: } -\hbar^2/2m \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 + V(x,t) = i\hbar\partial\Psi(x,t)/\partial t$$

EQUAÇÃO DE SCHRODINGER

$$p \Leftrightarrow -i\hbar \partial/\partial x$$

Postular estas relações é equivalente a postular a ES

$$E \Leftrightarrow i\hbar \partial/\partial t$$

Voltando portanto ao $\langle p \rangle$:

$$\langle p \rangle = \int \Psi(x,t)^* . p . \Psi(x,t) dx =$$

$$\int \Psi(x,t)^* . (-i\hbar \partial/\partial x) \Psi(x,t) dx = -i\hbar \int \Psi(x,t)^* . (\partial\Psi(x,t)/\partial x) dx$$

$$\langle E \rangle = i\hbar \int \Psi(x,t)^* . (\partial\Psi(x,t)/\partial t) dx \quad 19$$

Vamos ter que fazer a mesma coisa para o **momento angular**

Lembramos que $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ e $L_z = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z = x p_y - y p_x$

Da mesma forma temos: $L_x = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_x = y p_z - z p_y$

$$L_y = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_y = z p_x - x p_y$$

Em termos dos operadores, escrevemos para a componente z do L:

Operador x e y é igual a x e y, e o operador p_z e p_x podem ser escritos como:

$p_y \Leftrightarrow -i\hbar \partial/\partial y$ e $p_x \Leftrightarrow -i\hbar \partial/\partial x$. Ficamos então com: $L_z = -i\hbar(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$

Falta agora transformar p/ coordenadas esféricas:

$$x = r \sin\theta \cos\Phi \quad y = r \sin\theta \sin\Phi \quad z = r \cos\theta$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} \quad \cos\theta = z/r = z(x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\tan\Phi = y/x$$

Logo, usando a regra da cadeia:

$$\partial g/\partial x = \partial g/\partial r \cdot \partial r/\partial x + \partial g/\partial \theta \cdot \partial \theta/\partial x + \partial g/\partial \Phi \cdot \partial \Phi/\partial x$$

$$\partial g/\partial y = \partial g/\partial r \cdot \partial r/\partial y + \partial g/\partial \theta \cdot \partial \theta/\partial y + \partial g/\partial \Phi \cdot \partial \Phi/\partial y$$

$$\partial g/\partial z = \partial g/\partial r \cdot \partial r/\partial z + \partial g/\partial \theta \cdot \partial \theta/\partial z + \partial g/\partial \Phi \cdot \partial \Phi/\partial z$$

Repare que $\partial \Phi/\partial z = 0$

$$\partial r/\partial z = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot 2z = z/r = \cos\theta$$

$$-\sin\theta \cdot \partial \theta/\partial z = \partial(\cos\theta)/\partial z = (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} - \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} (2z) \cdot (z)$$

$$-\sin\theta \cdot \partial \theta/\partial z = 1/r - (r \cos\theta)^2/r^3 = r^2(1 - \cos^2\theta)/r^3 = \sin^2\theta/r$$

$$\partial \theta/\partial z = -\sin\theta/r$$

Portanto

$$\begin{aligned} \partial/\partial z &= \partial r/\partial z \partial/\partial r + \partial \theta/\partial z \partial/\partial \theta + \partial \Phi/\partial z \partial/\partial \Phi \\ &= \cos\theta/r \partial/\partial r - \sin\theta/r \partial/\partial \theta \end{aligned}$$

Analogamente temos que :

$$\partial/\partial x = \sin\theta \cos\Phi \partial/\partial r + \cos\theta \cos\Phi/r \partial/\partial \theta - \sin\Phi/r \sin\theta \partial/\partial \Phi$$

$$\partial/\partial y = \sin\theta \sin\Phi \partial/\partial r + \cos\theta \sin\Phi/r \partial/\partial \theta + \cos\Phi/r \sin\theta \partial/\partial \Phi$$

COMPONENTES DO MOMENTUM ANGULAR ORBITAL- operadores

$$L_x = -i\hbar[y\partial/\partial y - z\partial/\partial z] = -i\hbar[r\sin\theta\sin\Phi(\cos\theta\partial/\partial r - \sin\theta/r\partial/\partial\theta) - r\cos\theta(\sin\theta\sin\Phi\partial/\partial r + \cos\theta\sin\Phi/r\partial/\partial\theta + \cos\Phi/r\sin\theta\partial/\partial\Phi)]$$

$$L_x = i\hbar[\sin\Phi \partial/\partial\theta + \cotg\theta \cos\Phi \partial/\partial\Phi]$$

$$L_y = -i\hbar[\cos\Phi \partial/\partial\theta - \cotg\theta \sin\Phi \partial/\partial\Phi]$$

$$L_z = -i\hbar[\partial/\partial\Phi]$$

O momentum angular total L^{operador} é dado, portanto, por:

PROVAR 6

$$(L^{\text{oper.}})^2 = (L_x)^2 + (L_y)^2 + (L_z)^2 = -\hbar^2[1/\sin\theta \partial/\partial\theta(\sin\theta \partial/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \partial^2/\partial\Phi^2]$$

Note que esta expressão é a mesma obtida anteriormente quando desenvolvemos a ES em coordenadas esféricas (**parte angular)

$$(L^{\text{oper}})^2 \Psi_{n,l,m_l} = -\hbar^2[1/\sin\theta \partial/\partial\theta(\sin\theta \partial/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \partial^2/\partial\Phi^2] \Psi_{n,l,m_l} = l(l+1) \hbar^2 \Psi_{n,l,m_l}$$

E portanto, o valor esperado do quadrado do momentum angular L^2 é $l(l+1)\hbar^2$

O valor médio de uma quantidade observável, $\langle O \rangle$, cujo operador correspondente é O^{oper} é dado por:

$$\langle O \rangle = \iiint dV \Psi^* O^{\text{oper}} \Psi$$

Calcule, por exemplo (8-8), a energia cinética média de um elétron no estado fundamental do átomo de Hidrogênio.

Se tomarmos as funções de onda correspondentes:

$\Psi_{2,1,0}$ $\Psi_{2,1,1}$ $\Psi_{2,1,-1}$ vemos que $\Psi_{2,1,0}$ é proporcional a $\cos\theta$ logo o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado perto do eixo z.

Para $m_l = +1$ e -1 , as funções $\Psi_{2,1,1}$ e $\Psi_{2,1,-1}$ são proporcionais a $\sin\theta$ e portanto mais provável de se encontrar no plano xy

$$L_z = m_l \hbar$$

O nº total de estados para um dado valor de l é: $-l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, 3, \dots, l-1, l = 2l+1$ estados

Esta direção de z é muito particular (coord. esféricas): o ângulo é medido em relação ao eixo z ➡ todas as funções de onda ao quadrado são simétricas em relação ao eixo z, ou seja

$$|\Psi|^2 \text{ não depende do ângulo } \phi$$

OBS.: Se tanto o Momento angular orbital como a componente z do momento são quantizados

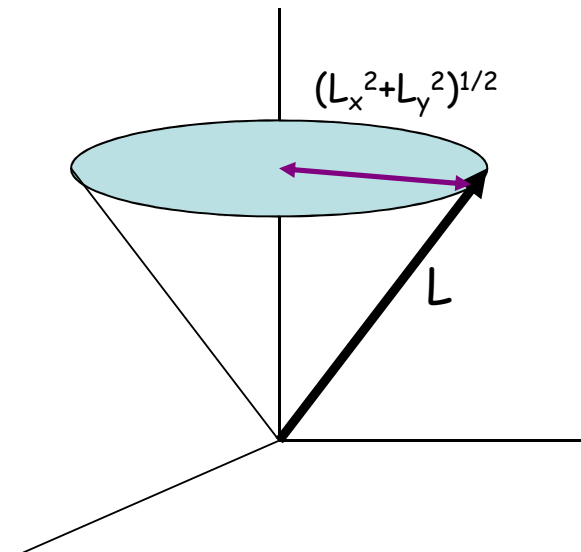
➡ o momento angular não pode apontar em qq direção do espaço.

NOTA1: Quando se aplica um B (campo magnético) pode-se observar a quantização do momento angular pois o campo seleciona uma direção especial no espaço, causando um desvio na energia do estado eletrônico que é proporcional a m_l

NOTA2: O princípio de incerteza # não se pode determinar simultaneamente os valores exatos de qq 2 componentes de momentum angular. $P_q????$

Por exemplo, se L_x e L_y são conhecidos exatamente
➡ saberíamos com detalhes a trajetória, momentum e posição da partícula no plano xy.

Se a componente z do momentum angular é conhecida exatamente ➡ nada se sabe sobre o ângulo azimutal. Ambos as magnitudes do momento angular orbital e da componente z tem que ser especificadas exatamente: A direção de L não é conhecida, entretanto L está restrito a ficar sobre um cone de revolução



Falta:

Momentum angular Intrínstico - Spin

Momentum angular total

Interação spin-órbita

Transições atômicas e regras de seleção



Louis de Broglie



Erwin Schrodinger



Heisenberg

