

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

Centro de Ciências Exatas e Tecnológica

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA QUÂNTICA

ESTA APOSTILA SE DESTINA AOS MEUS ALUNOS DA DISCIPLINA DE
QUÍMICA QUÂNTICA.
OBS.: PODE CONTER ERROS

Prof.: Dr. Ademir João Camargo

Atualizada em 01/05/2022

1	REVISÃO.....	3
1.1	PROBABILIDADES.....	3
1.2	ONDAS PLANAS.....	8
1.3	INTENSIDADE DE UMA ONDA	11
1.4	INTENSIDADE DE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA.....	12
1.5	EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS.....	14
2	ASPECTOS HISTÓRICOS	18
2.1	INTRODUÇÃO	18
2.2	RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO	19
2.3	FÓRMULA DE RAYLEIGH-JEANS	27
2.4	FÓRMULA DE PLANCK	31
2.5	EFEITO FOTOELÉTRICO.....	35
2.6	ESPECTRO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	38
2.7	MODELO ATÔMICO DE RUTHERFORD	41
2.8	MODELO ATÔMICO DE NIELS BOHR	42
2.9	A HIPÓTESE DE BRÖGLIE	46
3	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	50
3.1	VELOCIDADE DE UM PACOTE DE ONDA.....	50
3.2	ARGUMENTOS PARA CHEGAR À EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	53
3.3	A EQUAÇÃO DE ONDA PARA UMA PARTÍCULA LIVRE	55
3.4	PARTÍCULA SOB A AÇÃO DE UM POTENCIAL ESCALAR.....	58
3.5	DERIVAÇÃO RÁPIDA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	60
3.6	REGRAS PARA ESCREVER A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	61
3.7	A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO	64
3.8	$\Psi^*\Psi$ REPRESENTA A PROBABILIDADE DE SE ENCONTRAR A PARTÍCULA.....	66
3.9	FUNÇÃO DE ONDA NORMALIZADA MANTÉM-SE NORMALIZADA.....	69
3.10	NOTAÇÃO DE DIRAC.....	70
3.11	VALOR MÉDIO OU ESPERADO DE UM OBSERVÁVEL.....	71
3.12	VALOR MÉDIO DA VELOCIDADE E DO MOMENTO	72
3.13	ESTADOS ESTACIONÁRIOS.....	74
3.14	RESTRICÇÕES SOBRE A FUNÇÃO DE ONDA	75
3.15	O PROBLEMA DA MEDIDA.....	75
4	SISTEMAS SIMPLES.....	77

4.1	PARTÍCULA LIVRE.....	77
4.2	PARTÍCULA EM UM POÇO DE POTENCIAL INFINITO	81
4.3	APLICAÇÕES DA PARTÍCULA NA CAIXA UNIDIMENSIONAL.....	86
4.4	O PRINCÍPIO DA INCERTEZA DE HEISENBERG	86
4.5	PARTÍCULA EM UMA CAIXA TRIDIMENSIONAL	88
4.6	PARTÍCULA EM UMA CAIXA UNIDIMENSIONAL COM POTENCIAL FINITO	91
4.7	OSCILADOR HARMÔNICO CLÁSSICO	94
4.8	OSCILADOR HARMÔNICO QUÂNTICO	95
5	MOMENTO ANGULAR QUÂNTICO	102
5.1	MOMENTO ANGULAR QUÂNTICO	102
5.2	COMUTADORES	104
5.7	OPERADORES DO MOMENTO ANGULAR EM COORDENADAS ESFÉRICAS	113
6	ROTOR RÍGIDO E ESPECTROSCOPIA ROTACIONAL	124
6.1	ROTOR RÍGIDO DE DUAS PARTÍCULAS.....	124
6.2	ESPECTROSCOPIA ROTACIONAL	126
7	ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	128
7.1	ÁTOMO DE HIDROGÊNIO.....	128

1 REVISÃO

1.1 Probabilidades

Considere um conjunto formado por muitos sistemas similares. Chamaremos este conjunto de \mathcal{A} . Este conjunto formado por um imenso número de sistemas similares é chamado de *ensemble*, palavra que significa *conjunto* em francês.

A probabilidade de obtermos um resultado X , ou seja, a probabilidade de escolhermos um sistema do ensemble com a propriedade X , é definida como sendo a razão entre o número de sistemas do *ensemble* que exibe o resultado X e o número total de sistemas do ensemble, no limite em que o número total de sistemas do *ensemble* tende para infinito. Simbolicamente, podemos escrevemos

$$P(X) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} \quad (1.1)$$

onde $\mathcal{N}(\mathcal{A})$ representa o número total de sistemas do ensemble e $\mathcal{N}(X)$ representa o número de sistemas que exibe o resultado X . Esta definição mostra que a probabilidade de obtermos o resultado X é um número entre 0 e 1. A probabilidade é 0 se nenhum sistema exibe o resultado X mesmo que $\mathcal{N}(\mathcal{A})$ seja infinito e será 1 se todos os sistemas do ensemble apresentarem o resultado X . Neste caso, dizemos que o resultado X é “*certo*” de ocorrer.

Podemos, também, calcular a probabilidade da ocorrência de dois resultados ou eventos distintos. Considere, por exemplo, dois resultados distintos X e Y de uma observação feita sobre o sistema com probabilidades de ocorrência $P(X)$ e $P(Y)$. A probabilidade de obtermos X ou Y é, geralmente, denotada por $P(X|Y)$, onde a barra vertical simboliza a probabilidade de obtermos o evento X ou o evento Y . Usando a definição de probabilidade, temos que

$$P(X|Y) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X|Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} \quad (1.2)$$

onde $\mathcal{N}(X|Y)$ representa o número de sistemas do ensemble que exibe ou o resultado X ou o resultado Y . Como

$$\mathcal{N}(X|Y) = \mathcal{N}(X) + \mathcal{N}(Y), \quad (1.3)$$

e se os resultados X e Y forem mutuamente exclusivos, ou seja, a obtenção do resultado X não interfere na obtenção do resultado Y , então a probabilidade de obtermos o resultado X ou Y será dada por

$$\begin{aligned} P(X|Y) &= \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X|Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} = \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X) + \mathcal{N}(Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} \\ &= \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} + \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} = P(X) + P(Y). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Vemos, portanto, que a probabilidade de ocorrer o resultado X ou o resultado Y é dada pela soma das probabilidades de obtermos X e Y separadamente.

Como exemplo, considere o lançamento de um dado de seis lados. Qual é a probabilidade de obtermos o lado de número 2 ou 3? De acordo com (1.1), a probabilidade de obtermos o lado 2 é de $1/6$, e a probabilidade de obtermos o lado 3 é de $1/6$. Usando (1.4), vemos que a probabilidade de obtermos o lado 2 ou o lado 3 é, simplesmente, a soma das duas probabilidades, ou seja,

$$P(X = 2) + P(Y = 3) = 1/6 + 1/6 = 1/3.$$

Vamos agora denotar todos os possíveis resultados de uma observação feita em um sistema S por X_i , com i variando de 1 até N . Cada um dos resultados X_i tem uma probabilidade $P(X_i)$ de ocorrer. De acordo com fórmula (1.4), a probabilidade de ocorrer qualquer um destes resultados é dada pela soma das probabilidades de ocorrência dos resultados X_i . Como é certo que um destes resultados irá sempre ocorrer, então devemos ter

$$\sum_{i=1}^N P(X_i) = 1. \quad (1.5)$$

O resultado (1.5) é conhecido como **condição de normalização** e deve ser satisfeita por qualquer **conjunto completo de probabilidades**. Essa condição nos diz *que uma observação de um sistema deve resultar sempre em um dos seus resultados possíveis*.

Existe outra maneira de combinarmos as probabilidades. Por exemplo, se escolhermos um sistema aleatório e fizemos uma observação neste sistema e, em seguida, escolhermos um outro sistema, também aleatório, e fizemos uma segunda observação, perguntamos: qual a probabilidade de obtermos o resultado X no primeiro sistema e o resultado Y no segundo? Aqui, estamos considerando que os dois resultados são **estatisticamente independentes**, isto é, o resultado da primeira observação não interfere no resultado da segunda observação. Para respondermos a esta

pergunta, devemos criar um novo ensemble formado com todos os possíveis pares de sistemas do ensemble original \mathcal{A} . Vamos denotar este novo ensemble por $\mathcal{A} \times \mathcal{A}$. O número de pares de sistemas neste novo ensemble é exatamente o quadrado do número de sistemas do ensemble original, ou seja,

$$\mathcal{N}(\mathcal{A} \times \mathcal{A}) = \mathcal{N}(\mathcal{A})\mathcal{N}(\mathcal{A}). \quad (1.6)$$

O número de pares de sistemas no ensemble $\mathcal{A} \times \mathcal{A}$ que exibe o resultado X no primeiro sistema e o resultado Y no segundo sistema, o qual denotaremos por $\mathcal{N}(X \wedge Y)$, é dado pelo produto do número de sistemas que exibe o resultado X pelo número de sistema que exibe o resultado Y no ensemble original, ou seja,

$$\mathcal{N}(X \wedge Y) = \mathcal{N}(X)\mathcal{N}(Y). \quad (1.7)$$

Usando a definição de probabilidade (1.1), vemos que

$$\begin{aligned} P(X \times Y) &= \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X \wedge Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A} \times \mathcal{A})} = \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X)\mathcal{N}(Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})\mathcal{N}(\mathcal{A})} \\ &= \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(X)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} \cdot \lim_{\mathcal{N}(\mathcal{A}) \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}(Y)}{\mathcal{N}(\mathcal{A})} = P(X) \cdot P(Y). \end{aligned} \quad (1.8)$$

A Equação (1.8) mostra que a probabilidade de obtermos os resultados X e Y estatisticamente independentes é obtida fazendo o produto das probabilidades individuais de X e Y . Por exemplo, a probabilidade de obtermos o lado 2 e o lado 3 no lançamento de dois dados não viciados é dada pelo produto das probabilidades individuais, isto é, $1/6 \times 1/6 = 1/36$.

Quando temos um conjunto de dados, é de interesse, muitas vezes, calcular o valor médio desses dados. A média é calculada somando todos os valores e dividindo o resultado pelo número total de indivíduos. Por exemplo, se quisermos calcular a média das idades dos alunos do curso de química quântica, podemos usar a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \text{Idade média} &= \frac{N_{18} \times 18 + N_{19} \times 19 + N_{20} \times 20 + \dots}{N_{18} + N_{19} + N_{20} + \dots} \\ &= \frac{N_{18} \times 18 + N_{19} \times 19 + N_{20} \times 20 + \dots}{N_{total}} \\ &= \frac{N_{18}}{N_{total}} \times 18 + \frac{N_{19}}{N_{total}} \times 19 + \frac{N_{20}}{N_{total}} \times 20 + \dots \\ &= P_{18} \times 18 + P_{19} \times 19 + P_{20} \times 20 + \dots, \end{aligned}$$

onde N_{18} representa o número de estudantes com 18 anos, N_{19} representa o número de estudantes com 19 anos etc; N_{total} é o número total de estudantes e $P_{18} = N_{18}/N_{total}$ representa a probabilidade de encontrar, na classe, um aluno com 18 anos de idade.

Para uma variável u qualquer que pode assumir qualquer um dos M possíveis valores $u_1, u_2, u_3, \dots, u_M$, com as correspondentes probabilidades $P(u_1), P(u_2), P(u_3), \dots, P(u_M)$, o valor médio de u , o qual será denotado por $\langle u \rangle$, é definido por

$$\langle u \rangle = \sum_{i=1}^M P(u_i)u_i. \quad (1.9)$$

Suponha que $f(u)$ seja uma função da variável u . Então, para cada um dos M valores de u existe um valor correspondente $f(u)$ que ocorre com a mesma probabilidade. Desse modo, $f(u_i)$ que corresponde a variável u_i ocorre com a probabilidade $P(u_i)$, e assim por diante. De acordo com a definição (1.9), o valor médio de $f(u)$ é dado por

$$\langle f(u) \rangle = \sum_{i=1}^M P(u_i)f(u_i). \quad (1.10)$$

Agora, sejam $f(u)$ e $g(u)$ duas funções da variável u . O valor médio da soma dessas duas funções é dado por

$$\begin{aligned} \langle f(u) + g(u) \rangle &= \sum_{i=1}^M P(u_i)[f(u_i) + g(u_i)] \\ &= \sum_{i=1}^M P(u_i)f(u_i) + \sum_{i=1}^M P(u_i)g(u_i) = \langle f(u) \rangle + \langle g(u) \rangle. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Assim, concluímos que **a média da soma é a soma das médias**. Se c é uma constante qualquer, então

$$\langle cf(u) \rangle = c\langle f(u) \rangle. \quad 1.12$$

Seja Δu a dispersão da variável u em relação a sua média $\langle u \rangle$, ou seja,

$$\Delta u = u - \langle u \rangle. \quad (1.13)$$

Esta quantidade não é muito interessante, pois seu valor médio resulta sempre em zero:

$$\langle \Delta u \rangle = \langle (u - \langle u \rangle) \rangle = \langle u \rangle - \langle u \rangle = 0,$$

onde usamos o fato de que **a média de uma constante é a própria constante**. Uma quantidade mais interessante é a média dos desvios ao quadrado definida por

$$\langle(\Delta u)^2\rangle = \sum_{i=1}^M P(u_i) (u_i - \langle u \rangle)^2, \quad (1.14)$$

Esta quantidade é chamada de **variância**, a qual é geralmente denotada por σ_u^2 , e mede a dispersão dos dados entorno da média. A seguinte relação é bastante útil:

$$\begin{aligned} \sigma_u^2 &= \langle(u - \langle u \rangle)^2\rangle = \langle(u^2 - 2u\langle u \rangle + \langle u \rangle^2)\rangle = \langle u^2 \rangle - 2\langle u \rangle\langle u \rangle + \langle u \rangle^2 \\ &= \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2. \end{aligned} \quad (1.15)$$

O desvio padrão de u é definido por

$$\sigma_u = [(\Delta u)^2]^{1/2}. \quad (1.16)$$

O desvio padrão define a largura da banda na qual a variável u está distribuída entorno da média $\langle u \rangle$.

Quando a variável u assume qualquer valor em um intervalo, ou seja, u é uma variável contínua, devemos substituir o somatório pela integral. Nesse caso, a probabilidade $P(u_i)$ definida em (1.9) passa a ser uma **função de distribuição de probabilidades ou densidade de probabilidade** $P(u)$. A probabilidade de encontrarmos um valor da variável u entre u e $u + du$ é dada pela área do retângulo sob a curva da função $P(u)$ de largura du , como mostra a Figura ??, ou seja, é diretamente proporcional a largura du , no limite $du \rightarrow 0$. Em outras palavras,

$$P(u \in [u, u + du]) = P(u)du. \quad (1.17)$$

Os resultados (1.5), (1.9) e (1.14) são generalizados, para o caso contínuo, de modo direto, respectivamente:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(u)du = 1, \quad (1.18)$$

$$\langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(u)udu, \quad (1.19)$$

$$\langle(\Delta u)^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(u)(u - \langle u \rangle)^2 du = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2. \quad (1.20)$$

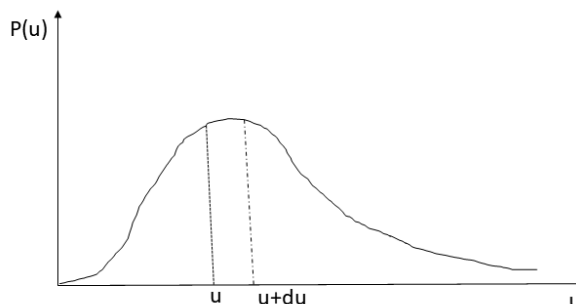
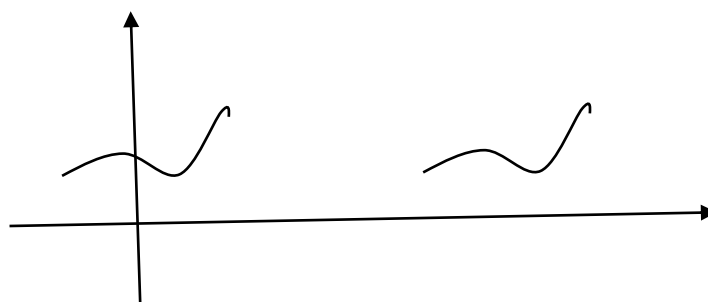


Figura 1.1

1.2 Ondas planas



O gráfico da figura sofreu uma translação no eixo x de x_0 . Podemos representar, matematicamente, essa translação como

$$f(x) = f(x - x_0),$$

onde $f(x)$ representa uma função qualquer. Se a translação tivesse ocorrido para a esquerda, então deveríamos ter $f(x) = f(x + x_0)$. Portanto, podemos escrever

$$f(x) = f(x \pm x_0)$$

que representa uma função que foi transladada para à esquerda ou para a direita. Se a translação for dependente do tempo, então devemos fazer $x_0 = vt$, ou seja,

$$\varphi(x, t) = f(x \pm vt). \quad (1.21)$$

Observe que a função $\varphi(x, t)$ agora é dependente do tempo. Agora, vamos procurar uma equação diferencial, cuja solução seja a combinação linear das funções (1.21), ou seja, $\varphi(x, t) = \alpha f_1(x + vt) + \beta f_2(x - vt)$. Como a solução geral é formada por duas soluções linearmente independentes f_1 e f_2 , então a equação diferencial procurada deve ser de segunda ordem. Além disso, a equação diferencial procurada é parcial, pois $\varphi(x, t)$ é uma função de duas variáveis.

Fazer $u = x + vt$ e $\omega = x - vt$, obtemos, após derivarmos (1.21) duas vezes em relação a x e duas vezes em relação a t , obtemos

$$\frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} = \alpha \frac{\partial^2 f_1(x, t)}{\partial u^2} + \beta \frac{\partial^2 f_2(x, t)}{\partial \omega^2}$$

e

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial t^2} = \alpha \frac{\partial^2 f_1(x, t)}{\partial u^2} + \beta \frac{\partial^2 f_2(x, t)}{\partial \omega^2}$$

Os dois lados das equações (1.22) são iguais. Portanto, podemos fazer

$$\boxed{\frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial t^2}}$$

que é a equação da onda em uma dimensão. No caso de três dimensões, a equação da onda pode ser escrita como

$$\frac{\partial^2 \varphi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi(x, y, z, t)}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi(x, y, z, t)}{\partial t^2}$$

Usando o operador Laplaciano, podemos escrever a equação da onda de modo mais compacto, ou seja,

$$\nabla^2 \varphi(x, y, z, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi(x, y, z, t)}{\partial t^2}$$

onde

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

Vimos que qualquer função do tipo $\varphi(x, t) = f(x \pm vt)$ é solução da equação da onda unidimensional. A Equação (1.24) descreve uma imensa quantidade de fenômenos ondulatórios e vibratórios. Em particular, as ondas senoidais, que aparecem na superfície dos lagos, por exemplo, podem ser descritas por funções do tipo senóide ou cossenóide. Portanto, uma solução da Equação (1.23) poderia ser, por exemplo,

$$\varphi(x, t) = A \text{sen}[k(x - vt)].$$

Verifica-se, rapidamente, que (1.26) é solução de (1.23). Para que (1.26) possa descrever melhor as ondas do tipo senóide, introduzimos duas constantes: A e k . A constante A está relacionada com a amplitude da onda e k é uma constante característica de cada onda que se relaciona ao comprimento de onda λ , ou seja, $k = 2\pi/\lambda$. Usando a relação $v = \lambda\nu$, onde ν é a frequência de oscilação, podemos escrever

$$kv = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \lambda v = 2\pi v = \omega,$$

onde ω representa a frequência angular. Logo, podemos reescrever (1.26) como

$$\varphi(x, t) = A \text{sen}(kx - \omega t). \quad (1.27)$$

A extensão da Equação (1.27) para o caso tridimensional pode ser feita com a ajuda da Figura abaixo.

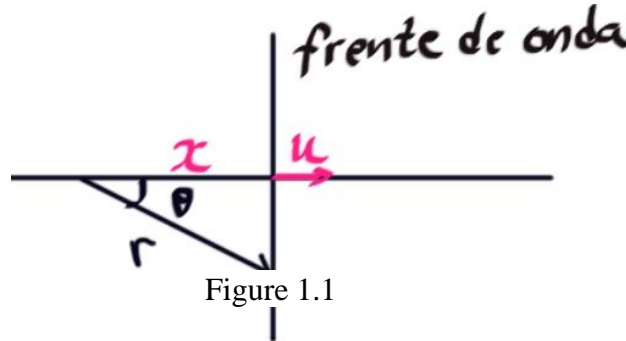


Figura 1.2

Na Figura 1.2, \mathbf{u} representa o vetor unitário perpendicular à frente de onda (linha vertical); \mathbf{r} representa o vetor posição na frente de onda e θ é o ângulo formado entre o vetor posição \mathbf{r} e o vetor unitário \mathbf{u} . O cateto adjacente x é dado por $x = |\mathbf{r}| \cos \theta$. Por outro lado, temos que $\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} = |\mathbf{u}| |\mathbf{r}| \cos \theta$. Como \mathbf{u} é um vetor unitário, então $|\mathbf{u}| = 1$. Consequentemente, temos que $\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} = |\mathbf{r}| \cos \theta$. Comparando estas duas equações, obtemos

$$x = \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} \quad (1.28)$$

Substituindo (1.28) em (1.45), obtemos

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = A \text{sen}(k\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (1.29)$$

que é uma função de onda plana em três dimensões. Essa função de onda é chamada de plana, porque a frente de onda é um plano em três dimensões. A quantidade $k\mathbf{u}$ é um vetor que aponta na direção de propagação da frente de onda e tem módulo $2\pi/\lambda$. Esse vetor é chamado de vetor de onda e é representado por \mathbf{k} . A Equação (1.29) pode ser reescrita como

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = A \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (1.30)$$

A função complexa

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad (1.31)$$

é também solução da equação da onda plana tridimensional e pode também ser igualmente usada para representar uma onda plana, com a vantagem de ser matematicamente mais fácil de lidar.

1.3 Intensidade de uma onda

A intensidade I de uma onda que se propaga em um meio material é definida como sendo a quantidade de energia que incide uma secção reta de área A por unidade de tempo. Matematicamente, definimos a intensidade de uma onda por

$$I = \frac{P}{A}$$

onde P representa a potência da onda, ou seja, $P = E/t$, onde E representa a energia da onda. Consequentemente, podemos escrever

$$I = \frac{P}{A} = \frac{E}{t \cdot A} = \frac{E}{l \cdot A t} = \frac{E}{V} \cdot v, \quad (1.32)$$

onde v representa a velocidade da onda; $V = A \cdot l$ representa o volume e l representa o comprimento em que a onda viaja em uma unidade de tempo. Para obter a intensidade, precisamos calcular a energia da onda. Quando uma onda passa através de um meio material, as partículas que compõem o meio oscilam em um movimento de vai e vem. Essa oscilação é pequena e pode ser aproximada por um oscilador harmônico, cuja energia é

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{kx^2}{2} \quad (1.33)$$

onde k representa a constante de oscilação. A posição e a velocidade da onda em uma dimensão são dados por $\varphi(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$ e $\dot{\varphi}(x, t) = -A\omega \cos(kx - \omega t)$, respectivamente. Substituindo estes valores em (1.33), obtemos

$$\begin{aligned} E &= \frac{m(-A\omega \sin(kx - \omega t))^2}{2} + \frac{k(A \sin(kx - \omega t))^2}{2} \\ &= \frac{m(A\omega)^2 \cos^2(kx - \omega t)}{2} + \frac{kA^2 \sin^2(kx - \omega t)}{2} \\ &= \frac{m(A\omega)^2 \cos^2(kx - \omega t)}{2} + \frac{m\omega^2 A^2 \sin^2(kx - \omega t)}{2} \\ &= \frac{m(A\omega)^2}{2} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Substituindo (1.34) em (1.32), obtemos

$$I = \frac{E}{V} \cdot v = \frac{m(A\omega)^2}{2V} \cdot v = \frac{\rho v(A\omega)^2}{2} \quad (1.35)$$

onde fizemos $\rho = m/V$. Vemos, portanto, que a intensidade de uma onda depende da densidade do meio de propagação, da velocidade da onda, do quadrado da frequência angular, e do quadrado da amplitude da onda. A quantidade ρv é chamada de *impedância* da onda e, geralmente, é denotada pela letra z . A unidade da impedância z é $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$. Multiplicando (1.35) no numerador e denominador por ρv , obtemos

$$I = \frac{(\rho v A \omega)^2}{2\rho v} = \frac{P_0^2}{2z}. \quad (1.36)$$

A quantidade P_0 é chamada de *pressão de amplitude* e tem unidade Pa (pascal).

1.4 Intensidade de uma onda eletromagnética

As ondas eletromagnéticas não dependem de um meio material para se propagar. No entanto, a sua intensidade I pode ser deduzida a partir do conceito do *vetor poynting* \mathbf{S} . O vetor \mathbf{S} é uma grandeza física descoberta por *John Henry poynting* e *Oliver Heaviside* e descreve o fluxo de energia ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) direcional de um campo eletromagnético através de uma área unitária perpendicular à superfície por segundo. Este vetor aponta na direção do fluxo de energia e seu módulo dá a intensidade de energia por unidade de área perpendicular à superfície por unidade de tempo. No sistema internacional de unidades, o vetor \mathbf{S} é definido por

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (1.37)$$

\mathbf{E} representa o campo elétrico, \mathbf{H} e \mathbf{B} representam o campo magnético e a densidade de fluxo magnético, respectivamente; μ é a permeabilidade magnética do meio. Na Equação (1.37), usamos a relação $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ válida para materiais lineares tais como ar e espaço livre. Como os campos elétricos e magnéticos são oscilantes, o vetor \mathbf{S} também é oscilante. Conseqüentemente, a intensidade da onda eletromagnética é obtida tomando o módulo do valor médio em um período de oscilação T :

$$I = |\langle \mathbf{S} \rangle_T|. \quad (1.38)$$

A notação $\langle \mathbf{S} \rangle_T$ representa o valor médio de \mathbf{S} com relação ao período T (período temporal). Nas ondas eletromagnéticas, os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} são sempre perpendiculares e suas intensidades podem ser descritas pelas seguintes funções:

$$E = E_0 \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \text{e} \quad B = B_0 \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.39)$$

onde \mathbf{k} representa o vetor número de onda; E_0 e B_0 representam as amplitudes dos campos elétricos e magnéticos, respectivamente, e ω a frequência angular. Usando a Equação (1.37), podemos calcular o módulo de \mathbf{S} como

$$S = |\mathbf{S}| = \frac{1}{\mu} |\mathbf{E}| |\mathbf{B}| \text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\mu} EB \quad (1.40)$$

O ângulo $\pi/2$ usado se deve ao fato de que os campos elétricos e magnéticos são perpendiculares. Além disso, as amplitudes B_0 e E_0 estão relacionadas pela equação $B_0 = E_0/c$, onde c representa a velocidade da luz. Usando esta relação e as Equações (1.39) na Equação (1.40), obtemos uma relação para o cálculo da intensidade do vetor \mathbf{S} :

$$S = \frac{1}{\mu} E_0 \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \frac{E_0}{c} \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \frac{1}{c\mu} E_0^2 \text{sen}^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (1.41)$$

Substituindo (1.41) em (1.38), obtemos a intensidade I :

$$I = |\langle \mathbf{S} \rangle_T| = I = \left| \left\langle \frac{1}{c\mu} E_0^2 \text{sen}^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \right\rangle_T \right| = \frac{1}{2c\mu} E_0^2. \quad (1.42)$$

Vemos, portanto, que a intensidade da radiação eletromagnética é diretamente proporcional ao quadrado do campo elétrico.

Na Equação (1.42), usamos o conceito de valor médio de uma função. O valor médio de uma função contínua $f(x)$ definida no intervalo $[a, b]$ é calculado usando a seguinte fórmula:

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\int_a^b f(x) dx}{b - a}. \quad (1.43)$$

Se reescrevermos a Equação (1.43) como

$$\langle f(x) \rangle (b - a) = \int_a^b f(x) dx,$$

vemos que o lado esquerdo da igualdade representa a área de um retângulo de base $(b - a)$ e altura $\langle f(x) \rangle$. A área deste retângulo é igual à área dada pela integral $\int_a^b f(x) dx$. Portanto, a ideia de valor médio de uma função é o valor da função que multiplicado pelo intervalo $(b - a)$ produz

uma área que é equivalente à área da integral $\int_a^b f(x)dx$. Como exemplo, vamos calcular o valor médio da função $f(x) = \text{sen}^2(x)$. Usando a fórmula (1.43), temos

$$\langle f(x) \rangle = \langle \text{sen}^2(x) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \text{sen}^2(x)dx}{2\pi - 0} = \frac{1}{2\pi} \times \pi = \frac{1}{2}.$$

1.5 Equações diferenciais parciais

Como exemplo de solução de equações diferenciais parciais usando o método da separação de variáveis, vamos resolver a equação das ondas, sujeita as condições de contorno $E_x(0) = E_x(L) = 0$; $E_y(0) = E_y(L) = 0$; $E_z(0) = E_z(L) = 0$, isto é,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (1.44)$$

onde $E = E(x, y, z, t)$. O método da separação de variáveis consiste na suposição de que a solução possa ser escrita como um produto de quatro funções, cada uma delas dependendo de uma única variável, ou seja,

$$E = E(x, y, z, t) = E_x(x)E_y(y)E_z(z)E_t(t). \quad (1.45)$$

Derivando (1.45) duas vezes em relação às variáveis x , y , z e t , isto é,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}; \frac{\partial^2 E}{\partial y^2}; \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \text{ e } \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

e substituindo em (1.44), temos:

$$\begin{aligned} E_x''(x)E(y)E(z)E(t) + E(x)E_y''(y)E(z)E(t) + E(x)E(y)E_z''(z)E(t) \\ = \frac{1}{c^2} E(x)E(y)E(z)E_t''(t). \end{aligned} \quad (1.46)$$

Multiplicando (1.46) por $1/E(x)E(y)E(z)E(t)$, temos:

$$\frac{E_x''(x)}{E(x)} + \frac{E_y''(y)}{E(y)} + \frac{E_z''(z)}{E(z)} = \frac{1}{c^2} \frac{E_t''(t)}{E(t)}. \quad (1.47)$$

A Equação (1.47) pode ser rearranjada da seguinte maneira:

$$\frac{E_x''(x)}{E(x)} = -\frac{E_y''(y)}{E(y)} - \frac{E_z''(z)}{E(z)} + \frac{1}{c^2} \frac{E_t''(t)}{E(t)}. \quad (1.48)$$

Observe que o lado esquerdo de (1.48) só depende de x e o lado direito é independente de x . Além disso, as variáveis x , y , z e t são independentes. Essa igualdade só tem sentido se os lados da

equação forem ambos iguais a uma mesma constante, digamos $-k^2$. O sinal negativo e o quadrado são usados aqui para simplificar os cálculos que se seguirão. Logo,

$$\frac{E_x''(x)}{E(x)} = -\frac{E_y''(y)}{E(y)} - \frac{E_z''(z)}{E(z)} + \frac{1}{c^2} \frac{E_t''(t)}{E(t)} = -k^2. \quad (1.49)$$

Resolvendo (1.49) para a função $E_x(x)$, obtemos

$$E_x''(x) + k^2 E_x(x) = 0. \quad (1.50)$$

A Equação (1.50) é uma equação diferencial ordinária (EDO) homogênea, linear e com coeficientes constantes, cuja solução pode ser obtida fazendo $E_x(x) = e^{rx}$, onde r é uma constante que pode ser determinada derivando este *ansatz* duas vezes em relação à x e substituindo em (1.50):

$$r^2 e^{rx} + k^2 e^{rx} = 0$$

$$(r^2 + k^2)e^{rx} = 0.$$

Esta última equação só é verdadeira se $(r^2 + k^2) = 0$. Com essa observação obtemos $r = \pm ki$, onde $i = \sqrt{-1}$ é a unidade complexa. Logo, a solução de (1.50) pode ser escrita como

$$E_x(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} = A \cos kx + B \sin kx. \quad (1.51)$$

Em (1.51) usamos a relação de *Euler*, isto é,

$$e^{\pm ikx} = \cos kx \pm i \sin kx. \quad (1.52)$$

Além disso, fizemos $A = c_1 + c_2$ e $B = c_1 i - c_2 i$. Em (1.51), $E_x(x)$ representa a componente x da amplitude do campo elétrico da onda estacionária. A condição de contorno exige que a amplitude seja zero nas paredes, pois, do contrário, não teríamos uma onda estacionária. Assim, devemos ter duas condições de contorno: i) para $x = 0$ devemos ter $E_x(0) = 0$ e ii) para $x = L$ devemos ter $E_x(L) = 0$. Usando a primeira condição em (1.51) descobrimos que $A = 0$:

$$E_x(0) = A \cos(k \cdot 0) + B \sin(k \cdot 0),$$

$$0 = A + 0,$$

$$A = 0.$$

Substituindo A em (1.51) temos $E_x(x) = B \sin(kx)$. Usando, nesta equação, a segunda condição de contorno, isto é, $E_x(L) = 0$, temos:

$$B \sin(kL) = 0 \quad (1.53)$$

Em (1.53) a constante B não pode ser zero, pois se isto ocorrer significa que $E_x(x)$ é zero para qualquer valor de x , ou seja, identicamente nula. Obviamente, esta solução não nos interessa. Logo, devemos fazer $\sin(kL) = 0$. Isto significa que $kL = n_x \pi$. Logo, $k = n_x \pi / L$. Usando o valor de k em $E_x(x) = B \sin(kx)$, obtemos

$$E_x(x) = B \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right). \quad (1.54)$$

Usando procedimento análogo ao descrito acima, encontramos as soluções para as funções $E_y(x)$ e $E_z(x)$:

$$E_y(y) = C \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \text{ e } E_z(z) = D \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right). \quad (1.55)$$

C e D são constantes a serem determinadas. Procedimento similar pode ser usado para encontrar a solução geral de $T(t)$:

$$E_t(t) = t_1 \cos(ckt) + t_2 \sin(ckt), \quad (1.56)$$

onde t_1 e t_2 são constantes a serem determinadas. Quando $t = 0$, instante inicial, a onda está na parede da cavidade e, portanto, a amplitude é zero, isto é, $E_t(0) = 0$. Logo,

$$E_t(0) = 0 = t_1 \cos(ck \cdot 0) + t_2 \sin(ck \cdot 0),$$

$$t_1 = 0.$$

Fazendo $t_1 = 0$ em (1.56) temos

$$E_t(t) = t_2 \sin(ckt). \quad (1.57)$$

O valor funcional de (1.57) não é alterado quando fazemos $t = t + \frac{2\pi}{kc}$. De fato,

$$E_t\left(t + \frac{2\pi}{kc}\right) = t_2 \sin\left(ck\left(t + \frac{2\pi}{kc}\right)\right) = t_2 \sin(ckt + 2\pi) = E_t(t).$$

Logo, $2\pi/kc$ é o período de (1.57). Por outro lado, sabemos que o *período temporal* T de uma onda eletromagnética é dado por $T = \lambda/c$, onde λ é o comprimento de onda e c é a velocidade da luz. Igualando estes dois valores, obtemos o valor da constante k :

$$\frac{2\pi}{kc} = \frac{\lambda}{c'}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

O número k é chamado de **número de onda**, pois expressa o número de comprimento de ondas em um comprimento de 2π . Em espectroscopia, o número de ondas é, geralmente, indicado por $\tilde{\nu}$ e é definido como sendo o inverso do comprimento de onda: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Substituindo k em (1.57), temos a forma funcional de $E_t(t)$:

$$E_t(t) = t_2 \sin\left(\frac{2\pi ct}{\lambda}\right).$$

A solução geral de (1.44) é obtida multiplicando as funções $E_x(x)$, $E_y(y)$, $E_z(z)$ e $E_t(t)$:

$$E(x, y, z, t) = E_0 \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi ct}{\lambda}\right), \quad (1.58)$$

onde fizemos $E_0 \equiv BCDt_2$.

2 ASPECTOS HISTÓRICOS

2.1 Introdução

Acreditava-se, no final do século XIX, que as leis físicas conhecidas àquela época eram suficientes para explicar os fenômenos naturais observados. Os pilares básicos da física eram a mecânica clássica, termodinâmica e teoria eletromagnética. Qualquer problema científico poderia ser resolvido usando estas três grandes áreas do conhecimento.

Um fato interessante que os fenômenos naturais poderiam ser explicados usando duas teorias conceitualmente distintas: *a teoria corpuscular e a teoria ondulatória*. Do ponto de vista da teoria corpuscular, a matéria é formada por partículas, o que é bastante intuitivo. Por outro lado, a luz tinha sido aceita como tendo uma natureza ondulatória. Obviamente, do ponto de vista clássico, ondas e partículas são coisas distintas, que não se misturam.

Entretanto, no período que se estende do final do século XIX ao primeiro quarto do século XX, uma série de novas descobertas científicas experimentais levaram a uma modificação considerável da estrutura da física clássica. Os principais acontecimentos ocorridos neste período que levaram ao surgimento da física moderna são: *descoberta do efeito fotoelétrico por Hertz em 1887; descoberta dos raios-x por Roentgen em 1895; descoberta da radioatividade por Becquerel em 1896; descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897; hipótese quântica da radiação do corpo negro por Max Planck em 1900; hipótese quântica do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905; modelo do átomo de Thomson em 1907; experiências de espalhamento com partícula α por Geiger, Marsden e Rutherford em 1909; modelo atômico de Rutherford em 1911; confirmação dos cálculos de espalhamento de Rutherford por Geiger e Marsden em 1913; modelo atômico de Niels Bohr em 1913; a hipótese de Louis de Broglie em 1924; a equação de Erwin Schrödinger em 1926 etc.*

A teoria da relatividade de Einstein, embora tenha sido um feito extraordinário para o desenvolvimento da física moderna, não teve grande impacto nos fundamentos da química.

Entretanto, a mecânica quântica teve profundas implicações no entendimento teórico da natureza dos fenômenos químicos. Quando aplicamos a mecânica quântica ao estudo dos fenômenos químicos, costumamos chamá-la de *química quântica*. Na verdade, mecânica quântica, química quântica ou física quântica são todos sinônimos da mesma mecânica.

Das várias descobertas citadas anteriormente, três tiveram papel relevante no desenvolvimento da mecânica quântica atual: *a catástrofe do ultravioleta, o efeito fotoelétrico e as linhas espectrais do átomo de hidrogênio*. As leis da física clássica não conseguiram descrever estes fenômenos, forçando os pesquisadores a formular novas leis que fossem capazes de descrever a natureza de modo quantitativo. O estudo destes três fenômenos fez com que as leis fundamentais da mecânica quântica emergissem.

2.2 Radiação do corpo negro

Um dos grandes mistérios do final do século XIX era a relação entre temperatura e a cor da luz emitida pelos corpos aquecidos. Quando um corpo é aquecido, ele começa a emitir luz com intensidade e frequência cada vez maior. Na faixa do visível, a baixas temperaturas, os corpos emitem luz vermelha. Se mais aquecidos, eles emitem luz laranja, amarela, azul e depois branca. Para estudar a relação entre temperatura e as cores da luz emitida, foi criado um objeto ideal chamado *corpo negro*.

O corpo negro foi definido em 1860 por *Gustav Robert Kirchhoff* (1824-1887) como sendo um objeto capaz de absorver 100% de toda radiação eletromagnética incidente. Como absorve toda a radiação incidente, então nenhum tipo de radiação pode atravessá-lo ou ser refletida. Nesse sentido, a 0 K, o corpo negro se mostra como um objeto perfeitamente negro. Outra característica teórica do corpo negro é que ele funciona também como um *radiador eletromagnético ideal*, isto é, quando aquecido, ou seja, quando sua temperatura se encontra acima do zero absoluto, ele é capaz de irradiar todos os comprimentos de onda. Portanto, por definição, *um corpo negro é um absorvedor e emissor ideal de radiação*.

Não se conhece, até momento desta escrita, nenhum material que possui tais propriedades. Na prática, o material que apresenta propriedades que mais se aproxima das propriedades do corpo negro teórico é o carbono. Na forma de grafite, o carbono, é capaz de absorver e emitir em todos os comprimentos de onda, mas somente 3% da radiação incidente são absorvidas. As estrelas

também podem ser pensadas como aproximações de corpos negros ideais, devido as suas altas densidades gasosas e por irradiar ondas eletromagnéticas em todos os comprimentos de onda.

Nos experimentos laboratoriais usam-se, como boa aproximação ao corpo negro ideal, um corpo sólido, que pode ser de qualquer material, com uma cavidade interna conectada ao exterior por um pequeno orifício (Figura 2.1). As radiações que incidem na cavidade através do pequeno orifício sofrem múltiplas reflexões em seu interior e tem pequena probabilidade de deixar a cavidade sem serem absorvidas. Analogamente, devido à temperatura das paredes que formam a cavidade e que emitem todos os comprimentos de onda para o interior da cavidade, o orifício funciona, aproximadamente, como um radiador de corpo negro ideal. É importante ressaltar que quem funciona como corpo negro é apenas o orifício.

Existe, portanto, um equilíbrio térmico entre a radiação eletromagnética e as paredes da cavidade. Para entendermos como as paredes da cavidade emite radiação, lembrarmos que toda carga elétrica oscilante emite radiação eletromagnética na mesma frequência em que a carga oscila. Analogamente, quando uma radiação eletromagnética com frequência ν incide em uma partícula carregada, a partícula oscilará com frequência ν . Como temperatura é o resultado da energia cinética média caótica (agitação) das partículas das paredes da cavidade não é difícil entender a natureza do equilíbrio estabelecido.

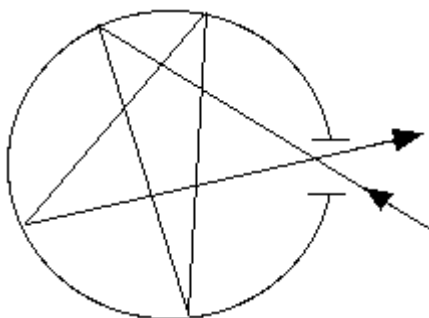


Figura 2.1 Uma cavidade com um pequeno orifício é uma boa aproximação de um corpo negro ideal devido às múltiplas reflexões e absorções que a radiação incidente sofre no interior da cavidade.

A radiação emitida pelo corpo negro é chamada de “*radiação de corpo negro*” ou *radiação de cavidade*. O termo *radiação de cavidade* é devido ao fato de que estamos usando uma cavidade com orifício como aproximação do corpo negro ideal.

Teoricamente, o comprimento de onda máximo emitido é infinito. Isto significa que, na Figura 2.2, a curva que descreve a distribuição da densidade de energia no interior da cavidade em função do comprimento de onda λ nunca toca o eixo da abscissa, isto é, ela é assintótica ao eixo. Devemos lembrar que frequência e comprimento de onda são grandezas físicas inversamente proporcionais que, no caso das ondas eletromagnéticas, essa relação é expressa pela Equação

$$\lambda \cdot \nu = c,$$

onde λ e ν representam o comprimento de onda e a frequência, respectivamente; c representa a velocidade da luz. Como o espectro da radiação só depende da temperatura, então, fixada a temperatura de equilíbrio T , a quantidade de energia emitida por unidade de área do orifício (*potência de energia radiada*) por comprimento de onda apresenta valor definido. Esta propriedade permite a construção do gráfico mostrado na Figura 2.2.

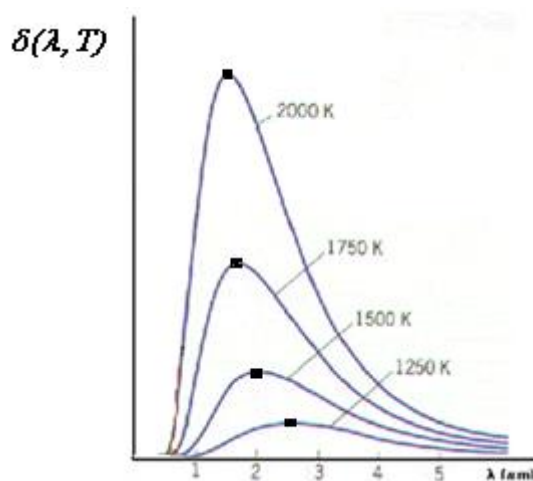


Figura 2.2. Função de distribuição da densidade de energia $\delta(\lambda, T)$ em função do comprimento de onda λ (nm) e da temperatura T em Kelvin. Observe que os pontos de máximos das curvas deslocam-se para a esquerda à medida que a temperatura aumenta.

A Figura 2.2 mostra que, para cada temperatura, a curva da densidade de energia no interior da cavidade apresenta um ponto de máximo para um determinado comprimento de onda. À medida que a temperatura aumenta, os máximos deslocam-se da região do infravermelho (maior comprimento de onda) para a região do ultravioleta (menor comprimento de onda).

A energia E total emitida para uma determinada temperatura T é dada pela área sob a curva correspondente, que representa a soma das energias das ondas eletromagnéticas com comprimentos de ondas variando de zero a infinito. Assim, quanto maior a temperatura maior a área sob a

curva e, portanto, maior a quantidade de energia emitida. A densidade ρ de energia no interior da cavidade pode ser escrita como

$$\rho(T) = \frac{E}{V} \quad (2.1)$$

onde $\rho(T)$ representa a densidade de energia no interior da cavidade, a qual depende da temperatura T da cavidade; V é o volume da cavidade e E a energia total devida a todos os comprimentos de ondas no interior da cavidade. Vamos mostrar que essa densidade de energia no interior da cavidade exerce uma pressão nas paredes da cavidade, chamada de **pressão de radiação**. Em seguida, vamos usar essa pressão, juntamente com as leis da termodinâmica, para derivarmos uma relação matemática que relaciona a densidade ρ com a temperatura T das paredes da cavidade.

Começamos nossa análise observando que as ondas eletromagnéticas *são portadoras de momento*. O momento da radiação produz uma pequena pressão, a *pressão de radiação*, quando são refletidas ou absorvidas na superfície interna da cavidade do corpo negro. A pressão da radiação eletromagnética incidente em uma superfície que a absorve ou a reflete foi deduzida teoricamente por *James Clerk Maxwell* em 1871 e *Adolfo Bartoli* em 1876. A comprovação experimental foi realizada por *Lebedev* em 1900 e por *Ernest Fox Nichols & Gordon Ferrie Hull* em 1901.

Para obter uma expressão matemática da *pressão de radiação*, suponha, inicialmente, que ondas eletromagnéticas planas incidam perpendicularmente sobre uma superfície perfeitamente absorvente. Ondas planas são ondas cuja frente de onda é um plano, ou seja, todos os pontos da frente de onda têm a mesma fase. Agora, seja Q_V a quantidade de momento por unidade de volume. A quantidade de momento Q que chega à superfície por unidade de tempo é

$$Q = Q_V \cdot c_z \cdot A,$$

onde c_z representa a velocidade da luz na direção do eixo z , perpendicular à superfície e A é a área de incidência do pacote de radiação à superfície. Se a superfície for um absorvente perfeito, esta será também a quantidade de momento absorvida por unidade de tempo. A variação de momento do pacote de fótons é $\Delta Q = Q_f - Q_i$, onde Q_f e Q_i representam os momentos final e inicial, respectivamente. Como o momento é absorvido pela superfície, então a variação de momento sofrido pelo pacote de onda é $\Delta Q_{\text{fótons}} = -Q_i$. Pelo princípio da ação e reação, a variação de momento sofrida pela superfície tem o mesmo módulo, porém sentido oposto, ou seja, $\Delta Q_{\text{superfície}} = Q_i = Q_V c_z A$. Aqui, estamos supondo que a quantidade de momento que chega à superfície tem distribuição uniforme. Mas, pressão P é igual ao módulo da força, $|\mathbf{F}|$, dividida pela área A , isto é,

$$P = \frac{|\mathbf{F}|}{A} = \frac{|\Delta Q|}{A} = \frac{Q_v c_z A}{A} = Q_v c_z \quad (2.2)$$

Como estamos trabalhando com uma cavidade, a radiação no seu interior está igualmente distribuída em todas as direções. Assim, não existe, *a priori*, nenhuma razão para que a incidência da radiação na superfície da cavidade seja perpendicular, ou seja, todas as direções são igualmente prováveis. Então, as três componentes da radiação são igualmente prováveis. Conseqüentemente, podemos fazer $c_z = c/3$, onde c representa a velocidade da luz em qualquer direção. Uma argumentação melhor para este resultado pode ser obtida fazendo o *traço do tensor de stress eletromagnético igual a zero*. A fórmula (2.2) pode então ser escrita como

$$P = \frac{1}{3} Q_v c. \quad (2.3)$$

De acordo com a teoria da relatividade restrita, temos que

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2, \quad (2.4)$$

onde E representa a energia; p o momento e m a massa de repouso. Como fóton não tem massa de repouso, então o momento do fóton é dado por

$$p = \frac{E}{c} \quad (2.5)$$

Portanto, a quantidade de momento Q_v do pacote de fóton pode ser escrito como

$$Q_v = \frac{E}{c} \quad (2.6)$$

onde E agora representa a energia total do pacote de fótons. Substituindo (2.6) em (2.3), obtemos

$$P = \frac{E}{3} \quad (2.7)$$

Como a fórmula final da densidade de energia ρ no interior da cavidade em função da temperatura independe do volume da cavidade, podemos considerar durante o processo de dedução, sem perda de generalidade, uma cavidade de volume unitário. Nesse caso, a Equação (2.7) pode ser reescrita fazendo $\rho = E$. Com essa observação, a *pressão de radiação* P no interior da cavidade pode ser escrita em função da densidade ρ como

$$P = \frac{\rho}{3}. \quad (2.8)$$

Observe que a pressão exercida pela radiação no interior da cavidade depende da temperatura, ou seja, $\rho = \rho(T)$. Se a superfície fosse refletora ideal, o módulo da variação da quantidade de

momento por unidade de volume incidente na superfície seria $2Q$: $\Delta Q = |Q_{final} - Q_{inicial}|$. Neste caso, a Equação (2.8) deve ser multiplicada por dois, *i.e.*,

$$P = \frac{2}{3}\rho(T).$$

No caso em que a radiação é refletida, a pressão exercida pela radiação é o dobro. A dependência da densidade ρ com a temperatura T pode ser verificada experimentalmente.

Boltzmann derivou uma relação entre densidade de energia e temperatura usando a termodinâmica. A primeira lei da termodinâmica afirma que $dE = \delta q - \delta w$, ou seja, a variação da energia interna dE de um sistema é igual ao calor recebido menos o trabalho realizado. As notações δq e δw enfatiza o fato de que as diferenciais do calor e do trabalho não são exatas.

Supondo que todo o trabalho δw realizado pelo sistema seja de expansão ($\delta w = P_{op}dV$, onde P_{op} representa a pressão de oposição ao sistema), e fazendo uso da desigualdade de *Clasius* ($\delta q \leq TdS$, onde dS representa a variação de entropia do sistema e a igualdade só vale para um processo reversível), podemos expressar a primeira lei da termodinâmica para um sistema com transformações reversíveis como

$$dE = TdS - P_{op}dV. \quad (2.9)$$

Por simplicidade, vamos denotar P_{op} simplesmente por P . Dividindo (2.9) por dV com T constante, obtemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \quad (2.10)$$

Usando a relação termodinâmica $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ de Maxwell, podemos reescrever a Equação (2.10) como

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2.11)$$

Rearranjando os termos da Equação (2.1) e derivando-a em relação a V com T constante, temos

$$\rho = \frac{E}{V} \Rightarrow E = \rho V \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \rho. \quad (2.12)$$

Além disso,

$$P = \frac{\rho}{3} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} \frac{d\rho}{dT}. \quad (2.13)$$

Usando as equações (2.13) e (2.12) em (2.11), temos

$$\rho = T \frac{1}{3} \frac{d\rho}{dT} - \frac{\rho}{3} \Rightarrow 4\rho = T \frac{d\rho}{dT} \Rightarrow \frac{1}{\rho} d\rho = 4 \frac{1}{T} dT$$

$$\ln \rho = 4 \ln T + k = 4 \ln T + \ln \alpha = \ln(\alpha T^4)$$

$$\ln \rho = \ln(\alpha T^4)$$

$$\boxed{\rho = \alpha T^4} \quad (2.14)$$

Na dedução da equação acima fizemos $k = \ln \alpha$. O valor experimental da constante α é $7,569 \times 10^{-15} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{k}^{-4}$. A Equação (2.14) é conhecida como **lei de Stefan-Boltzmann** e nos permite calcular a densidade de energia no interior da cavidade em função da temperatura. Inicialmente, essa equação foi obtida experimentalmente por *Joseph Stefan* (1835 - 1893), físico e matemático Austro-esloveno, em 1879. O físico austríaco *Ludwig Eduard Boltzmann* (1844 - 1906), que foi aluno de *Stefan*, fez a sua dedução teórica, e por isso tem seu nome ligado à Equação (2.14).

Em geral, a lei de Stefan-Boltzmann é citada como a potência de energia irradiada pela superfície de um corpo negro, ou seja, a quantidade de energia emitida pela superfície de um corpo negro por unidade de área e por unidade de tempo. Essa quantidade irradiada recebe vários nomes: *radiação do corpo negro*, *densidade de fluxo energético*, *potência emissora* ou ainda *intensidade de radiação* $I(T)$. A I é diretamente proporcional à densidade de energia ρ no interior da cavidade, ou seja, é diretamente proporcional à quarta potência da temperatura:

$$\boxed{I = \sigma T^4}, \quad (2.15)$$

onde $\sigma = 5,672 \times 10^{-5} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{k}^{-4}$ ou $5,672 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{k}^{-4}$. Como a intensidade é diretamente proporcional à quarta potência da temperatura, podemos usar esta equação para estabelecer uma escala de temperaturas absolutas. Um fato interessante na Equação (2.14) ou (2.15) é que elas foram obtidas usando as leis da termodinâmica.

A energia no interior da cavidade é o resultado da soma das energias de vários comprimentos de ondas. Logo, a *densidade de energia* $d\rho$ resultante das contribuições das radiações com comprimentos de ondas entre λ e $\lambda + d\lambda$ pode ser calculada usando a Equação

$$d\rho(\lambda, T) = \delta(\lambda, T) d\lambda, \quad (2.16)$$

onde $\delta(\lambda, T)$ é chamada de **função de distribuição da densidade de energia** no interior da cavidade do corpo negro. Se a forma analítica da função de distribuição $\delta(\lambda, T)$ for conhecida, poderíamos

calcular a densidade total de energia no interior da cavidade, para uma dada temperatura T , por integração, ou seja,

$$\rho(\lambda, T) = \int_0^{\infty} \delta(\lambda, T) d\lambda. \quad (2.17)$$

Esta Equação representa a soma das contribuições de todos os comprimentos de onda de zero ao infinito para a cavidade em equilíbrio térmico à temperatura T . Observe que em (2.17) estamos pensando em λ como sendo uma variável contínua, isto é, todos os comprimentos de ondas são possíveis no interior da cavidade. Lembre-se que a densidade de energia é uma função da temperatura T , isto é, fixada a temperatura, a densidade ρ também apresentará valor definido.

Medir experimentalmente os comprimentos de onda das radiações emitidas pelo corpo negro é bastante fácil. Verifica-se, experimentalmente (Figura 2.2), que o comprimento de onda máximo, λ_{max} , desta distribuição é inversamente proporcional à temperatura, isto é,

$$\lambda_{max} \cdot T = \frac{b}{5}. \quad (2.18)$$

A Equação (2.18) é conhecida como **lei de deslocamento de Wien** (em homenagem ao físico alemão *Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien* que recebeu o prêmio Nobel em 1911 pela descoberta da lei do deslocamento em 1893). Não confunda com a **lei de Wien** ou **lei da distribuição de Wien** que descreve o espectro da radiação térmica do corpo negro. A constante $b = 2,8977685 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ é chamada de **segunda quantização da radiação**. Os pontos de máximos da Figura 2.2 ilustra a lei do deslocamento de *Wien*. Usando a lei de Wien poderíamos calcular, por exemplo, que o comprimento de onda máximo de um corpo negro que se encontra a 1000 K é $\lambda_{max} = 2900 \text{ nm}$.

Uma aplicação interessante da lei do deslocamento de Wien é que com ela podemos calcular a temperatura das estrelas a milhões de anos-luz de distância simplesmente medindo seu comprimento de onda máximo de radiação e supondo que as estrelas se comportam, aproximadamente, como corpos negros ideais.

Calcular a função de distribuição da densidade de energia $\delta(\lambda, T)$ era um dos interesses dos físicos da época. Rayleigh, usando as leis da física clássica, obteve uma fórmula para $\delta(\lambda, T)$, cujas consequências foram catastróficas para a física clássica.

No próximo parágrafo discutiremos o modelo proposto por **Rayleigh** para a função de distribuição da densidade de energia no interior da cavidade de um corpo negro.

Exercícios

- 1) Calcule a densidade de energia da radiação, $\rho(T)$, em uma cavidade para as temperaturas 200° , 500° , 1000° e 10000° K.
- 2) A que comprimento de onda ocorre o máximo na função de distribuição da densidade de energia para corpo negro se: i) $T = 300^{\circ}$ K? ii) $T = 500^{\circ}$ K?
- 3) Qual deverá ser a temperatura para que a função de distribuição da densidade de energia tenha um máximo a 6.000 angstroms?
- 4) O CO_2 apresenta duas bandas de absorção no espectro de infravermelho: uma em 2360 cm^{-1} e outra em 230 cm^{-1} . Usando a lei do deslocamento de Wien, calcule a temperatura da superfície da terra para que o CO_2 possa absorver radiação de infravermelho.

2.3 Fórmula de Rayleigh-Jeans

John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh (1842-1919), com uma pequena contribuição de Sir James Hopwood Jeans (1877 – 1946), derivou uma fórmula para a função de distribuição da densidade de energia $\delta(\lambda, T)$ no interior da cavidade do corpo negro usando os conceitos clássicos da física. Inicialmente, calculamos a energia média dos osciladores no interior da cavidade. Podemos fazer isso usando o teorema da equipartição da energia que diz que

Se a energia de uma molécula puder ser escrita na forma de uma soma de termos, onde cada um dos quais é proporcional ao quadrado da velocidade ou do deslocamento, então cada um dos termos quadrados contribui com $KT/2$ para a energia média total, onde K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.”

No entanto, vamos usar aqui uma outra estratégia. Classicamente, a densidade de distribuição de energia de Boltzmann para muitos osciladores é dada por

$$p(\varepsilon) = \frac{e^{-\varepsilon/KT}}{Z}, \quad (2.19)$$

onde $p(\varepsilon)$ representa a probabilidade de encontrar um oscilador com energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$; Z representa a função de partição e K é a constante de Boltzmann. Classicamente, a função de partição é dada por

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/KT} d\varepsilon = KT. \quad (2.20)$$

Portanto, a energia média dos osciladores pode ser calculada como

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon p(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/KT} d\varepsilon = KT. \quad (2.21)$$

Usando (2.21), Rayleigh, com uma pequena contribuição de Jeans, propôs uma fórmula para o cálculo da densidade de energia no interior da cavidade, ou seja,

$$\delta(\lambda, T) = \frac{8\pi KT}{\lambda^4}. \quad (2.22)$$

Para simplificar a dedução de (2.22), consideraremos uma cavidade metálica cúbica de lados L . Não há perda de generalidade na argumentação devido ao fato de estarmos usando um tipo particular de cavidade, pois, como veremos adiante, o número de ondas estacionárias no interior da cavidade não depende do tipo particular de material usado ou da forma geométrica da cavidade.

Suponha que as paredes da cavidade sejam aquecidas uniformemente até certa temperatura T . Quando aquecidas, as paredes emitirão radiações eletromagnéticas por causa dos movimentos acelerado das partículas carregadas nas paredes metálicas devido à agitação térmica. O objetivo é calcular o número de ondas eletromagnéticas no interior da cavidade. Para que as ondas eletromagnéticas existam no interior da cavidade é necessário que os campos elétricos das ondas sejam nulos nas paredes metálicas. Do contrário, estas ondas serão absorvidas pelas paredes metálicas. Chamamos esta restrição de condições de contorno das ondas eletromagnéticas. Como que nas extremidades das ondas os campos elétricos são nulos, então podemos falar de modos normais de vibração dessas ondas. Usando o teorema da equipartição, vemos que a energia de cada modo vibracional é KT , onde K é a constante de Boltzmann. Agora, se calcularmos o número de ondas eletromagnética com comprimento de ondas entre λ e $\lambda + d\lambda$ e multiplicarmos por KT , teremos a densidade de energia por unidade de comprimento de onda.

O número de ondas (ou equivalentemente, de modos vibracionais) no interior da cavidade pode ser obtido usando a equação das ondas sujeita às condições de contorno $E_x(0) = E_x(L) = 0$; $E_y(0) = E_y(L) = 0$; $E_z(0) = E_z(L) = 0$:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (2.23)$$

onde c é a velocidade da luz; $E = E(x, y, z, t)$ denota o campo elétrico da onda eletromagnético e t o tempo; E_x , E_y e E_z representam as componentes do campo elétrico nas direções x , y e z ,

respectivamente. A solução de (2.23) com as condições de contorno $E_x(0) = E_x(L) = 0$; $E_y(0) = E_y(L) = 0$; $E_z(0) = E_z(L) = 0$ é dada por

$$E(x, y, z, t) = E_0 \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi c t}{\lambda}\right). \quad (2.24)$$

Derivando (2.24) duas vezes em relação a x , y , z e t e substituindo em (2.23) temos

$$\left(\frac{n_x \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L}\right)^2 = \frac{1}{c^2} \left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right)^2.$$

Simplificando e rearranjando os termos, obtemos

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{4L^2}{\lambda^2} \quad (2.25)$$

onde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. É claro que n_x, n_y e n_z não podem ser nulos, pois resultaria em uma energia E nula.

Note que, para cada λ , (2.25) tem dois graus de liberdade, isto é, temos três variáveis (n_x, n_y, n_z) e uma equação. Os físicos interpretam essa restrição dizendo que existem duas ondas na cavidade que obedecem à condição (2.25) ou seja, suponha que $n_x = 1$ seja fixado, então poderíamos ter, por exemplo, $n_y = 2$ e $n_z = 3$ ou $n_y = 3$ e $n_z = 2$. Essas duas possibilidades obedecem à condição (2.25), ou seja, podemos interpretar este fato dizendo que a Equação (2.24) representa duas ondas eletromagnéticas polarizadas perpendicularmente. Não devemos esquecer também que a condição para que uma onda estacionária exista na cavidade é expressa por (2.25), onde L é fixo, pois é a aresta da cavidade metálica cúbica. O comprimento de onda varia de zero a infinito. Para cada valor de λ , o número de modos vibracionais N possíveis, resultante das combinações n_x, n_y e n_z , deve obedecer à condição (2.25). Observe que (2.25) parece formalmente com uma esfera de raio $R = (4L^2/\lambda^2)^{1/2}$ no espaço dos n 's. Cada elemento de volume dessa esfera correspondentes a certos valores de n_x, n_y e n_z representam um modo vibracional ou uma onda estacionária. Se quisermos contar o número de modos vibracionais possíveis, basta contar o número de elementos de volume da esfera de raio $R = (4L^2/\lambda^2)^{1/2}$, ou seja,

$$N = \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{4L^2}{\lambda^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.26)$$

Como $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, devemos restringir (2.26) à primeira octante, ou seja, devemos dividir (2.26) por 8. Esta foi a correção feita por Jeans na fórmula de Rayleigh. Uma correção

adicional que devemos fazer é multiplicar (2.26) por 2, pois (2.26) corresponde a dois graus de liberdade. Feitas estas correções, (2.26) pode ser reescrita como

$$N = \frac{2}{8} \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{4L^2}{\lambda^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{8\pi L^3}{3 \lambda^3}. \quad (2.27)$$

A fórmula (2.27) fornece o número total de ondas eletromagnéticas estacionárias no interior da cavidade metálica. Contudo, como estamos procurando por uma função de distribuição, estamos particularmente interessados no número de ondas por unidade de comprimento de onda, ou seja, estamos interessados em

$$\frac{dN}{d\lambda}.$$

Derivando (2.27) em relação à λ , obtemos

$$dN = -\frac{8\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda. \quad (2.28)$$

O sinal negativo que aparece em (2.28) significa que o número de modos vibracionais dN diminuem com o aumento do comprimento de onda λ . Contudo, estamos particularmente interessados no valor absoluto de dN , ou seja,

$$dN = \left| -\frac{8\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda \right| = \frac{8\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda. \quad (2.29)$$

Para determinarmos a densidade de energia $d\rho$ devida às contribuições das ondas estacionárias, com comprimentos de ondas entre λ e $\lambda + d\lambda$, basta multiplicar KT (Equação (2.21)) por dN (Equação (2.29)) e dividir o resultado pelo volume da cavidade de arestas L .

$$d\rho = \frac{KT}{L^3} \times \frac{8\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda = \frac{8\pi KT}{\lambda^4} d\lambda. \quad (2.30)$$

Comparando (2.16) com (2.30), obtemos a *função de distribuição da densidade de energia* $\delta(\lambda, T)$ no interior da cavidade:

$$\boxed{\delta(\lambda, T) = \frac{8\pi KT}{\lambda^4}} \quad (2.31)$$

A fórmula (2.31) foi obtida usando conceitos da física clássica que eram bem estabelecidos na época e bem aceitos pela comunidade científica. No entanto, ela prediz uma densidade de energia infinita quando $\lambda \rightarrow 0$ (veja Figura 2.3). Isto, com certeza é um absurdo. A Equação (2.31) depende da temperatura. Mas, se a temperatura for um pouquinho acima do 0 K, então $\delta(\lambda, T) \rightarrow \infty$ quando $\lambda \rightarrow 0$. No entanto, como mostra a Figura 2.3, existe um bom acordo entre a fórmula de Rayleigh-

Jeans com os resultados experimentais para grandes valores de λ . A discordância para valores pequenos de λ ficou conhecido na história da ciência como *catástrofe do ultravioleta*.

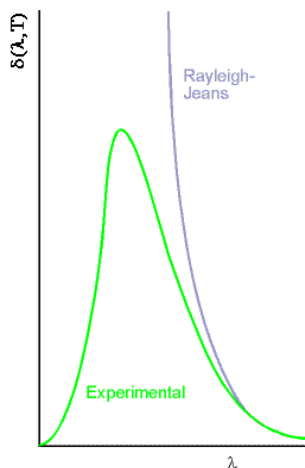


Figura 2.3. Gráfico mostrando a distribuição da densidade de energia $\delta(\lambda, T)$ em função de λ . A fórmula de Rayleigh - Jeans mostra que quando $\lambda \rightarrow 0$ temos $\delta(\lambda, T) \rightarrow \infty$. (Figura modificada de Physical Chemistry, Peter Atkins, 7^a ed.)

2.4 Fórmula de Planck

Em 1900, *Max Karl Ernst Ludwig Planck*, aos quarenta e dois anos, obteve corretamente uma fórmula para a função de distribuição da densidade de energia $\delta(\lambda, T)$ da radiação do corpo negro. Planck obteve, inicialmente, a fórmula correta por interpolação. Os editores da revista pediram a Planck que fizesse uma justificativa teórica para sua fórmula para que o artigo pudesse ser publicado. Três meses depois Max Planck apresentou uma justificativa teórica para sua fórmula.

Planck usou o procedimento metodológico de Rayleigh para a obtenção do número de ondas estacionárias no interior da cavidade por unidade de comprimento de onda dado pela fórmula (2.29). No entanto, Planck não usou o teorema da equipartição da energia na obtenção do valor médio da energia dos osciladores. O valor médio da energia dos osciladores foi obtido por Planck baseando-se em postulados. Os postulados formulados por Planck foram:

- as energias dos osciladores são discretas e igualmente espaçadas;
- os osciladores estão distribuídos segundo a lei de distribuição de Boltzmann: $n_i = n_0 e^{-\Delta\varepsilon/KT}$;

- as energias dos osciladores são diretamente proporcionais à frequência de oscilação, isto é, $E = h\nu$, onde ν é a frequência de oscilação e h é uma constante de proporcionalidade a ser determinada;
- a troca de energia entre os osciladores ocorre em quantidades discretas.

A primeira hipótese era difícil de ser aceita, pois, nada indicava, naquela época, que a energia pudesse ser, em algumas circunstâncias, uma quantidade *quantizada*, isto é, apresentar valores discretos. Relatos históricos afirmam que o próprio Planck não acreditava que a quantização da energia dos osciladores tivesse uma interpretação física real. Na verdade, ele pensava que se tratava apenas de um artifício matemático para chegar à fórmula da função de distribuição da densidade de energia da cavidade. Rayleigh-Jeans usou o teorema da equipartição da energia para calcular a energia média dos osciladores. Planck usou a hipótese de que as energias dos osciladores eram discretas e igualmente espaçadas e a hipótese de que a distribuição destas energias obedecia à distribuição de Boltzmann para calcular a energia média dos osciladores.

A energia média dos osciladores ou modos vibracionais é dada por

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E_{tot}}{N} \quad (2.32)$$

onde $\langle \varepsilon \rangle$ representa a energia média dos osciladores; E_{tot} a energia total dos osciladores e N o número total dos osciladores. O número de osciladores N , ou seja, o número de ondas estacionárias no interior da cavidade, pode ser calculado usando o segundo postulado de Planck que afirma que a distribuição dos osciladores obedece a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon_i}{KT}} \quad (2.33)$$

onde n_0 representa o número de osciladores no estado fundamental; n_i representa o número de osciladores no estado i ; $\Delta\varepsilon_i$ representa a diferença de energia entre o estado fundamental ε_0 e o estado ε_i ; K é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Usando (2.33), o número total N de osciladores pode ser obtido somando os n_0 osciladores que estão no estado fundamental, isto é, com energia ε_0 , mais o número de osciladores n_1 com energia ε_1 , mais o número de osciladores n_2 com energia ε_2 e assim por diante. Simbolicamente, temos

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} n_i = n_0 + n_1 + n_2 + \dots \quad (2.34)$$

Para facilitar nossos cálculos, vamos adotar como referência de energia, a energia do estado fundamental, isto é, vamos fazer $\varepsilon_0 = 0$. Desse modo, temos que $\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_n - \varepsilon_0 = n\varepsilon$, com $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Com esta definição e usando (2.33), podemos escrever (2.34) como

$$\begin{aligned} N &= n_0 + n_0 e^{-\varepsilon/KT} + n_0 e^{-2\varepsilon/KT} + n_0 e^{-3\varepsilon/KT} + \dots \\ &= n_0 \left(1 + e^{-\varepsilon/K_B T} + (e^{-\varepsilon/K_B T})^2 + (e^{-\varepsilon/K_B T})^3 + \dots \right). \end{aligned}$$

Definindo $\chi \equiv e^{-\varepsilon/K_B T}$ na Equação anterior, obtemos

$$N = n_0 (1 + \chi + \chi^2 + \chi^3 + \dots). \quad (2.35)$$

A série $1 + \chi + \chi^2 + \chi^3 + \dots$ é uma série geométrica de razão χ , com $|\chi| < 1$. Portanto, esta série é convergente e converge para $1/(1 - \chi)$. Logo, (2.35) pode ser reescrita como

$$N = \frac{n_0}{1 - \chi}. \quad (2.36)$$

A energia total pode ser calculada somando o número de osciladores com energia ε_0 , mais o número de osciladores com energia ε_1 , mais o número de osciladores com energia ε_2 e assim por diante. Consequentemente, temos que

$$E_{tot} = n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots \quad (2.37)$$

De acordo com os postulados de Planck, as energias dos osciladores são igualmente espaçadas, e como definimos a energia do estado fundamental igual a zero, isto é, $\varepsilon_0 \equiv 0$, então podemos reescrever (2.37):

$$E_{tot} = n_0 \cdot 0 + n_1 \varepsilon + n_2 2\varepsilon + n_3 3\varepsilon + \dots \quad (2.38)$$

Usando (2.33) em (2.38), obtemos

$$E_{tot} = n_0 \varepsilon e^{-\varepsilon/K_B T} + n_0 2\varepsilon e^{-2\varepsilon/K_B T} + n_0 3\varepsilon e^{-3\varepsilon/K_B T} + \dots \quad (2.39)$$

Definindo $\chi \equiv e^{-\varepsilon/K_B T}$, em (2.39), temos

$$E_{tot} = n_0 \varepsilon (\chi + 2\chi^2 + 3\chi^3 + 4\chi^4 + \dots) \quad (2.40)$$

A série $\chi + 2\chi^2 + 3\chi^3 + 4\chi^4 + \dots$ é convergente e converge para $\chi/(1 - \chi)^2$. Logo,

$$E_{tot} = \frac{n_0 \varepsilon \chi}{(1 - \chi)^2}. \quad (2.41)$$

Dividindo (2.41) pelo número total N de osciladores (Equação (2.36)), obtemos a energia média por oscilador:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{n_0 \varepsilon \chi}{N(1 - \chi)^2} = \frac{\varepsilon \chi}{1 - \chi} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (2.42)$$

Multiplicando o número de osciladores com comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$ (Equação (2.29)) pela energia média dos osciladores (Equação (2.42)),

$$\delta(\lambda, T) = \frac{8\pi\varepsilon}{\lambda^4 \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)}. \quad (2.43)$$

Usando o terceiro postulado de Max Planck, ou seja,

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.44)$$

obtemos a fórmula correta para $\delta(\lambda, T)$, ou seja,

$$\delta(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)}. \quad (2.45)$$

A fórmula (2.45) concorda muito bem com os resultados experimentais. Para obter a fórmula (2.45), Planck postulou que as energias dos osciladores eram discretas e múltiplas de $h\nu$. Portanto, estamos falando aqui de um pacote mínimo de energia para cada oscilador. Os osciladores não podem assumir valores contínuos de energia. Este é um postulado difícil de ser entendido, pois classicamente os osciladores poderiam assumir qualquer valor.

Usando a Equação de Planck, a lei do deslocamento de *Wien* pode ser obtida derivando a função de distribuição da densidade de energia $\delta(\lambda, T)$ e igualando a zero, ou seja,

$$\frac{d}{d\lambda} \delta(\lambda, T) = \frac{-8\pi hc \left[5\lambda^4 \left(e^{hc/\lambda kT} - 1 \right) - \lambda^5 e^{hc/\lambda kT} \cdot \frac{hc}{\lambda^2 kT} \right]}{\left[\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right) \right]^2} = 0$$

$$5\lambda^4 \left(e^{hc/\lambda kT} - 1 \right) - \lambda^5 e^{hc/\lambda kT} \cdot \frac{hc}{\lambda^2 kT} = 0,$$

$$5 \left(e^{hc/\lambda kT} - 1 \right) - e^{hc/\lambda kT} \cdot \frac{hc}{\lambda kT} = 0,$$

$$5 - \frac{hc}{\lambda kT} = 0,$$

$$\lambda_{max} T = \frac{1}{5} \frac{hc}{K} = b$$

onde $b = 2.897771955... \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$; $h = 6,6260 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ é a constante de Planck; $K = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. Na obtenção da lei do *deslocamento de Wien*,

usamos o fato de que $e^{hc/\lambda KT} \gg 1$ e fizemos a seguinte aproximação: $e^{hc/\lambda KT} - 1 \approx e^{hc/\lambda KT}$. Como visto, para grandes valores de λ a fórmula de *Rayleigh-Jeans* concordava com os valores experimentais. O problema surgia quando $\lambda \rightarrow 0$. Nesse sentido, a fórmula de Planck deve concordar com a fórmula de Rayleigh - Jeans para grandes valores de λ . De fato, isto acontece. Se λ é grande, então $hc/\lambda KT \ll 1$ e podemos expandir $e^{hc/\lambda KT}$ em série de potência nas proximidades de zero, isto é,

$$e^{\frac{hc}{\lambda KT}} = 1 + \frac{hc}{\lambda KT} + \left(\frac{hc}{\lambda KT}\right)^2 + \left(\frac{hc}{\lambda KT}\right)^3 + \dots \approx 1 + \frac{hc}{\lambda KT} \quad (2.46)$$

Substituindo (2.46) em (2.45), temos que

$$\delta(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(1 + \frac{hc}{\lambda KT} - 1\right)} = \frac{8\pi KT}{\lambda^4}. \quad (2.47)$$

A Equação de Planck também explica a fórmula de *Stefan-Boltzmann*. De fato, integrando $\delta(\lambda, T)$ em relação à λ , com λ variando de zero ao infinito, obtemos

$$\rho(\lambda, T) = \int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda KT}} - 1\right)} d\lambda = \alpha T^4, \quad (2.48)$$

onde

$$\alpha = \frac{8\pi^5 K^4}{15c^3 h^3}.$$

Exercícios

- 5) Numa cavidade a 1.000^0 K, calcule a fração da densidade de energia proveniente da luz na região entre $7.800 - 8.000$ angstroms. Repita o cálculo para 2.500^0 K.

2.5 Efeito fotoelétrico

Quando uma superfície metálica é irradiada com radiação eletromagnética (luz), observa-se a emissão de elétrons pela superfície metálica. Este fenômeno foi descoberto e investigado em 1887 pelo físico alemão *Heinrich Rudolf Hertz*. A emissão de elétrons pela superfície metálica

apresentava algumas características muito peculiares. Entre as observações feitas por Hertz em seus experimentos podemos destacar as seguintes:

- os elétrons só são emitidos se a radiação incidente tiver uma frequência mínima ν_0 ;
- essa frequência mínima depende do metal;
- a energia cinética dos elétrons emitidos aumenta linearmente com a frequência da radiação;
- a energia cinética dos elétrons não depende da intensidade da luz, somente da frequência;
- a quantidade de elétrons emitidos é proporcional à intensidade da radiação luminosa;
- não há intervalo de tempo significativo entre a radiação incidente e os elétrons ejetados;
- a direção em que os elétrons são ejetados depende da direção da radiação incidente.

A análise clássica dos resultados experimentais não consegue explicar este fenômeno. Do ponto de vista clássico, o elétron está ligado ao metal por certa energia potencial ω_0 , a qual chamaremos de **função trabalho**. Para retirar um elétron que está ligado ao metal, deve-se fornecer ao elétron energia igual ou superior a ω_0 . Se, além disso, o elétron emitido pelo metal possuir energia cinética, então a energia total E_{tot} do elétron emitido pode ser calculada, classicamente, por

$$E_{tot} = \frac{m_e v^2}{2} + \omega_0, \quad (2.49)$$

onde m_e representa a massa do elétron ejetado; v representa a velocidade do elétron e ω_0 é a energia necessária para retirar o elétron ligado ao metal.

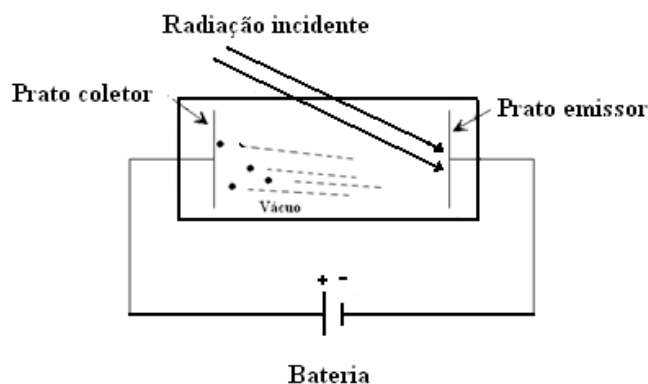


Figura 2.1. Quando a luz incide no prato emissor, os elétrons são emitidos e coletados pelo prato coletor gerando uma corrente elétrica. Variando a potência da bateria pode-se interromper a corrente de elétrons. Desta forma, a energia cinética dos elétrons emitidos pode ser medida.

Classicamente, a energia do raio de luz dependeria exclusivamente da sua intensidade, e a energia deveria ser absorvida continuamente pelos elétrons da placa metálica. Do ponto de vista clássico, pode se demonstrar que, para uma radiação de pequena intensidade e valor razoável ω_0 ,

seria necessário dias ou mesmo anos antes que qualquer elétron pudesse adquirir energia suficiente para ser ejetado. Após este período, uma grande quantidade de elétrons deveria apresentar energia suficiente para ser ejetados, e uma corrente contínua deveria ser observada fluindo do metal. Aumentando a intensidade da radiação, o tempo necessário para iniciar a emissão dos elétrons deveria diminuir. Entretanto, experimentalmente, não se observa intervalo de tempo entre a radiação incidente e a emissão dos elétrons. A proporcionalidade entre a intensidade luminosa e a corrente é explicada usando a física clássica, mas a ausência de intervalo de tempo entre a radiação incidente e a emissão de elétrons não pode ser explicada classicamente. Outro fato experimental que chama a atenção é a existência de uma frequência mínima para que haja emissão de elétrons. Classicamente, isto não faz sentido, pois mesmo que a radiação incidente tenha uma frequência abaixo da frequência mínima, o metal poderia absorver a radiação por um tempo prolongado. Os elétrons acumulariam energia ao longo desse tempo de tal modo que eles começariam a serem ejetados. Mas, não se observa isto experimentalmente. Se a frequência da radiação incidente for abaixo da frequência mínima, o metal não emite elétrons, não importa quanto tempo ele fique exposto à luz.

Em 1905, *Albert Einstein* (14/03/1879 – 18/04/1955) propôs uma explicação interessante para estas observações usando dois novos postulados:

- *a energia da radiação luminosa é discreta e está concentrada em pequenos pacotes de luz cuja energia é dada por $E = h\nu$, onde ν é a frequência da radiação e h é a constante de Planck;*
- *o elétron absorve integralmente um quantum de energia ou não absorve nada.*

O primeiro postulado estabelece a **quantização da radiação eletromagnética**, ou seja, a luz é formada de partículas. A ideia de partícula de luz foi defendida por Isaac Newton já no século XVII. Einstein retoma a ideia de partícula de luz só que a energia de cada pacote é dada pela fórmula de Planck: $E = h\nu$. Portanto, na visão de Einstein, a luz é quantizada e o quanta de luz é $h\nu$. Este postulado é intrigante, porque depois dos experimentos da dupla fenda de Young, a natureza ondulatória da luz estava bem aceita.

O segundo postulado afirma que o elétron, ligado ao metal, absorve um quantum de luz ou não absorve nada. O que Einstein está falando com este postulado é que os **quanta de luz** são indivisíveis. Com estes dois postulados, podemos afirmar que a energia adquirida pelo elétron é da ordem de $h\nu$. Usando o primeiro postulado em (2.49), obtemos

$$E_e = h\nu = \frac{m_e \mathbf{v}^2}{2} + \omega_0. \quad (2.50)$$

A Equação (2.50) está afirmando que existe uma frequência mínima para que o elétron seja emitido. Esta frequência mínima é dada por

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{h}. \quad (2.51)$$

Se o elétron absorver uma partícula de luz com frequência maior do a frequência mínima, então a diferença $h(\nu - \nu_0)$ será transformada em energia cinética:

$$E_c = \frac{m_e \mathbf{v}^2}{2} = h\nu - \omega_0, \quad (2.52)$$

onde E_c representa a energia cinética. Veja que em (2.52), a energia cinética é uma função linear da frequência da radiação luminosa, cujo coeficiente angular é a *constante de Planck*. As partículas de luz, depois de Einstein, passaram a ser chamadas de **fótons**. Um fóton é um quantum de luz que é indivisível.

O sucesso da formulação de Einstein para o agora chamado de **efeito fotoelétrico** é inquestionável. No entanto, o postulado de Einstein afirmando que a energia da luz é quantizada é, no mínimo estranho, pois os pesquisadores da época estavam bastante convencidos de que a luz era uma onda com energia contínua. Por este trabalho, Einstein recebeu o prêmio Nobel em 1921. De todos os trabalhos de Einstein, este foi o que gerou maior impacto tecnológico.

Exercício

São necessários cerca de 8×10^{-19} J de energia para remover um elétron do interior da platina. Qual é a frequência mínima de luz necessária para observar o efeito fotoelétrico?

2.6 Espectro do átomo de hidrogênio

Em 1666, Isaac Newton demonstrou que quando um feixe de luz passa através de um prisma, a luz branca incidente é decomposta pelo prisma nas cores do arco íris. Chamamos a decomposição da luz de **espectro**. O espectro do arco íris é um espectro contínuo (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil ou índigo e violeta). Entretanto, quando se olha a luz proveniente de um

único elemento químico, hidrogênio, por exemplo, não se observa todas as cores do arco íris. Observa-se apenas algumas linhas brilhantes de certas cores. Estas linhas coloridas ou *linhas espectrais* são características de cada elemento químico e formam uma espécie de *assinatura espectral do elemento*.

Estas linhas espectrais foram vistas pela primeira vez por *William Wollaston* em 1802. Em 1814, o alemão *Joseph von Fraunhofer* as estudou de modo sistemático, catalogando-as. *Fraunhofer* marcou cuidadosamente a posição de cada linha, mas não tentou dar uma explicação do porquê estas linhas apresentavam tais características.

Por volta de 1850, o físico *Gustav Kirchhoff* decidiu investigar o fenômeno com a ajuda do químico *Robert Bunsen* (o inventor do bico de Bunsen). Eles seguraram várias substâncias nas chamas do bico de Bunsen. A luz emitida pelo elemento aquecido foi separada em seu espectro usando um prisma. Eles observaram que cada elemento apresentava seu próprio conjunto de linhas que era diferente do conjunto de linhas dos outros elementos. Na realidade, por volta de 1860, eles descobriram dois novos elementos, cério ($^{132,91}_{55}\text{Cs}$) e rubídio ($^{85,47}_{37}\text{Rb}$), ao analisar o conjunto de espectros que não correspondia a nenhum outro elemento conhecido. Mas tarde, os elementos químicos hélio ($^{4,00}_2\text{He}$), argônio ($^{39,95}_{18}\text{Ar}$), neônio ($^{20,18}_{10}\text{Ne}$), kriptônio ($^{83,80}_{36}\text{Kr}$) e xenônio ($^{131,30}_{54}\text{Xe}$) foram descobertos usando a espectroscopia.

A descoberta do espectro de absorção por *Fraunhofer* foi acidental. *Fraunhofer* não estava estudando este tipo de fenômeno em particular. Na verdade, ele estava simplesmente testando um moderno prisma que havia construído. Quando a luz solar entrou por uma pequena fenda e atingiu um dos prismas, formou-se o espectro de um arco íris colorido, como esperado. Entretanto, o espectro continha uma série de linhas escuras.

A explicação das linhas escuras observadas por *Fraunhofer* é a seguinte: antes da luz branca do sol, que contém toda faixa do espectro, atingir o prisma, ela passa pelo ar da atmosfera que contém vários tipos de gases. Alguns dos comprimentos de onda da radiação solar são absorvidos pelo ar. Sendo que o restante da radiação atravessa a atmosfera, atinge o prisma e são decompostos produzindo o espectro observado. A análise cuidadosa mostra que o ar atmosférico produz um espectro de absorção com mais ou menos 600 linhas escuras. Em homenagem a *Fraunhofer* essas linhas foram denominadas de *linhas de Fraunhofer*.

Usando as linhas espectrais, podemos saber a composição elementar das estrelas. Pois, cada elemento químico apresenta um único conjunto de linhas espectrais.

Em 1885, o matemático suíço *Johann Jakob Balmer* (01/05/1825 – 12/03/1898) examinou quatro linhas do espectro visível do átomo de hidrogênio. Os comprimentos de ondas examinados foram: 410 nm (violeta), 434 nm (azul), 486 nm e 656 nm (vermelho). Balmer trabalhou esses números e descobriu que eles se ajustavam em uma equação simples:

$$\lambda = 364,50682 \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right), \quad n = 3,4,5,6. \quad (2.53)$$

O número n é um número inteiro positivo. A fórmula acima produz o comprimento de onda 656 nm quando $n = 3$ e o comprimento de onda 410 nm quando $n = 6$. Esses números são conhecidos como *série de Balmer*.

A série de *Balmer* encontra-se na região do visível. Posteriormente, encontraram na parte não visível do espectro do hidrogênio outras séries que obedecem a fórmulas bastante similares à fórmula de Balmer. Por exemplo, a *série de Lyman*, que está inteiramente na região do ultravioleta e as linhas espectrais da *série de Paschen* que se encontra no infravermelho.

A generalização das fórmulas espectrais do hidrogênio foi feita por *Johannes Rydberg* em 1888, ou seja,

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.54)$$

Em homenagem a *Johannes Rydberg*, a constante R passou a ser chamada de constante de Rydberg ($R = 1,09677 \times 10^7 m^{-1}$). Para $k = 1$ temos a série de *Lyman*, para $k = 2$ temos a série de *Balmer*, $k = 3$ a série de *Paschen* etc. A fórmula acima pode ser estendida para átomos hidrogenóides:

$$\frac{1}{\lambda} = RZ \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.55)$$

onde Z representa o número atômico do átomo hidrogenóide.

Table 2.1 Séries espectrais experimentais do átomo de hidrogênio.

Séries	k	n	$\lambda(nm)$	
Lyman (Theodore Lyman)	1	2	122	Região do ultravioleta.
		3	103	
		4	97.3	
		5	95.0	
		6	93.8	
		∞	91.2	
Balmer (Johann Balmer)	2	3	656.3	Região do visível
		4	486.1	

		5	434.0	
		6	410.2	
		7	397.0	
		∞	365	
<hr/>				
		4	1875	
		5	1282	
		6	1094	
		7	1005	
Paschen (Friedrich Paschen)	3	8	955	Região do infravermelho
		9	923	
		10	902	
		11	887	
		∞	820	
<hr/>				
		5	4050	
		6	2624	
		7	2165	
Brackett (Frederick Sumner Brackett)	4	8	1944	
		9	1817	
		∞	1458	
<hr/>				
		6	7460	
		7	4650	
		8	3740	
Pfund (August Herman Pfund)	5	9	3300	
		10	3040	
		∞	2280	
<hr/>				
		7	12400	
		8	7500	
		9	5910	
Humphreys (Curtis J. Humphreys)	6	10	5130	
		11	4670	
		∞	3280	
<hr/>				

2.7 Modelo atômico de Rutherford

Em 1909, surge o modelo atômico do físico nuclear neozelandês *Ernest Rutherford* (30/08/1871 – 19/10/1937). O modelo de Rutherford, baseado em seu famoso experimento do espalhamento das partículas alfas (núcleo de hélio, ${}^4_2\text{He}^{+2}$) por uma placa de ouro muito delgada ($\sim 10^{-4}$ mm), apresentava inconsistência com a teoria do eletromagnetismo clássico. O modelo de Rutherford era semelhante ao modelo do sistema solar. Neste modelo, o átomo era formado por um núcleo central muito pequeno, denso e com carga positiva, o qual era rodeado por elétrons circulante com cargas negativas. No modelo de Rutherford, o núcleo tinha um diâmetro de cerca de 10.000 vezes menor do que o átomo.

Este modelo explicava muito bem os resultados experimentais relativo ao espalhamento de partículas α . O problema desse modelo é que cargas elétricas em movimento acelerado emitem radiação eletromagnética. Portanto, os elétrons estariam emitindo energia constantemente e entrariam em uma órbita espiralada que acabariam por colidir com o núcleo. Nestas condições, nenhum átomo seria estável. Mas, não é isso que observamos na natureza. A maioria dos isótopos atômicos são muito estáveis.

O problema do modelo de Rutherford para o átomo de hidrogênio foi resolvido em 1913 pelo físico dinamarquês *Niels Bohr*, o qual propôs uma teoria que explicava muito bem a série espectral do hidrogênio e a estrutura periódica dos elementos químicos. Devido à importância teórica desse modelo para o desenvolvimento da quântica, vamos descrevê-lo em detalhes no próximo parágrafo.

2.8 Modelo atômico de Niels Bohr

O modelo do físico dinamarquês Niels Henrick David Bohr (Copenhague, 7/10/1885 – Copenhague, 18/11/1962) para o átomo de hidrogênio consiste em um sistema formado por um núcleo central com uma carga positiva e um elétron de carga negativa girando em uma órbita circular ao redor do núcleo com velocidade \mathbf{v} (Figura 2.2).

Classicamente, como o elétron está acelerado, o sistema deve irradiar energia, o que tornaria o sistema instável. Contudo, sabemos que não há colapso da matéria. Os átomos existem e são, na sua maioria, estáveis. O resultado do experimento de Rutherford mostra, claramente, que os núcleos são muito pequenos e positivos. A teoria eletromagnética afirma que não existe equilíbrio estático entre cargas elétricas. Portanto, os elétrons não deveriam estar girando ao redor do núcleo. Para resolver esse impasse, *Niels Bhor* postulou, em 1913, que

- *somente algumas órbitas são permitidas ao elétron. O sistema é estável nestas orbitas;*
- *quando um elétron salta de uma órbita para outra ele absorve ou emite energia, sendo a frequência da radiação emitida dada por $\Delta E = h\nu$. Quando o elétron vai de uma órbita interna para uma órbita externa ele absorve energia, em sentido contrário emite energia;*
- *o momento angular do elétron é um múltiplo inteiro de \hbar , ou seja, $L = n\hbar$.*

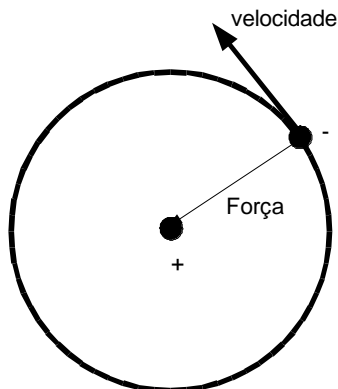


Figura 2.2. Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio.

Com estes postulados, Niels Bohr explica a estabilidade do átomo de Rutherford e as linhas espectrais do átomo de hidrogênio. De acordo com a proposta de Bohr, as forças que atuam no elétron são a força de atração eletrostática entre o elétron e o núcleo (força de Coulomb) e a força centrífuga. A força de Coulomb é dada por

$$\mathbf{F}_{el} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \hat{r},$$

onde \hat{r} é um vetor unitário que dá a direção da força \mathbf{F}_{el} ; e representa a carga do elétron ($1,601177 \times 10^{-19} \text{ C}$) e $\epsilon_0 = 8,854187816 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ representa a permissividade elétrica do vácuo. Por uma questão de simetria, a carga do elétron e do núcleo do hidrogênio têm o mesmo módulo, porém sinais opostos. Como o átomo é estável, então a soma das forças de atração elétron-núcleo e centrífuga devem ser iguais, ou seja,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{el} + \mathbf{F}_{cent} &= 0, \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} + \frac{m_e v^2}{r} &= 0 \\ m_e v^2 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Usando o terceiro postulado de Bohr, isto é, $L = m_e v r = n\hbar$, em (2.56), temos que

$$\begin{aligned} \frac{n\hbar}{r} \cdot v &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \\ v &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{n\hbar}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Em (2.57), estamos trabalhando apenas com o módulo da velocidade. Observe que a velocidade do elétron em (2.57) não depende da massa do elétron e nem do raio da órbita. Além disso, a

velocidade do elétron é inversamente proporcional a n , com $n = 1, 2, 3, \dots$. Portanto, a velocidade do elétron só pode assumir certos valores, ou seja, a velocidade é *quantizada*. Isto ocorre porque Bohr postulou que o momento angular L do elétron é quantizado.

O raio de Bohr pode ser determinado usando a velocidade (2.57) no terceiro postulado de Bohr ($m_e v r = n \hbar$), ou seja,

$$m_e \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{n\hbar} r = n\hbar,$$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2}. \quad (2.58)$$

Para $n = 1$ temos que

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (2.59)$$

que corresponde ao raio da primeira órbita de Bohr. Este é o menor raio possível para o átomo de hidrogênio. Portanto, não existe possibilidade do colapso do átomo de hidrogênio. Todas as outras possíveis órbitas para o átomo de hidrogênio são múltiplas de a_0 , ou seja,

$$r = n^2 a_0 \quad (2.60)$$

Portanto, podemos dizer que $a_0 = 0,529 \text{ \AA} = 5,291772 \times 10^{-11} \text{ m}$ é a regra de quantização da órbita do hidrogênio. Na escala atômica, a quantidade a_0 é usada como unidade de medida de comprimento. Portanto, 1 Bohr corresponde aproximadamente a $0,529 \text{ \AA}$.

A energia total do átomo de hidrogênio é calculada, classicamente, somando a energia cinética (E_{cin}) mais a energia potencial (E_{pot}) do elétron, ou seja,

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}.$$

Substituindo, nesta fórmula, as energias cinética e potencial do elétron, e usando (2.56), obtemos

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m_e \mathbf{v}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (2.61)$$

Observe que (2.61) mostra que a energia E_{tot} do elétron é inversamente proporcional à distância do elétron ao núcleo. Usando (2.59) em (2.61), obtemos uma fórmula para o cálculo da energia em função de n :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\underbrace{\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}}_{a_0} n^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 n^2}. \quad (2.62)$$

Observe que a energia total é função de n apenas, onde $n = 1, 2, 3, \dots$. Para $n = 1$, obtemos a energia de ionização do átomo de hidrogênio, ou seja,

$$E_{\text{ionização}} = \Delta E = E_\infty - E_1 = 0 - \left(-\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}.$$

A energia de ionização é positiva, pois é uma energia que deve ser fornecida ao sistema para retirar o elétron do estado fundamental. No sistema de unidade atômica, a unidade de energia é definida como sendo duas vezes a energia de ionização do átomo de hidrogênio:

$$E_h = 2 \times \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \equiv 1$$

a qual é chamada de Hartree e equivale a $4,359744 \times 10^{-18} \text{ J}$.

O modelo atômico de Niels Bohr não só explica as linhas espectrais do átomo de hidrogênio como também deduz teoricamente a fórmula empírica de *Rydberg* (2.55). De fato, de acordo com o segundo postulado de Bohr, quando o elétron salta de um nível k de menor energia para um nível n de maior energia, a variação na energia do elétron é

$$\begin{aligned} \Delta E_{nk} = E_n - E_k &= -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} - \left(-\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{k^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \end{aligned} \quad (2.63)$$

Ainda de acordo com o segundo postulado de Bohr, a variação de energia é $\Delta E_{nk} = h\nu = hc/\lambda$. Usando este resultado em (2.63), obtemos a *fórmula de Rydberg*:

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda} &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda} &= R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{onde } R_H = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 hc}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

O valor da constante de Rydberg R_H encontrado usando (2.64) concorda muito bem com os valores experimentais.

A partir dos trabalhos de Bohr, a natureza corpuscular da luz não dava mais para ser ignorada. A conexão entre matéria e radiação estava finalmente sendo aceita. Na década seguinte à descoberta de Bohr, o que é agora denominado teoria quântica clássica ou “*antiga teoria quântica*” floresceu. As interpretações sistemáticas dos dados catalogados dos espectros progrediram. O

modelo atômico de *Bohr-Sommerfeld*, utilizando-se de órbitas circulares e elípticas foi introduzido, mostrando-se muito útil. A partir do estudo dos espectros, Bohr construiu uma tabela periódica teórica que concordava com a dos químicos. Um detalhe era diferente; de acordo com Bohr, o elemento 72, que os químicos situavam entre as terras raras, não era uma terra rara, e sim um membro da quarta família com titânio e zircônio. Mais tarde, estudo das linhas espectrais mostrou que o zircônio era uma mistura de zircônio e o elemento 72, o qual recebeu o nome de *Háfnio* (Hf).

2.9 A hipótese de Bröglie

Muitas vezes, os físicos já ficam satisfeitos quando suas fórmulas funcionam, mesmo que elas não façam muito sentido. Do ponto de vista clássico os postulados de Bohr não fazem sentido, pois, postula que o momento angular do elétron seja quantizado. Mas, por quê é quantizado? Além disso, somente algumas orbitas são permitidas e há emissão ou absorção de energia quando o elétron muda de orbita. Mas, por quê?

O modelo de Bohr realmente explica os resultados experimentais para os átomos hidrogenóides. Mas, por que o átomo de hidrogênio se comporta dessa maneira?

Em 1923, cerca de 10 anos após Bohr ter publicado seus resultados, o físico francês *Louis Victor Pierre Raymond, 7^o duque de Broglie* (Dieppe, 15/08/1892 – Louveciennes, 19/03/1987) cogitou a ideia de que partículas poderiam ter associado a elas propriedades ondulatórias. Para melhor entender os argumentos usados por de Broglie na sua hipótese, defendida em sua tese de doutorado, é necessário ter conhecimento da teoria da relatividade e da teoria do eletromagnetismo de Maxwell. No entanto, podemos justificar a fórmula de Broglie do seguinte modo. De acordo com a teoria da relatividade de Einstein, temos que

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2, \quad (2.65)$$

onde E representa a energia; m representa a massa de repouso da partícula; c representa a velocidade da luz e p o módulo do momento da partícula. Em 1905, Einstein postulou que a luz é formada de partículas, chamadas de fótons, cuja energia é dada por

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.66)$$

O fóton não tem massa de repouso. Logo, (2.65) se reduz, no caso do fóton, a

$$E = pc. \quad (2.67)$$

Igualando as equações (2.67) e (2.66), obtemos

$$p = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.68)$$

É certo que (2.68) vale para ondas eletromagnéticas. No entanto, *Louis de Broglie* levanta a hipótese de que (2.68) vale, não somente para a luz, mas também para partículas materiais. Isto é, de Broglie postula que existe uma onda associada à partícula. Se a teoria de Broglie estiver correta, então podemos justificar as suposições arbitrárias no modelo atômico de Niels Bohr. Um elétron com massa m e velocidade v deveria ter um comprimento de onda igual a

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}.$$

Agora, como o elétron possui uma onda associada e está em movimento circular ao redor do núcleo, então o comprimento da órbita deve ser um múltiplo do comprimento de onda λ . Do contrário resultaria em uma interferência destrutiva da onda do elétron com ela mesma e a órbita não seria estável. Matematicamente, devemos ter

$$2\pi r_n = n\lambda, \quad (2.69)$$

onde r_n é o raio da órbita e n é um número inteiro positivo. Usando o valor de λ dado pela Equação de Broglie em (2.69), teremos:

$$\begin{aligned} 2\pi r_n &= n \frac{h}{mv} \\ mv_n r_n &= \frac{nh}{2\pi}. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Sabemos que o momento angular L para uma órbita circular n é dado por $L = mv_n r_n$. Então, se assumirmos que o elétron se comporta como uma onda com λ dado pela fórmula de Broglie, obteremos automaticamente a restrição sobre o momento angular imposta por Bohr, ou seja,

$$L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar.$$

O modelo de Broglie realmente é bastante interessante, mas trata-se de um postulado. É necessário a verificação experimental. Em 1927, Clinton J. Davisson e Lester H. Germer da Bell Telephone Laboratory, mostraram que um feixe de elétrons poderia ser espalhado pela superfície

de um cristal de níquel com ângulos de espalhamento preditos pela fórmula de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) para a difração de raio-x e com comprimento de onda dado pela fórmula de Broglie.

Ainda, no mesmo ano de 1927, *G. P. Thomson*, filho de *J. J. Thomson* publicou seu experimento em que um feixe de elétrons foi difratado por uma fina folha de ouro. Os experimentos de *Davisson & Germer* e *Thomson* são provas experimentais convincentes de que as ondas postuladas por Broglie eram reais. Em 1937, estes pesquisadores receberam o prêmio Nobel pela verificação experimental da teoria de Bröglie.

A teoria de Broglie mostra que as partículas têm uma natureza dual, ou seja, certos fenômenos podem ser explicados supondo que as partículas apresentam comportamento ondulatório. O comprimento de onda λ (Equação (2.68)) é chamado de **comprimento de onda de Bröglie**. O caráter quântico da partícula se torna relevante quando o comprimento de onda λ se torna maior do que as dimensões do sistema estudado. Por exemplo, para um sistema em equilíbrio térmico, com três graus de liberdade, a energia média é dada por

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

O comprimento de onda de Bröglie pode ser calculado como

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{3mKT}}$$

onde K representa a constante de Boltzmann. Vemos que o comprimento de onda aumenta com a diminuição da massa e da temperatura, ou seja, o efeito quântico será significativo se a massa for pequena e a temperatura baixa. Por exemplo, em um sólido em que as dimensões da rede sejam da ordem de $3,0 \times 10^{-10}$ m, o efeito quântico dos elétrons neste sistema vai se manifestar se $\lambda > 3,0 \times 10^{-10}$ m. Para que $\lambda > 3,0 \times 10^{-10}$ m, a temperatura T deve ser

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{h}{\sqrt{3mKT}} > 3,0 \times 10^{-10} \text{ m} &\Rightarrow T < \frac{h^2}{3mk(3,0 \times 10^{-10})^2} \\ &= \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{3 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ Kg} \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ Kg s}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (3,0 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \\ &\cong 1,29 \times 10^5 \text{ K} \end{aligned}$$

Para que os efeitos quânticos sejam importantes na descrição de um elétron em um sólido, a temperatura deve ser inferior a $1,29 \times 10^5$ K. Portanto, o elétron sempre vai exibir comportamento quântico.

Para um próton em um cristal de dimensões $3,0 \times 10^{-10}$ m, cuja massa é de $1,6726219 \times 10^{-27}$ kg, o comportamento quântico se torna significativo se a temperatura for, aproximadamente, inferior a 70 K. Já para o isótopo 12 do átomo do C, confinado em um cristal de dimensões $3,0 \times 10^{-10}$ m, a temperatura do sistema deve ser inferior a 6 K.

$$T < \frac{h^2}{3m_c K (3,0 \times 10^{-10})^2} \cong 6 \text{ K.}$$

A hipótese de Bröglie foi muito importante no desenvolvimento da mecânica quântica por *Heisenberg* e *Schrödinger*. Todas as nossas ideias modernas sobre estrutura atômica e molecular baseiam-se na mecânica quântica. Os conceitos de onda e partícula agora estão ligados. Podemos dizer, com precisão, em que circunstância é mais útil tratar o elétron como uma partícula clássica ou o fóton como uma onda clássica. Não há como classificar um objeto físico como sendo partícula ou onda. As ideias de partícula e onda são aplicáveis ao mesmo objeto físico. Em 1927, *Werner Heisenberg* e *Erwin Schrödinger* formularam independentemente a lei que governa o movimento das partículas. A discussão neste texto estará restrita à formulação de *Schrödinger* por permitir uma visualização do átomo. A formulação de Heisenberg é bastante abstrata e não permite visualizar o átomo, além de apresentar uma matemática bastante complicada. Para Heisenberg, o átomo é em si *incognoscível*.

3 EQUAÇÃO DE SCHOEDIGER

3.1 Velocidade de um pacote de onda

No capítulo 2, lidamos com a hipótese de Bröglie, ou seja, que as partículas apresentam um caráter ondulatório. Uma onda harmônica plana certamente não pode representar uma partícula, pois ela se espalha por todo o espaço. Precisamos de uma onda que seja limitada no espaço. Uma maneira de se fazer isso é pela superposição de ondas planas com vetores de ondas \mathbf{k} próximos. Esta superposição é chamada de pacote de onda e possui uma extensão espacial limitada com um máximo em $x(t)$ (ver Figura 3.1). A *integral de Fourier* pode ser usada para representar uma função, mesma que ela não seja periódica. Um pacote de onda, resultado da superposição de ondas planas, pode ser representado por uma função, digamos $\psi(\mathbf{r}, t)$. Não conhecemos a expressão matemática da função $\psi(\mathbf{r}, t)$, mas sabemos que podemos expressá-la usando a integral de Fourier em três dimensões, ou seja,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k}, \quad (3.1)$$

onde $\hat{f}(\mathbf{k})$ é a transformada de Fourier da função $\psi(\mathbf{r}, t)$, a qual pode ser escrita como

$$\hat{f}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r}. \quad (3.2)$$

Para facilitar nossa discussão, sem perda de generalidade, vamos supor que o pacote de onda se propaga na direção do eixo- x . Neste caso, podemos omitir a notação vetorial da Equação (3.1):

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) e^{i(kx - \omega t)} dk. \quad (3.3)$$

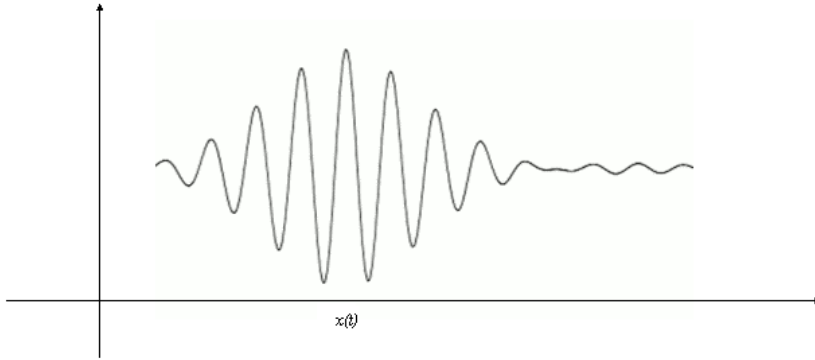


Figura 3.1. Representação esquemática de um pacote de onda unidimensional com máximo em $x(t)$ (Equação (3.3)). O pacote é formado pela superposição de uma imensa quantidade de ondas planas com vetores número de onda k muito próximos.

Supondo que a partícula possa ser descrita por um pacote de onda (Figura 3.1), não podemos determinar com precisão a posição da partícula. Porém, é razoável supor que a partícula esteja confinada dentro deste pacote de onda, havendo uma incerteza quanto à sua localização que é determinada pela extensão do pacote. *Se for verdade que a partícula está no pacote de onda, então é razoável supor que a velocidade da partícula deve ser igual à velocidade do pacote.* Na Figura 3.1, a velocidade do pacote na direção do eixo- x é dada por

$$v_p = \frac{dx(t)}{dt} \quad (3.4)$$

onde v_p representa a velocidade do pacote de onda. No ponto $x(t)$, o pacote tem um máximo. No ponto de máximo, a derivada de $\psi(x, t)$ é nula, isto é,

$$\frac{\partial \psi(x(t), t)}{\partial x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i k e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk = 0. \quad (3.5)$$

Derivando a Equação (3.5) em relação à t , temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x(t), t)}{\partial t \partial x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i k \left(i k \frac{dx}{dt} - i \omega \right) e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk = 0, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 k \left(k \frac{dx}{dt} - \omega \right) e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk &= 0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

A frequência angular $\omega = kv$, em (3.6), é função do vetor de onda k , isto é, $\omega = \omega(k)$. Os vetores de onda k 's distribuem-se em torno de certo valor central k_0 e apresentam valores próximos entre si. Nestas condições, podemos expandir $\omega = \omega(k)$ em torno de k_0 usando a série de Taylor:

$$\begin{aligned}\omega(k) &= \omega(k_0) + \frac{d\omega(k_0)}{dk}(k - k_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2\omega(k_0)}{dk^2}(k - k_0)^2 + \dots, \\ \omega(k) &\approx \omega(k_0) + \frac{d\omega(k_0)}{dk}(k - k_0).\end{aligned}\quad (3.7)$$

Substituindo (3.7) em (3.6), temos:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 k \left(k \frac{dx}{dt} - \omega(k_0) - \frac{d\omega(k_0)}{dk}(k - k_0) \right) e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk &= 0, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 \left\{ k^2 \frac{dx}{dt} - k \left(\omega(k_0) + \frac{d\omega(k_0)}{dk}(k - k_0) \right) \right\} e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk &= 0, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 \left[k^2 \frac{dx}{dt} - k \omega(k_0) - k^2 \frac{d\omega(k_0)}{dk} + k k_0 \frac{d\omega(k_0)}{dk} \right] e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk &= 0, \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 \left[k^2 \left(\frac{dx}{dt} - \frac{d\omega(k_0)}{dk} \right) - k \left(\omega(k_0) - k_0 \frac{d\omega(k_0)}{dk} \right) \right] e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk &= 0, \\ \left(\frac{dx}{dt} - \frac{d\omega(k_0)}{dk} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 k^2 e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk - i \left(\omega(k_0) - k_0 \frac{d\omega(k_0)}{dk} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i k e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk &= 0. \\ &= 0.\end{aligned}$$

A segunda integral da Equação anterior é nula, pois representa a derivada de $\psi(x, t)$ em relação a x no ponto $x(t)$ (ver Equação (3.5)). Logo, devemos ter:

$$\left(\frac{dx}{dt} - \frac{d\omega(k_0)}{dk} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(k) i^2 k^2 e^{i(k \cdot x - \omega t)} dk = 0. \quad (3.8)$$

A integral (3.8) é diferente de zero, pois é a derivada segunda de $\psi(x, t)$ em relação a x no ponto $x(t)$ e representa, portanto, a concavidade de $\psi(x, t)$ no ponto $x(t)$. Consequentemente, para que (3.8) seja verdadeira, devemos ter

$$\frac{dx}{dt} - \frac{d\omega(k_0)}{dk} = 0,$$

ou seja,

$$v_p = \frac{dx}{dt} = \frac{d\omega(k_0)}{dk}. \quad (3.9)$$

A Equação (3.9) descreve a velocidade do ponto de máximo do pacote de onda. Se o pacote mantém sua forma durante a propagação, então podemos generalizar (3.9) usando k no lugar de k_0 :

$$v_p = \frac{d\omega(k)}{dk}. \quad (3.10)$$

A Equação (3.10) mostra que a velocidade de propagação do pacote ou grupo de onda é igual à derivada da frequência angular ω em relação ao vetor de onda.

Usando a hipótese de Broglie, podemos relacionar a energia E e a frequência angular ω , isto é,

$$E = h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega. \quad (3.11)$$

Ainda usando a hipótese de Broglie, podemos relacionar o momento p da partícula com o vetor de onda k , ou seja,

$$p = \frac{h}{\lambda} = h \frac{k}{2\pi} = \hbar k. \quad (3.12)$$

Além disso, derivando $E_{cin} = p^2/2m$ em relação ao momento p , vemos que

$$\frac{dE_{cin}}{dp} = \frac{p}{m}.$$

Em adição, a velocidade da partícula pode ser calculada usando a definição do momento, ou seja, $p = mv_{particula}$. Usando estas relações, podemos mostrar facilmente que a velocidade da partícula é igual à velocidade do pacote de onda:

$$v_{particula} = \frac{p}{m} = \frac{dE_{cin}}{dp} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{d\omega}{dk} = v_{pacote}. \quad (3.13)$$

A Equação (3.13) mostra que uma partícula livre se move com a mesma velocidade de um pacote de ondas harmônicas. Um fato interessante a ser notado na Equação (3.12) é que, *para se ter precisão completa no momento, deve-se usar uma única onda harmônica, a qual ocupará todo o espaço, de tal forma que a posição da partícula fica totalmente indeterminada*. Se quisermos a posição da partícula completamente determinada, o pacote de onda deve ter dimensões infinitamente pequenas. Isto significa que devemos variar k de $-\infty$ a $+\infty$. Nesse caso, o momento seria completamente indeterminado. Essa análise aponta para uma *relação inversa entre a posição e o momento da partícula*, ou seja, se aumentarmos a precisão da posição da partícula, diminuímos a precisão do momento da partícula e vice-versa (princípio da incerteza de Heisenberg).

3.2 Argumentos para chegar à equação de Schrödinger

Nosso problema aqui é como encontrar uma equação diferencial que descreva os estados de uma partícula considerando o fato de que esta partícula apresenta um comportamento ondulatório (princípio de Bröglie). Mais adiante, postularemos que a função de onda de um sistema quântico define completamente seu estado dinâmico. Portanto, o problema central da teoria é o seguinte: conhecendo a função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ de uma partícula em um instante t_0 , todos os instantes futuros poderão ser descritos pela função $\psi(\mathbf{r}, t)$. Para que isto seja factível, temos que conhecer a equação de propagação da função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$. Contudo, devemos ter em mente que tal equação não pode ser obtida a partir de algum processo dedutivo. Como geralmente acontece com as equações da física matemática, ela deve ser postulada e *sua justificativa deverá ser fundamentada em resultados experimentais*. No entanto, a obtenção desta equação é restrita a algumas condições: a equação diferencial procurada deve ser linear em $\psi(\mathbf{r}, t)$. Isto é, se $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ e $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ forem soluções da procurada equação, então a combinação linear $c_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2\psi_2(\mathbf{r}, t)$ também deverá ser solução. Desta maneira fica assegurado o fenômeno da superposição, bastante característica das ondas em geral.

Agora, usando a lei de movimento de Newton, observamos que

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt}.$$

Integrando esta equação, obtemos

$$\mathbf{v} = \frac{Ft}{m} + c.$$

Por simplicidade, usaremos apenas o módulo das grandezas vetoriais. Fazendo $t = 0$, vemos que $c = v_0$. Consequentemente, teremos

$$v(t) = v_0 + \frac{F}{m}t.$$

Integrando novamente esta equação obtemos

$$x(t) = \frac{F}{2m}t^2 + v_0t + c_1.$$

Novamente, fazendo $t = 0$ vemos que $x_0 = c_1$, ou seja,

$$x = x_0 + v_0t + \frac{F}{2m}t^2.$$

Portanto, para determinarmos a posição de uma partícula em um instante t futuro, precisamos do valor de duas constantes: v_0 e x_0 , que representam a velocidade e posição iniciais. Além,

é claro, da força \mathbf{F} sobre a partícula. Nesse sentido, dizemos que o estado de uma partícula fica completamente definido por estes três parâmetros: v_0 , x_0 e \mathbf{F} . Todos os estados futuros da partícula ficam completamente determinados. Portanto, a mecânica newtoniana é uma mecânica determinística.

Por analogia com a mecânica clássica, a equação diferencial procurada deve ser de *primeira ordem* em relação ao tempo, pois especificando $\psi(\mathbf{r}, t)$ para um dado instante inicial, toda evolução futura fica definida de modo único por $\psi(\mathbf{r}, t)$. As previsões da teoria quântica devem coincidir com as previsões da mecânica clássica no domínio em que a mecânica clássica é válida, isto é, a equação deve seguir as mesmas leis para o movimento do pacote de onda de acordo com a teoria de Broglie no limite onde a aproximação da óptica geométrica é válida. Isto sugere que a equação apresenta uma analogia formal com alguma equação da mecânica clássica (*princípio da correspondência*). Com estas considerações em mente, obteremos a equação de *Schrödinger* de modo bastante natural.

3.3 A equação de onda para uma partícula livre

A teoria das ondas de matéria de Louis de Broglie nos leva naturalmente à obtenção da equação de onda não relativística para uma partícula livre. Como já discutido anteriormente, uma única onda plana não pode representar uma partícula, pois esta está completamente deslocalizada no espaço. Como visto, a solução é considerar a superposição de uma infinidade de ondas, com vetores de onda \mathbf{k} bastante próximos. Desta maneira construímos um pacote de onda que possui limitações no espaço e, portanto, pode ser usado para representar a partícula. O pacote de onda pode ser representado pela integral de Fourier, como mostra a Equação (3.1). A energia e o momento do pacote de onda podem ser incorporados explicitamente na Equação (3.1) usando a relação de Planck e de Broglie, isto é,

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} = h \frac{\mathbf{k}}{2\pi} = \hbar \mathbf{k},$$

$$E = h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar \omega,$$

e

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{p}.$$

onde $\hat{f}(\mathbf{p})$ é transformada de Fourier de $\psi(\mathbf{r}, t)$, que pode ser formalmente escrita como

$$\hat{f}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{r}.$$

O que estamos procurando é a equação diferencial cuja solução seja a função

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \quad (3.14)$$

Como já citado anteriormente, só podemos ter uma derivada em relação ao tempo, mas não há limitação quanto ao número de derivadas em relação a \mathbf{r} . Na obtenção da Equação de Schrödinger para a partícula livre, usaremos um procedimento similar ao empregado na obtenção da Equação da onda, ou seja, vamos derivar parcialmente a Equação (3.14) uma vez em relação a t , duas vezes em relação a \mathbf{r} :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \quad (3.15)$$

$$-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \quad (3.16)$$

$$-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p}^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \quad (3.17)$$

Usando a relação $E = \mathbf{p}^2/2m$ em (3.17), obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \quad (3.18)$$

Observamos que os lados da direita das Equações (3.15) e (3.18) são iguais e, conseqüentemente, podemos igualá-los para obter a Equação de Schrödinger para a partícula livre:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (3.19)$$

Da maneira como (3.19) foi obtida satisfaz o *princípio da correspondência*, pois, formalmente, fizemos uma analogia com a mecânica clássica, isto é, a Equação (3.19) é a *transformação para a mecânica quântica da equação clássica* $E = \mathbf{p}^2/2m$. A energia e o momento são traduzidos para a linguagem da mecânica quântica pelos operadores diferenciais atuando sobre a função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ de acordo com as regras de correspondências, isto é,

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{e} \quad \hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}}. \quad (3.20)$$

Os operadores listados em (3.20) foram obtidos usando (3.14) em (3.15) e (3.16), ou seja,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} &\leftarrow E; \\
-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} &\leftarrow \hat{\mathbf{p}}. \tag{3.21}
\end{aligned}$$

Usando (3.17) em um procedimento similar, obtemos o operador do momento ao quadrado $\hat{\mathbf{p}}^2$:

$$\begin{aligned}
-\hbar \nabla_{\mathbf{r}}^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p}^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} -\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p}^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 &\leftarrow \hat{\mathbf{p}}^2. \tag{3.22}
\end{aligned}$$

A Equação (3.19) foi obtida usando a Equação $E = \mathbf{p}^2/2m$, a qual não leva em consideração os efeitos relativísticos, ou seja, não considera a *teoria da relatividade*. Contudo, a teoria de De Broglie não sofre desta limitação. Para obter uma equação relativística para a partícula livre, repetimos os argumentos anteriores substituindo a Equação $E = \mathbf{p}^2/2m$ pela Equação da energia cinética relativística $E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 - m_0^2 c^4}$, a qual pode ser escrita como

$$E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 - m_0^2 c^4. \tag{3.23}$$

Derivando a Equação (3.15) mais uma vez em relação ao tempo, obtemos:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \tag{3.24}$$

Multiplicando (3.17) por c^2 e usando (3.23), teremos

$$\begin{aligned}
-\hbar^2 c^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p}^2 c^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\
-\hbar^2 c^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} (E^2 - m_0^2 c^4) \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p},
\end{aligned}$$

$$-\hbar^2 c^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} - \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} m_0^2 c^4 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}.$$

$$\begin{aligned} -\hbar^2 c^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p} \\ &- m_0^2 c^4 \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Usando (3.14) e (3.24) em (3.25), temos:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 c^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} - m_0^2 c^4 \psi(\mathbf{r}, t), \\ \left[\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \left(\frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right] \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Na obtenção da equação de Schrödinger relativística (3.26), fizemos uma correspondência direta entre (3.23) e (3.26) de modo similar ao realizado entre a Equação $E = \mathbf{p}^2/2m$ e a Equação (3.19). Como (3.26) contém uma derivada segunda em relação ao tempo, então ela não pode ser adotada como equação de onda sem uma reinterpretação física do significado da função $\psi(\mathbf{r}, t)$. Usando o *operador d'Alembertiano* definido por

$$D \equiv \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla_{\mathbf{r}}^2,$$

podemos reescrever (3.26) como segue:

$$\left[D + \left(\frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$

3.4 Partícula sob a ação de um potencial escalar

Anteriormente, obtivemos a Equação de Schrödinger para o caso de uma partícula de massa m com velocidade v se movendo livremente, ou seja, sem a ação de nenhuma força externa. Nesta secção, vamos obter a Equação de Schrödinger para o caso em que a partícula está sujeita a ação de um potencial escalar $V(\mathbf{r})$ independente do tempo, isto é, o sistema é conservativo ou

continuamente simétrico com relação à translação temporal. Contudo, esta restrição não é absolutamente necessária para os argumentos que estamos desenvolvendo. Vamos usar novamente a ideia de que uma partícula pode ser representada por pacote de ondas. Este pacote é descrito matematicamente pela Equação (3.14). Vimos evidências muito fortes de que o pacote seja, na verdade, a partícula ou pelo menos que a partícula esteja na região do pacote de onda, pois, como mostrado, as velocidades da partícula e do pacote de onda são iguais.

Considerando que o potencial é independente do tempo, e de acordo com a mecânica clássica, a energia da partícula é dada por

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}),$$

ou

$$E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.27)$$

onde E é a energia total do sistema, a qual é constante; \mathbf{p} e \mathbf{r} são funções muito bem definidas do tempo. As quantidades clássicas E e \mathbf{p}^2 correspondem, na mecânica quântica, aos operadores

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{ e } -\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2,$$

respectivamente. Portanto, substituindo as quantidades clássicas de (3.27) pelos respectivos operadores, obtemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} = V(\mathbf{r}). \quad (3.28)$$

Vemos que o lado esquerdo de (3.28) contém somente operadores, então $V(\mathbf{r})$, que está do lado direito, deve corresponder, também, a um operador, o qual denotaremos por $\hat{V}(\mathbf{r})$. Agora, usando $\hat{V}(\mathbf{r})$ em (3.28) no lugar de $V(\mathbf{r})$ e multiplicando (3.28) pela função de onda, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) + \hat{V}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (3.29)$$

Em (3.29), assumimos que o operador $\hat{V}(\mathbf{r})$ é independente do tempo. No caso em que $\hat{V}(\mathbf{r})$ depender do tempo, como no caso da interação da matéria com radiações eletromagnéticas, vamos postular que existe um operador da forma $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$, e postularemos que a Equação que descreve a dinâmica de uma partícula sob a ação de um potencial escalar será dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}, t) + \hat{V}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (3.30)$$

É claro que, como geralmente acontece com as equações da física matemática, a validade das Equação (3.30) é dada pelas concordâncias das predições feitas por (3.30) com os respectivos valores experimentais medidos. A Equação (3.30) contém uma derivada primeira em relação ao tempo, o que nos permite calcular os estados futuros do sistema, desde que conheçamos o estado no tempo presente t_0 .

A quantidade

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + \hat{V}(r, t)$$

representa a soma dos operadores para a energia cinética e potencial. Por analogia com a mecânica clássica vamos denominá-lo de **operador hamiltoniano** $\hat{\mathcal{H}}$. Por convenção, denotamos os operadores com um chapéu sobre o eles, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + \hat{V}(r, t).$$

3.5 Derivação rápida da equação de Schrödinger

Podemos obter a Equação de Schrödinger de modo bastante intuitivo e rápido usando a equação da energia $E = E_k + V$ e a função de onda plana em notação complexa, ou seja,

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x, t) \quad \text{e} \quad \varphi(x, t) = Ae^{i(p_x x - Et)/\hbar} \quad (3.31)$$

Vamos derivar a Equação de Schrödinger para uma partícula unidimensional e energia potencial escalar. A extensão para o caso tridimensional pode ser feita de modo similar. Observe que na equação da energia aparece p_x^2 . Então, vamos derivar a função de onda $\varphi(x, t)$ duas vezes em relação a x para obter p_x^2 , ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} &= \frac{ip_x}{\hbar} \varphi(x, t); \\ \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \varphi(x, t) \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} = p_x^2 \varphi(x, t) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Agora, multiplicando a Equação da energia (3.31) em ambos os lados pela função de onda $\varphi(x, t)$, obtemos

$$E\varphi(x, t) = \frac{p_x^2 \varphi(x, t)}{2m} + V(x, t)\varphi(x, t) \quad (3.33)$$

Usando (3.32) em (3.33), obtemos

$$E\varphi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\varphi(x, t), \quad (3.34)$$

que é a Equação de Schrödinger independente do tempo. Para obtermos a Equação de Schrödinger dependente do tempo, devemos derivar a função $\varphi(x, t)$ em relação ao tempo, ou seja,

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \varphi(x, t) \rightarrow i\hbar \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = E\varphi(x, t).$$

Substituindo este resultado em (3.34), obtemos a Equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\varphi(x, t). \quad (3.35)$$

A derivação da Equação de Schrödinger em três dimensões segue o mesmo procedimento. Basta usar a função de onda dada por

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar}.$$

3.6 Regras para escrever a equação de Schrödinger

Tendo em mente as operações de correspondência entre os operadores da mecânica quântica e os observáveis da natureza, podemos formular um protocolo sistemático para construção da Equação de *Schrödinger* aplicável aos mais variados sistemas. O primeiro passo deste procedimento consiste em escrever a energia clássica do sistema de partículas em função do tempo, das posições e dos respectivos momentos, isto é,

$$E = \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t),$$

onde $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ representam as coordenadas das N partículas do sistema; $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ os respectivos momentos conjugados e t o tempo. O segundo passo consiste em substituir as variáveis dinâmicas clássicas pelos respectivos operadores quânticos, ou seja,

$$\mathbf{r}_j \rightarrow \hat{\mathbf{r}}_j; \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad \mathbf{p} \rightarrow i\hbar \nabla; \quad \mathbf{p}_r^2 \rightarrow -\hbar^2 \nabla_r^2$$

onde o subíndice j denota a partícula j e varia de 1 até N , sendo N o número total de partícula do sistema. No terceiro e último passo, multiplicamos a equação resultante em ambos os lados da igualdade pela função de estado $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$ para obter a equação de Schrödinger do sistema dinâmico:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)}{\partial t}.$$

A seguir, ilustraremos este procedimento com alguns exemplos.

Exemplo 1. Como primeiro exemplo ilustrativo, vamos escrever a equação de *Schrödinger* para o átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio é um sistema formado por um núcleo positivo e um elétron. Classicamente, a energia E deste sistema é dada por

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad (3.36)$$

onde m , \mathbf{p} , M e \mathbf{P} representam, respectivamente, a massa e o momento do elétron; a massa e o momento do núcleo; r é a distância do elétron ao núcleo e ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo. O primeiro e segundo termo do lado direito da Equação (3.36) representam, respectivamente, as energias cinéticas nuclear e eletrônica, o terceiro termo representa a energia potencial clássica de interação do elétron com o núcleo do hidrogênio. No segundo passo, substituímos as quantidades clássicas pelos respectivos operadores quânticos, ou seja,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (3.37)$$

Multiplicando ambos os lados de (3.37) por $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$, teremos a equação de *Schrödinger* para o átomo de hidrogênio:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t). \quad (3.38)$$

Esta equação pode ser resolvida analiticamente, e faremos isto.

Exemplo 2. Considere um átomo com carga nuclear Z e N elétrons. A Equação clássica da energia para este sistema é

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Todos os símbolos usados aqui apresentam significado usual. Em seguida, substituímos as quantidades clássicas pelos respectivos operadores:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Aqui, M e m representam as massas do núcleo e dos elétrons, respectivamente. Finalmente, multiplicamos a Equação acima pela função de onda para obter a equação de *Schrödinger*:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t),$$

onde $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ representam as coordenadas dos N elétrons e \mathbf{R} representa as coordenadas do núcleo. A primeira parcela do segundo membro desta equação é o operador da energia cinética do núcleo; a segunda representa o operador da energia cinética eletrônica; a terceira representa o operador da energia potencial de interação núcleo-elétron e a quarta parcela é o operador da energia potencial de interação elétron-elétron.

Exemplo 3. Seja uma molécula formada por N elétrons e M núcleos. A energia clássica deste sistema é dada por

$$E = \sum_{\alpha=1}^M \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2M} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}.$$

Substituindo as quantidades clássicas pelos respectivos operadores quanto-mecânicos correspondentes, temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}.$$

Multiplicando ambos os lados da igualdade por $\Psi(\mathbf{R}_1 \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$, teremos a equação de Schrödinger correspondente:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}_1 \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \left(-\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} \right) \Psi(\mathbf{R}_1 \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t).$$

3.7 A Equação de Schrödinger independente do tempo

As equações que foram escritas nos exemplos anteriores são equações dependentes do tempo. As soluções analíticas destas equações são extremamente difíceis. No entanto, se o hamiltoniano do sistema for *temporalmente simétrico*, isto é, se não houver uma dependência explícita do hamiltoniano em relação ao tempo, então podemos escrever a função de estado como um produto de duas funções: uma dependente das posições espaciais e outra dependente do tempo. Observando o hamiltoniano de uma partícula sob a ação de um potencial escalar, notamos que se o potencial sentido pela partícula for independente do tempo, isto é, *sistema conservativo*, então o hamiltoniano é independente do tempo:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

ou

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + \hat{V}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}.$$

Neste caso, se escrevermos a função de estado como $\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})f(t)$, então podemos separar as variáveis espaciais e temporal da Equação de Schrödinger, obtendo, desse modo, duas novas equações: uma dependente apenas das coordenadas espaciais e outra dependente apenas do tempo. O procedimento para a separação das variáveis consiste em derivar a função de estado $\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})f(t)$ duas vezes em relação à \mathbf{r} , $\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = (\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}))f(t)$, e uma vez em relação ao tempo t , $\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\dot{f}(t)$. Substituindo estas quantidades na equação de Schrödinger e dividindo ambos os lados da equação por $\varphi(\mathbf{r})f(t)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} + \hat{V}(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)}. \quad (3.39)$$

Como o lado esquerdo da Equação (3.39) depende apenas de \mathbf{r} e o lado direito depende somente de t , então os dois lados da Equação (3.39) devem ser iguais a uma constante, digamos C :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} + \hat{V}(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = C.$$

Como consequência, podemos resolver separadamente as duas equações:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} + \hat{V}(\mathbf{r}) = C. \quad (3.40)$$

e

$$i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = C.$$

A solução da última Equação, a Equação dependente do tempo, é

$$f(t) = Ae^{-iCt/\hbar}$$

Observamos, no entanto, que a função exponencial só tem sentido se seu expoente for uma quantidade adimensional, isto é, um número. Para que o expoente da exponencial $e^{-iCt/\hbar}$ seja adimensional, C deve ter dimensão de energia, isto é, *joule*, pois, \hbar tem dimensão de *joule* \times *segundo* e t é dado em segundos. Portanto, a constante C deve representar a energia do sistema. Fazendo $C = E$, podemos escrever a solução temporal da equação de Schrödinger como

$$f(t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (3.41)$$

Fazendo $C = E$ em (3.40) podemos escrevê-la como uma equação dependente apenas das coordenadas espaciais:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (3.42)$$

A Equação (3.42) é a Equação de *Schrödinger independente do tempo* para uma partícula movendo em um espaço tridimensional e sob a ação de um *potencial independente do tempo*. Na linguagem das equações diferenciais parciais a Equação (3.42) é conhecida como uma equação de *autovalor*. Quando um operador atuar sobre uma função e o único efeito for multiplicar a função por uma constante, nós denominaremos este tipo de equação de equação de autovalor. A função é chamada de *autofunção* (ou *autovetor*) e a constante multiplicativa é chamada de *autovalor*. No nosso caso, $\varphi(\mathbf{r})$ é a autofunção correspondendo ao autovalor E do operador *hamiltoniano* $\hat{\mathcal{H}}$, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}).$$

É importante termos em mente que a Equação de Schrödinger expressa em (3.42) possui infinitas soluções. Cada uma dessas soluções com sua própria energia, ou seja,

$$\Psi_1(\mathbf{r}, t) = \varphi_1(\mathbf{r})e^{-iE_1t/\hbar};$$

$$\Psi_2(\mathbf{r}, t) = \varphi_2(\mathbf{r})e^{-iE_2t/\hbar};$$

$$\vdots$$

$$\Psi_3(\mathbf{r}, t) = \varphi_3(\mathbf{r})e^{-iE_3t/\hbar}$$

Portanto, cada um destes estados possui energia total muito bem definida. A solução geral de (3.42), é a combinação linear das soluções $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.43)$$

As soluções

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.44)$$

são soluções que correspondem a estados estacionários, pois os autovalores E_n e as correspondentes probabilidades (próxima seção) são independentes do tempo. Já a solução (3.43) não compartilha dessas propriedades, pois as energias dos termos cruzados não se cancelam, isto é,

$$\begin{aligned} & \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \\ &= (c_1^* \varphi_1^*(\mathbf{r}) e^{iE_1 t/\hbar} + c_2^* \varphi_2^*(\mathbf{r}) e^{iE_2 t/\hbar} + \dots)(c_1 \varphi_1(\mathbf{r}) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \varphi_2(\mathbf{r}) e^{-iE_2 t/\hbar} \\ &+ \dots) \\ &= |c_1|^2 |\varphi_1(\mathbf{r})|^2 + |c_2|^2 |\varphi_2(\mathbf{r})|^2 + \dots + c_1^* c_1 \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r}) e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} + \dots \end{aligned}$$

O termo cruzado

$$c_1^* c_1 \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r}) e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar}$$

faz com que a densidade de probabilidade usando a função de onda geral seja dependente do tempo, ou seja, não estacionária.

3.8 $\Psi^* \Psi$ representa a probabilidade de se encontrar a partícula

Como mostra (3.44), *as soluções da equação de Schrödinger são complexas*, isto é, contém a unidade imaginária $i = \sqrt{-1}$. Naturalmente, gostaríamos de saber o que significa uma função de onda complexa do ponto de vista da interpretação física. Este problema foi investigado em 1926 pelo físico alemão *Max Born* (11/12/1882 – 5/1/1970). Como a função de onda é complexa não faz sentido dar a ela uma interpretação física real. Vimos, no Capítulo de Revisão, que a intensidade de uma onda eletromagnética é diretamente proporcional à amplitude da onda. De acordo com o postulado do efeito fotoelétrico de Einstein, as ondas eletromagnéticas podem ser pensadas com sendo formadas de pequenos pacotes de energia (fótons), ou seja, partículas de luz.

Como a intensidade das ondas eletromagnéticas está, portanto, relacionada ao quadrado da amplitude, então o quadrado da amplitude está diretamente ligado à probabilidade de se encontrar uma partícula de luz incidente na superfície metálica (efeito fotoelétrico). Vimos que uma onda plana pode ser descrita por

$$\varphi(x, t) = Ae^{i(k \cdot x - \omega t)}. \quad (3.45)$$

Como (3.45) é uma função complexa, então seu quadrado é dado por

$$|\varphi|^2 = \varphi^* \varphi = (Ae^{i(k \cdot x - \omega t)})^* Ae^{i(k \cdot x - \omega t)} = A^* e^{-i(k \cdot x - \omega t)} Ae^{i(k \cdot x - \omega t)} = |A|^2. \quad (3.46)$$

Portanto, $|A|^2$ é um número real passivo de ser interpretado fisicamente. Fazendo um paralelo de (3.46) com o postulado de Einstein para o efeito fotoelétrico, podemos postular que $|\varphi|^2$ representa a probabilidade de se encontrar uma partícula em certa região do espaço. Este postulado ficou conhecido como postulado de *Max Born*, o qual pode ser enunciado como: “o quadrado da função de onda, $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$, representa a distribuição da densidade de probabilidade de encontrarmos a partícula em certa região do espaço”.

Portanto, de acordo com *Max Born*, a probabilidade de encontrarmos uma partícula unidimensional entre x e $x + dx$ é dada por

$$P(x, x + dx) = |\Psi(x, t)|^2 dx, \quad (3.47)$$

onde $|\Psi(x, t)|^2$ é chamada de *função da densidade de probabilidade ou função de distribuição da densidade de probabilidade*.

Usando o postulado de *Max Born*, vemos que a probabilidade de encontrarmos uma partícula unidimensional entre $x = a$ e $x = b$ é

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_a^b \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) dx.$$

A última igualdade resulta do fato de que $\Psi(x, t)$ é uma função complexa. Neste caso, o seu módulo ao quadrado deve ser calculado multiplicando o complexo conjugado da função pela função:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t). \quad (3.48)$$

O asterisco em (3.48) denota o complexo conjugado da função $\Psi(x, t)$. No caso tridimensional, a coordenada x das equações (3.47) e (3.48) deve ser substituído pelo vetor posição \mathbf{r} :

$$\rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (3.49)$$

Assim, para uma casca de esfera definida por $\mathbf{r}_1 = a$ e $\mathbf{r}_2 = b$, a probabilidade de encontrarmos a partícula nesta casca é dada por

$$P(a \leq \mathbf{r} \leq b) = \int_a^b \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int_a^b |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (3.50)$$

Se \mathbf{r} variar de zero a infinito, temos 100% de certeza de que a partícula está em algum lugar do universo. Nesse caso, devemos impor a **condição de normalização** à função de probabilidade, isto é,

$$P(0 \leq \mathbf{r} \leq \infty) = \int_0^\infty |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (3.51)$$

Quando $\Psi(\mathbf{r}, t)$ satisfaz esta condição, dizemos que a função $\Psi(\mathbf{r}, t)$ está **normalizada à unidade**. Esta condição é importante, pois qualquer função que satisfaça essa condição é fisicamente admissível como *função de onda ou função de estado* (como preferem os físicos. Em coordenadas cartesianas, a Equação (3.51) deve ser escrita como

$$\begin{aligned} P(-\infty \leq x \leq \infty, -\infty \leq y \leq \infty, -\infty \leq z \leq \infty) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Se a função de onda $\Psi(x, y, z, t)$ não for normalizada, então devemos normalizá-la. Podemos fazer isso multiplicando a função de onda por uma constante, a qual chamaremos de **constante de normalização**. Por exemplo: seja a função de onda não normalizada $\varphi(x, t)$. Para normalizar esta função, basta multiplicá-la pela constante de normalização N , ou seja, $\psi(x, t) = N\varphi(x, t)$. Logo,

$$\begin{aligned} \int N^* \varphi^*(x, t) N \varphi(x, t) dx &= 1 \\ |N|^2 \int \varphi^*(x, t) \varphi(x, t) dx &= 1 \\ |N|^2 &= \frac{1}{\int \varphi^*(x, t) \varphi(x, t) dx}. \end{aligned}$$

Observe que este procedimento nos permite determinar N a menos de um fator de fase α arbitrário. No entanto, vemos que $|N|^2$ não é afetado pelo fator de fase. De fato, se multiplicarmos N por $e^{i\alpha}$, vemos que

$$|N e^{i\alpha}|^2 = N^* e^{-i\alpha} N e^{i\alpha} = |N|^2.$$

Como o fator de fase α é arbitrário e não afeta a constante de normalização, então podemos escolher $\alpha = 0$ e calcular a constante de normalização N como

$$N = \left(\frac{1}{\int \varphi^*(x, t) \varphi(x, t) dx} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

A função de onda $\psi(x)$ normalizada à unidade é dada por

$$\psi(x, t) = \frac{1}{N} \varphi(x, t) = \left(\frac{1}{\int \varphi^*(x, t) \varphi(x, t) dx} \right)^{-\frac{1}{2}} \varphi(x, t).$$

3.9 Função de onda normalizada mantém-se normalizada

Uma importante questão aparece nesse momento. Se normalizarmos a função de onda no instante $t = t_0$, ela continuará normalizada no futuro? Se $N = N(t)$, então precisaríamos renormalizar a função de onda a cada instante e a Equação de Schrödinger seria incompatível com a interpretação probabilística. Felizmente, a Equação de Schrödinger preserva a normalização durante a evolução temporal da função de onda. A prova deste importante aspecto da Equação de Schrödinger pode ser feita como segue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx &= \int \frac{\partial}{\partial t} [\psi^*(x, t) \psi(x, t)] dx \\ &= \int \left[\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right] dx \end{aligned} \quad (3.53)$$

Agora, usando a Equação de Schrödinger, temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \hat{V}(x, t) \psi(x, t) \\ \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} &= -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} \hat{V}(x, t) \psi^*(x, t) \end{aligned} \quad (3.54)$$

Lembre-se que o complexo conjugado do operador diferencial $\partial/\partial t$ é $-\partial/\partial t$. Inserindo (3.54) em (3.53), obtemos

$$\begin{aligned}
& \int \left[\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right] dx \\
&= \int \left[\left(-\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} \hat{V}(x, t) \psi^*(x, t) \right) \psi(x, t) \right. \\
&\quad \left. + \psi^*(x, t) \left(\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \hat{V}(x, t) \psi(x, t) \right) \right] dx \\
&= \int \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(-\frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \right) \right] dx \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \int \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \psi^*(x, t) \right) dx
\end{aligned}$$

A integral do lado direito pode ser avaliada explicitamente no intervalo $-\infty < x < \infty$, ou seja,

$$\begin{aligned}
& \frac{i\hbar}{2m} \int \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \psi^*(x, t) \right) dx \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \left(-\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \psi^*(x, t) \right) \Bigg|_{-\infty}^{+\infty} = 0.
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Em (3.55), usamos a condição de contorno de que a função de onda deve ser nula em $x = \pm\infty$.

Portanto, a integral (3.53) é nula, ou seja,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = \frac{\partial}{\partial t} \int \rho(x, t) dx = 0 \tag{3.56}$$

Portanto, a densidade de probabilidade $\rho(x, t)$ é constante com relação à evolução temporal da função de onda. A Equação (3.56) mostra que se normalizarmos a função de onda para $t = t_0$, ela continuará normalizada para todo tempo futuro.

3.10 Notação de Dirac

A notação de Dirac é um instrumento matemático bastante útil no estudo dos fenômenos quânticos. Esta notação simplifica bastante o desenvolvimento dos cálculos desenvolvidos na quântica. Por exemplo, se a função de onda $\psi(x)$ for normalizada, então a energia de um sistema pode ser calculada por

$$E = \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx.$$

O lado direito desta Equação é um produto interno, onde $\psi^*(x)$ e $\psi(x)$ são vetores do espaço de Hilbert. Dirac representa este produto interno como

$$E = \langle \psi(x) | \hat{\mathcal{H}} | \psi(x) \rangle.$$

Nesta notação, a Equação de Schrödinger pode ser escrita simplesmente como

$$\hat{\mathcal{H}} | \psi(x) \rangle = E | \psi(x) \rangle.$$

A notação $| \ \rangle$ é chamada de *vetor ket* que tem um corresponde dual $\langle \ |$, chamado de *vetor bra*.

3.11 Valor médio ou esperado de um observável

Seja \hat{K} um operador hermitiano e $\{|n\rangle\}$ o conjunto de autofunções do operador \hat{K} com os respectivos autovalores $\{\lambda_n\}$. Como \hat{K} é um operador hermitiano, então o conjunto $\{|n\rangle\}$ é completo e ortogonal. Isto significa que dado uma autofunção $|\psi\rangle$ podemos expandí-la como combinação linear das autofunções $|n\rangle$, ou seja,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle. \quad (3.57)$$

Agora, se $|\psi\rangle$ for ortonormal, então

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left(\sum_m c_m^* \langle m | \right) \left(\sum_n c_n |n\rangle \right) = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle m | n \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Portanto, podemos interpretar o estado $|\psi\rangle$ como sendo uma superposição dos estados $|n\rangle$. Ao fazermos uma medida do sistema, a função de onda $|\psi\rangle$ colapsa para um dos autoestados $|n\rangle$, com probabilidade $|c_n|^2$ de obtermos o autovalor λ_n . Agora, se multiplicarmos $|\psi\rangle$ à esquerda por $\langle n |$, vemos que

$$\langle n | \psi \rangle = \langle n | \left(\sum_m c_m |m\rangle \right) = \sum_m c_m \langle n | m \rangle = c_n.$$

Substituindo c_n em $|c_n|^2$, obtemos

$$|c_n|^2 = |\langle n | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | n \rangle^* \langle n | \psi \rangle. \quad (3.58)$$

A Equação (3.58) mostra que se aplicarmos o operador \hat{K} na função $|\psi\rangle$, onde $|\psi\rangle$ não é autofunção do operador \hat{K} , a probabilidade de obtermos o auto valor λ_n é dada por $|\langle n | \psi \rangle|^2$,

$$P(\lambda_n) = |\langle n | \psi \rangle|^2.$$

Considere, agora, o sanduiche $\langle \psi | \hat{K} | \psi \rangle$. Inserindo o operador $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ neste sanduiche, obtemos

$$\langle \psi | \hat{K} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{K} (\sum_n |n\rangle \langle n|) | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{K} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n \lambda_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n |\langle n | \psi \rangle|^2 \lambda_n,$$

onde a quantidade

$$\sum_n |\langle n | \psi \rangle|^2 \lambda_n$$

representa o valor médio dos autovalores ou observáveis λ_n , pois $|\langle n | \psi \rangle|^2$ é a probabilidade de obter o autovalor λ_n . Geralmente, em quântica, denotamos o *valor médio* ou também chamado de *valor esperado* por $\langle K \rangle$, ou seja,

$$\langle K \rangle = \langle \psi | \hat{K} | \psi \rangle.$$

Se o vetor $|\psi\rangle$ fosse autovetor do operador \hat{K} , então obteríamos um valor definido, digamos, k , ou seja,

$$\langle K \rangle = \langle \psi | \hat{K} | \psi \rangle = \langle \psi | k | \psi \rangle = k \langle \psi | \psi \rangle = k.$$

Para o caso em que a função de onda não seja normalizada, então o valor esperado é dado por

$$\langle K \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{K} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

É importante ressaltar que o valor médio ou valor esperado corresponde à média de uma infinidade de medidas do observável da partícula. No entanto, estas medidas não podem ser feitas sobre a partícula seguidamente. Pois a primeira medida leva ao colapso da função de onda, fazendo com que a partícula seja encontrada em certa posição, digamos A . Uma segunda medida, imediatamente após a primeira, certamente irá encontrar a partícula na posição A . A função de onda permanecerá como um pico estreito por algum tempo sobre a posição A após o colapso da função de onda. A solução para medir experimentalmente $\langle A \rangle$, seria preparar um ensemble e fazer a medida em cada sistema do ensemble e calcular o valor médio.

3.12 Valor médio da velocidade e do momento

O valor esperado da velocidade da posição de uma partícula pode ser calculado como

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int x |\psi(x, t)|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \int x \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx\end{aligned}\quad (3.59)$$

Em (3.59), fizemos uso de

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \hat{V}(x, t) \psi$$

e do seu complexo conjugado

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} \hat{V}(x, t) \psi^*.$$

Integrando por partes (3.59) e usando o fato de que a função de onda quando $x \rightarrow \pm\infty$ é nula, obtemos

$$\langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx. \quad (3.60)$$

Integrando por partes a segunda integral de (3.60), obtemos

$$\langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx. \quad (3.61)$$

Como extensão direta de (3.61), podemos calcular o momento esperado como

$$\langle p \rangle = mv = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx. \quad (3.62)$$

A quantidade

$$\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)$$

que aparece na Equação (3.60) é chamada de **corrente de probabilidade** e descreve o fluxo de probabilidade que passou pelo ponto x , ou seja,

$$J(x, t) \equiv \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right).$$

Para calcular o valor médio ou esperado de quantidade M de tal modo que M seja função, por exemplo, de x e p_x , a regra de quantização diz que devemos substituir as quantidades clássicas x e p_x pelos respectivos operadores quânticos e fazer o sanduíche, ou seja,

$$\langle M \rangle = \int \psi^*(x) M(x, \hat{p}_x) \psi(x) dx = \int \psi^*(x) M \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx.$$

Por exemplo, suponhamos que desejemos calcular a energia cinética média. O operador da energia cinética em três dimensões é dado por

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2.$$

Logo, o valor médio ou esperado da energia cinética de uma partícula em três dimensões é dado por

$$\langle \hat{T} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

onde ∇^2 representa o laplaciano.

3.13 Estados estacionários

Considere a função de estado $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Se multiplicarmos essa função por $e^{-i\beta}$, vemos que a densidade de probabilidade não se altera, pois

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)e^{-i\beta}|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t)e^{+i\beta}\Psi(\mathbf{r}, t)e^{-i\beta} = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \rho(\mathbf{r}, t).$$

O fator β é chamado de *fator de fase global* e não altera a densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}, t)$ que é o observável, ou seja, o que se pode medir. Portanto, existe certa arbitrariedade na representação do estado do sistema, pois podemos usar qualquer valor de β para representar o mesmo estado quântico. O fator de fase global não pode ser medido experimentalmente.

Para o caso particular em que o operador da energia potencial não depende explicitamente do tempo, vimos, não Equação (3.44), que o estado da partícula pode ser representado por

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}.$$

A função de distribuição da *densidade de probabilidade* para esse estado é dada por

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}|^2 = \varphi^*(\mathbf{r})e^{iEt/\hbar}\varphi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} = |\varphi(\mathbf{r})|^2 \\ &= \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{3.63}$$

Na demonstração da Equação (3.63), usamos o fato de a energia ser um número real, ou seja, $E = E^*$. O interessante é que a função de distribuição da densidade de probabilidade de sistemas quânticos em que a energia potencial não depende explicitamente do tempo é independente do tempo. Tais estados são chamados de *estados estacionários*. Estados estacionários apresentam energias constantes. Não devemos confundir estados estacionários (estados com função densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r})$ independente do tempo) com a partícula em repouso. ***A partícula nunca está em repouso.***

3.14 Restrições sobre a função de onda

A condição de normalização exige que (3.51) seja finita. Não é possível normalizar uma função de onda se a integral do seu quadrado for infinita. Expressamos essa condição dizendo que **a função de onda ao quadrado deve ser integrável**. Também não é lógico que a função de onda forneça duas probabilidades diferentes para a mesma posição espacial da partícula. Portanto, devemos exigir que a **função de onda seja monovalorada**. Outra observação a ser feita é que a Equação de Schrödinger contém derivadas segundas. Isto significa que **a função de estado e sua primeira derivada devem ser contínuas**. Estas condições são chamadas de condições de aceitabilidade da função de estado.

A maioria dos fenômenos quânticos de interesse da química é descrito por estados estacionários. Neste texto, estamos particularmente interessados no estudo de sistemas químicos descritos por estados estacionários, isto é, a Equação de *Schrödinger independente do tempo*.

3.15 O problema da medida

A interpretação probabilística da função de onda impõe certa indeterminação sobre os possíveis resultados de certo experimento. Mesmo que tenhamos completo domínio da teoria quântica, não podemos dizer com certeza qual será o resultado da medida de um observável. Tudo que podemos dizer é a probabilidade de ocorrência de certo resultado medido. Esta é uma questão que tem preocupado muitos os teóricos da mecânica quântica e ainda é tema de debate no meio científico. Por exemplo, ao fazer a medida da posição de uma partícula, suponhamos que a partícula foi encontrada na posição A . Podemos perguntar agora: onde estava a partícula no tempo imediatamente anterior a medida? Essa simples pergunta serve para ilustrar as três principais correntes filosóficas sobre a indeterminação probabilística da função de onda.

Interpretação realística: essa interpretação filosófica era defendida por Einstein, a qual afirma que no tempo imediatamente anterior a realização da medida, a partícula realmente estava na posição A . Se a teoria quântica não é capaz de dizer com certeza que ela estava em A é porque a quântica é uma teoria incompleta. Ou seja, existem variáveis ocultas na quântica que não estão

sendo levadas em consideração. Einstein não achava que a teoria quântica estivesse errada. O que ele achava que a teoria quântica estava incompleta e, portanto, não poderia descrever completamente a realidade física.

Interpretação ortodoxa: essa interpretação, também conhecida como interpretação de Copenhague, afirma que antes da medida, a partícula não estava em lugar algum. Foi o ato de se fazer a medição que fez com que a partícula fosse encontrada na posição A . O processo da medição perturba o sistema, o que leva ao colapso da função de onda e faz com que a partícula seja vista em A . Por que a partícula escolheu a posição A ? É uma pergunta que não devemos fazer. Essa interpretação era defendida pelo físico dinamarquês Niels Bohr e seus seguidores.

Interpretação agnóstica: a interpretação agnóstica afirma que essa é uma questão que não pode ser respondida. Para se saber onde estava a partícula anterior a medida é preciso fazer outra medida. Mas a medida já foi feita e não se pode voltar no tempo para fazer outra medida anterior a medida. Portanto, não é possível saber onde estava a partícula anterior a medida. Essa interpretação era defendida por Puli.

John Bell, em 1964, apresentou argumentos decisivos em favor da interpretação ortodoxa, eliminando as interpretações realística e agnóstica.

Uma segunda questão que aparece imediatamente é: após fazermos uma medida e encontrar a partícula na posição A , e imediatamente fazermos uma segunda medida, a partícula ainda estará em A ? Quanto a essa segunda questão parece que todos os quânticos teóricos concordam que a partícula estará em A . O ato da medida colapsa a função de onda em um pico agudo de probabilidade em A e esse formato da função de onda permanecerá no tempo imediatamente posterior, o qual vai se alargando e desfazendo com a evolução temporal de acordo com a Equação de Schrödinger.

4 SISTEMAS SIMPLES

Neste capítulo, procuraremos soluções da equação de *Schrödinger* para uma série de problemas relativamente simples. É importante termos em mente que (3.42) é uma equação diferencial linear e, portanto, apresenta um conjunto infinito de solução. Como se trata de uma equação de autovalor, cada solução é um *autovetor* (*autofunção*) que está associado a um autovalor correspondente. Os autovalores são ordenados em ordem crescente de energia, isto é, $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$. O *autovetor* φ_1 do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ associado ao autovalor E_1 representa o estado fundamental do sistema, isto é, o estado de mais baixa energia. Os outros autovetores descrevem estados excitados, cujas energias são dadas pelos respectivos autovalores. Apesar de só conseguirmos resolver a Equação de Schrödinger para sistemas relativamente simples, estas soluções são importantes como pontos de partida para aproximar funções de onda de sistemas mais complexos para os quais ainda não existem soluções analíticas exatas. Nas seções que se seguirão, resolveremos analiticamente a equação de Schrödinger *independente do tempo*, isto é,

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

para alguns sistemas simples. Observe que o potencial $\hat{V}(\mathbf{r})$ é independente do tempo.

4.1 Partícula livre

Este problema é, certamente, o mais simples de ser imaginado, isto é, um sistema formado por uma partícula de massa m em que não haja força atuando sobre ela. A solução deste problema será feita em oito etapas. Estas etapas formam um algoritmo geral para solução de problemas envolvendo a Equação de *Schrödinger* independente do tempo.

Passo 1. Determinar a energia potencial do sistema

O primeiro passo na solução deste problema é determinar a energia potencial $V(\mathbf{r})$ do sistema. Como o sistema é formado por uma partícula livre, então a força $F(\mathbf{r})$ atuando sobre a partícula é zero. Além disso, temos que

$$\frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} = -F(\mathbf{r}).$$

Como $F(\mathbf{r}) = 0$, concluímos que $V(\mathbf{r}) = C$, onde C é uma constante. Como a energia potencial é constante, e somos livres para escolhermos a energia potencial de referência e com o objetivo de simplificarmos os cálculos, faremos $C = 0$, ou seja, $V(\mathbf{r}) = 0$.

Passo 2. Escrever o hamiltoniano do sistema

Como a energia potencial é zero, então o Hamiltoniano será dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

No caso da partícula livre, o hamiltoniano só contém o operador da energia cinética.

Passo 3. Escrever a equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema

Para obtermos a Equação de *Schrödinger independente do tempo* para a partícula livre, basta substituir o hamiltoniano obtido no passo 2 na Equação (3.42):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, z). \quad (4.1)$$

Passo 4. Verificar se a equação obtida é de variáveis separáveis

A regra geral diz que se o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ da equação de Schrödinger independente do tempo para um dado sistema puder ser escrito como uma soma de termos, onde cada termo depende de apenas uma variável, isto é,

$$\hat{\mathcal{H}}(x, y, z) = \hat{\mathcal{H}}_1(x) + \hat{\mathcal{H}}_2(y) + \hat{\mathcal{H}}_3(z) \quad (4.2)$$

então a função de onda poderá ser escrita como um produto de funções das variáveis separadamente, ou seja,

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x) \cdot \varphi_2(y) \cdot \varphi_3(z) \quad (4.3)$$

de modo que cada uma destas novas funções satisfaça, separadamente, uma equação de autovalor:

$$\hat{\mathcal{H}}_1(x)\varphi_1(x) = E_x\varphi_1(x),$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2(y)\varphi_2(y) = E_y\varphi_2(y),$$

$$\hat{\mathcal{H}}_3(z)\varphi_3(z) = E_z\varphi_3(z).$$

Como consequência, a energia total E do sistema será dada por $E = E_x + E_y + E_z$. De fato,

$$\begin{aligned} \hat{H}(x, y, z)\varphi(x, y, z) &= [\hat{\mathcal{H}}_1(x) + \hat{\mathcal{H}}_2(y) + \hat{\mathcal{H}}_3(z)]\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \\ &= \hat{\mathcal{H}}_1(x)\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) + \hat{\mathcal{H}}_2(y)\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \\ &\quad + \hat{\mathcal{H}}_3(z)\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \\ &= E_x\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) + E_y\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) + E_z\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \\ &= (E_x + E_y + E_z)\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z). \end{aligned}$$

O que nos leva a conclusão imediata de que $E = E_x + E_y + E_z$. No caso da partícula livre, o hamiltoniano, obviamente, pode ser separado, ou seja,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(x, y, z) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \hat{\mathcal{H}}_1(x) + \mathcal{H}(y) + \hat{\mathcal{H}}_3(z). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Portanto, a Equação (4.1) é de variáveis separáveis e devemos resolver separadamente três equações de uma variável, ou seja, três equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_1(x)}{dx^2} &= E_x\varphi_1(x), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_2(y)}{dy^2} &= E_y\varphi_2(y), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi_3(z)}{dz^2} &= E_z\varphi_3(z). \end{aligned} \quad (4.5)$$

A energia total da partícula livre, como já mencionado, será dada por $E = E_x + E_y + E_z$ e a função de onda total poderá ser escrita como $\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$.

Passo 5. Resolver as equações separadamente

A etapa seguinte é encontrar as soluções gerais das equações (4.5). As soluções deste tipo de equação já foram estudadas e são da forma

$$\begin{aligned}\varphi_1(x) &= a_1 e^{i(2mE_x)^{1/2}x/\hbar} + a_2 e^{-i(2mE_x)^{1/2}x/\hbar}, \\ \varphi_2(y) &= b_1 e^{i(2mE_y)^{1/2}y/\hbar} + b_2 e^{-i(2mE_y)^{1/2}y/\hbar}, \\ \varphi_3(z) &= c_1 e^{i(2mE_z)^{1/2}z/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE_z)^{1/2}z/\hbar}.\end{aligned}\tag{4.6}$$

Passo 6: impor às soluções as condições de contorno

Quais são as condições de contorno que devemos impor às soluções (4.6)? Como já visto, a função de onda deve ser finita. Usando esta condição em (4.6), vemos que **a energia não pode ser negativa**. Se a energia fosse negativa, então teríamos

$$i\sqrt{2m(-E_x)} \cdot x/\hbar = i^2\sqrt{2mE_x} \cdot x/\hbar = -\sqrt{2mE_x} \cdot x/\hbar,$$

ou seja, o expoente seria real e $\varphi_1(x) \rightarrow \infty$ quando $x \rightarrow \pm\infty$. A mesma análise pode ser feita para $\varphi_2(y)$ e $\varphi_3(z)$. Lembrando que o momento da partícula é dado por $p = \sqrt{2mE_{cin}}$, onde E_{cin} é a energia cinética da partícula, podemos escrever $\varphi_1(x)$ como segue:

$$\varphi_1(x) = a_1 e^{ip_x x/\hbar} + a_2 e^{i(-p_x)x/\hbar}.\tag{4.7}$$

O primeiro termo do segundo membro representa uma partícula movendo-se no eixo- x para a direita com momento p_x enquanto que o segundo representa uma partícula movendo-se para a esquerda com momento $-p_x$. Vemos, portanto, que a energia da partícula livre não é quantizada e a única restrição é que *a energia deve ser positiva*.

Passo 7. Achar os autovalores

A energia total da partícula livre movendo-se em três dimensões é dada por $E = E_x + E_y + E_z$. Como a única restrição para a energia é que ela seja positiva (passo 6), então a energia da partícula pode assumir qualquer valor positivo. Isto quer dizer que a energia da partícula livre não é quantizada.

Passo 8. Normalizar as autofunções encontradas

A função de onda total $\varphi(x, y, z)$ da partícula livre é dada pelo produto das funções expressas nas equações (4.6), ou seja,

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z).$$

Para normalizar a função de onda $\varphi(x, y, z)$, devemos impor a condição de normalização:

$$\int_0^\infty \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1.$$

Esta função pode ser normalizada separadamente em cada uma das suas variáveis, ou seja,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^*(x)\varphi_1(x)dx &= 1, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^*(y)\varphi_2(y)dy &= 1, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_3^*(z)\varphi_3(z)dz &= 1. \end{aligned} \tag{4.8}$$

Ao resolvermos estas integrais, notamos que elas são divergentes, isto é, a função de onda não é normalizável. Isto significa que uma partícula livre pode estar no infinito, inclusive. Na verdade, esta é uma situação hipotética bastante difícil de se encontrar, pois é muito difícil ter uma partícula que não interaja com nenhuma outra partícula no universo. Este resultado mostra que o potencial sobre a partícula, proveniente de alguma força, é o responsável pela quantização da energia. O algoritmo para a solução da partícula livre descrito anteriormente é de aplicação absolutamente geral e seguiremos esses passos na solução de problemas mais complexos.

Exercício

Mostre que as integrais (4.8) não são convergentes e, portanto, não podem ser normalizadas.

4.2 Partícula em um poço de potencial infinito

Como segundo exemplo da aplicação da Equação de *Schrödinger* independente do tempo, vamos imaginar uma partícula unidimensional, isto é, uma partícula que se movimenta em uma linha reta. A Figura 3.1 ilustra graficamente este experimento mental.

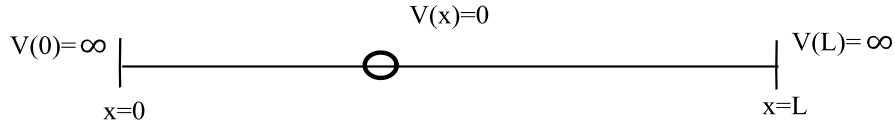


Figura 4.1. Quando a partícula está entre 0 e L o potencial que atua na partícula é nulo. Mas, para valores de $x \leq 0$ ou $x \geq L$ o potencial sentido pela partícula é infinito. Portanto, a partícula fica presa no seguimento de reta $(0, L)$, daí a expressão *caixa unidimensional*.

O potencial experimentado pela partícula é infinito se $x \leq 0$ ou $x \geq L$. O potencial sentido pela partícula é nulo se $0 < x < L$. A Equação de Schrödinger para $x \leq 0$ e para $x \geq L$ é dada por

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V^\infty(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x). \quad (4.9)$$

A notação $V^\infty(x)$ significa que o potencial é infinito se a partícula estiver fora da caixa unidimensional. Manipulando algebricamente a Equação (4.9), obtemos

$$\varphi(x) = \frac{1}{(V^\infty(x) - E)} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2}.$$

A partir deste resultado, pode-se concluir que $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$, e para valores de x menores do que zero e maiores do que L a função de onda $\varphi(x)$ também é nula. Como $|\varphi(x)|^2$ descreve a densidade de probabilidade de encontrar a partícula ao longo da dimensão x , então a probabilidade de encontrarmos a partícula para valores de $x \leq 0$ ou valores de $x \geq L$ é nula. Para valores de x entre 0 e L , o potencial sentido pela partícula é nulo e a Equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x), \quad (4.10)$$

ou

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) = 0. \quad (4.11)$$

A solução geral de (4.11) é

$$\varphi(x) = c_1 e^{i\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} x} + c_2 e^{-i\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} x}. \quad (4.12)$$

Usando a relação de *Euler*, podemos reescrever (4.12) como segue:

$$\varphi(x) = A \cos\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} x\right) + B \operatorname{sen}\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} x\right). \quad (4.13)$$

Usando a condição de contorno $\varphi(0) = 0$ em (4.13) verificamos que $A = 0$. Fazendo $A = 0$ em (4.13), obtemos

$$\varphi(x) = B \operatorname{sen}\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} x\right). \quad (4.14)$$

Fazendo $\varphi(L) = 0$ em (4.14), obtemos

$$B \operatorname{sen}\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} L\right) = 0. \quad (4.15)$$

Logicamente, em (4.15), a constante B não pode ser zero, pois isto nos levaria à solução geral nula que não nos interessa. Então, devemos fazer

$$\operatorname{sen}\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} L\right) = 0. \quad (4.16)$$

A igualdade na Equação (4.16) só é possível se

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} L = \pm n\pi, \quad (4.17)$$

pois $\operatorname{sen}(\pm n\pi) = 0$. O sinal negativo em (4.17) não produz uma nova solução, pois a função *seno* é uma função ímpar e o sinal negativo seria incorporado na constante B . Manipulando algebricamente (4.17), obtemos a expressão matemática para a energia da partícula na caixa unidimensional:

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.18)$$

A princípio, n poderia assumir também o valor zero. Mas, isso faria com que a energia E fosse nula. Se fizermos $E = 0$ em (4.10), a solução de (4.10) seria do tipo $\varphi(x) = ax + b$, onde a e b são constantes a serem determinadas. Usando as condições de contorno $\varphi(0) = 0$ e $\varphi(L) = 0$, descobrimos que $a = b = 0$ e, portanto, teríamos $\varphi(x) = 0$. Obviamente, essa solução nula não nos interessa. Consequentemente, devemos ter $n \neq 0$. Observe que em (4.18), a energia da partícula na caixa unidimensional é *quantizada*, isto é, assume valores discretos. Isto aconteceu porque impomos a restrição que a partícula deve estar confinada na caixa unidimensional. É exatamente

essa restrição que leva à quantização da energia da partícula na caixa. Outro fato interessante é que a energia é inversamente proporcional ao quadrado de L . Quanto maior for a dimensão da caixa menor a energia da partícula. A energia E também diminui com o inverso da massa m da partícula. Para $n = 1$ temos a energia do estado fundamental, ou seja, o estado de mais baixa energia. Para os outros valores de n temos os chamados estados excitados, isto é, $n = 2$ para o primeiro estado excitado, $n = 3$ para o segundo estado excitado e assim por diante. Observe que o espaçamento entre os estados varia com n^2 . Isto significa que estados excitados altos são difíceis de serem atingidos.

Isolando $(2mE/\hbar^2)^{1/2}$ em (4.17), considerando apenas os valores positivos de n e substituindo em (4.14), obtemos a solução geral de (4.11):

$$\varphi(x) = B \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right). \quad (4.19)$$

Para determinarmos a constante B , usamos a condição de normalização, ou seja, a probabilidade de encontrar a partícula de $-\infty$ a $+\infty$ é 1, isto é, 100%. Matematicamente, temos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx &= \int_{-\infty}^0 |\varphi(x)|^2 dx + \int_0^L |\varphi(x)|^2 dx + \int_L^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = \int_0^L |\varphi(x)|^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} |B|^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = |B|^2 \frac{L}{2} = 1, \\ |B| &= \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Em (4.20), obtivemos o valor absoluto de B . B não é necessariamente um número real. Na verdade, B pode ser complexo. Qualquer número complexo tal que $|B|^2 = 2/L$ é igualmente válido. Isto significa que a constante B poderia ser do tipo $B = (2/L)^{1/2} e^{i\alpha}$, onde a constante α é chamada de *fase de B* e pode ter qualquer valor entre 0 e 2π . Por conveniência, escolhemos $\alpha = 0$. Desta maneira, podemos finalmente escrever a função de onda ou estado para a partícula de massa m em uma caixa unidimensional de comprimento L :

$$\varphi(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.21)$$

O número n nas equações (4.18) e (4.21) é chamado de **número quântico**. Para cada valor de n teremos uma função de estado diferente, ou seja, um estado diferente, como pode ser visto na Figura 4.2.

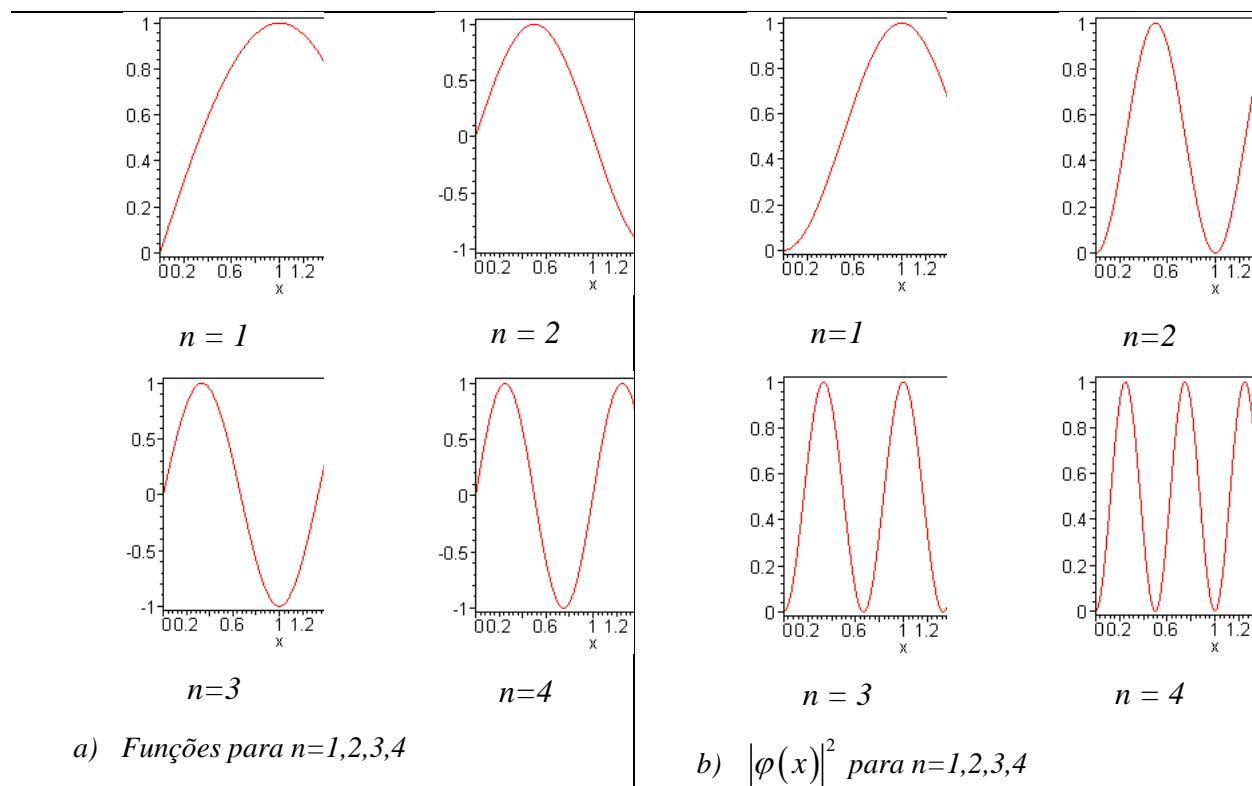


Figura 4.2. Representação gráfica de (4.21) para uma caixa unidimensional de comprimento $L=2$. Os gráficos foram feitos usando o software *Matlab* 6.5.

Observe, na Figura 4.2, que para $n = 1$, a probabilidade máxima de encontrar a partícula é em $x = L/2$, ou seja, no centro da caixa, e para $n = 2$ existem duas regiões de máxima probabilidade de encontrar a partícula na caixa unidimensional: em $x = L/4$ e $x = 3L/4$. Para $n = 2$, a probabilidade de encontrar a partícula em $x = L/2$ é nula. Dizemos que em $x = L/2$ temos um *ponto nodal*. Agora, se temos um ponto nodal em $x = L/2$ para o primeiro estado excitado, então como a partícula passa de um lado para o outro na caixa?

Se aceitarmos o fato de que a partícula é uma onda e o que estamos medindo é a amplitude da onda através da função de onda, então não há problema algum na existência do ponto nodal. O ponto nodal é simplesmente a região em que a amplitude da função de onda é zero. Uma segunda maneira de interpretar este resultado é usar o princípio da *superposição de estados*. Antes de fazermos a medida da posição da partícula, a partícula encontra-se em estados superpostos, ou seja, ela se encontra ao mesmo tempo nos dois lados da caixa. Quando fazemos a medida, então ocorre um colapso da função de estado e então observamos a partícula em apenas um lado da caixa. Na teoria *quântica relativística de Dirac* não existe ponto nodal. A solução da equação de *Schrödinger* que acabamos de obter é, na verdade, uma aproximação à solução do problema da partícula na

caixa unidimensional. Para $n = 3$ e $n = 4$ observa-se, na Figura 3.2 a existência de três e quatro pontos de máximos de probabilidades, respectivamente. A medida que aumenta o valor de n , aumenta igualmente o número de máximos observados.

4.3 Aplicações da partícula na caixa unidimensional

O modelo idealizado da partícula na caixa unidimensional pode ser usado na descrição aproximada de alguns fenômenos naturais. Um exemplo é um pedaço de fio condutor, onde o potencial que os elétrons experimentam é aproximadamente constante, exceto nas extremidades onde aumenta rapidamente para um valor muito elevado. O potencial da partícula na caixa em uma dimensão fornece um modelo simplificado da estrutura dos metais: é o chamado *modelo de elétrons livres*. Moléculas longas com duplas ligações conjugadas podem ser representadas por caixas unidimensionais nas quais os elétrons π se movimentam: é o chamado *modelo de orbital molecular de elétrons livres*, que fornece resultados razoáveis dos espectros dos políenos conjugados.

4.4 O princípio da incerteza de Heisenberg

No final da seção 2.3 comentamos rapidamente que deveria haver uma relação inversamente proporcional entre a precisão da posição, a qual denotamos por Δx , e a precisão do momento da partícula, a qual será denotada por Δp . De acordo com a hipótese de Broglie, $p = h/\lambda$, a partícula comporta-se como se fosse uma onda de comprimento λ . Se usarmos uma única onda plana para representar a partícula, então teríamos precisão absoluta do momento da partícula, pois o momento fica completamente determinado: $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, onde \mathbf{k} é o vetor número de onda que tem o sentido da propagação da frente de onda e módulo dado por $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, desde que conheçamos com precisão o comprimento de onda λ . No entanto, como uma única onda plana é completamente deslocalizada no espaço, teríamos uma imprecisão total da posição da partícula. Entretanto, nosso senso comum diz que a partícula possui uma posição definida no espaço. Resolvemos este problema, na seção 2.3, usando um pacote formado por muitas ondas planas em que os vetores de onda \mathbf{k} possuem valores próximos entre si. Ao usar a ideia do pacote de onda melhoramos o

conhecimento da precisão da posição, mas perdemos informação sobre a precisão do momento de acordo com a relação $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, pois agora estamos usando uma quantidade enorme de vetores de onda. Isto nos levou a suspeita de que existe uma relação inversamente proporcional entre Δx e Δp , isto é, $\Delta x \propto 1/\Delta p$. Agora, usando os conhecimentos adquiridos na solução da partícula na caixa, podemos ampliar um pouco mais o entendimento da relação entre Δx e Δp para o caso de uma partícula unidimensional. Suponha que uma partícula na caixa unidimensional se encontra no estado φ_n com energia E_n dada pela Equação (4.18). Como não sabemos a posição da partícula na caixa de comprimento L , podemos tomar L como sendo a imprecisão da posição: $\Delta x = L$. O momento \mathbf{p}_x da partícula pode ser obtido como segue:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8m(\Delta x)^2}$$

$$\frac{\mathbf{p}_x^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8m(\Delta x)^2}$$

$$\mathbf{p}_x = \pm \frac{\hbar n}{2\Delta x}.$$

Nesta Equação, $n = 1, 2, 3, \dots$. Os sinais positivos e negativos são interpretados como sendo o momento da partícula que percorre o sentido positivo e negativo do eixo- x , respectivamente. Podemos escrever a incerteza do momento como segue:

$$\Delta p_x = p_x^+ - p_x^- = \frac{\hbar n}{2\Delta x} - \left(-\frac{\hbar n}{2\Delta x}\right) = \frac{\hbar n}{\Delta x} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.22)$$

onde p_x^+ representa o momento da partícula que viaja no sentido positivo da trajetória e p_x^- representa o momento da partícula que viaja no sentido negativo da trajetória. Rearranjando os termos de (4.22), obtemos uma estimativa para o princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\Delta p_x \Delta x = \hbar n \geq \hbar.$$

Este resultado mostra que quanto maior for a certeza na posição da partícula maior será a incerteza do valor do momento.

Exercício:

Por que não podemos conhecer com qualquer grau de precisão a posição e a velocidade de uma partícula simultaneamente?

4.5 Partícula em uma caixa tridimensional

A extensão natural do problema da partícula em uma caixa unidimensional é considerarmos uma partícula em uma caixa tridimensional, ou seja, um sistema configurado de tal modo que o potencial da partícula no interior da caixa é zero e fora dela é infinito. Isto é, supondo que as dimensões das arestas da caixa sejam, respectivamente, a , b e c , então devemos ter:

$$V(x, y, z) = 0 \text{ se } 0 < x < a, 0 < y < b \text{ e } 0 < z < c$$

e

$$V(x, y, z) = \infty \text{ se } x, y, z < 0 \text{ ou } x > a; y > b; z > c.$$

Como $V(x, y, z) = 0$ dentro da caixa, então a Equação de Schrödinger pode ser escrita para a partícula dentro da caixa como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, z). \quad (4.23)$$

Para a partícula fora da caixa, a Equação de Schrödinger é escrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^\infty(x, y, z) \right) \varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, z). \quad (4.24)$$

A notação $V^\infty(x, y, z)$ significa que o potencial é infinito se a partícula estiver fora da caixa. Fazendo uma análise similar à análise feita na Equação (4.9) concluímos que a função $\varphi(x, y, z)$ é nula fora da caixa. Em adição, notamos que o hamiltoniano da Equação (4.23) pode ser escrito como uma soma de parcelas, em que cada uma das parcelas depende de uma única variável, ou seja,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (4.25)$$

Neste caso, a Equação (4.23) é de variáveis separáveis, ou seja, a solução de (4.23) pode ser escrita como um produto de três funções, onde cada função depende de apenas uma variável, isto é, $\varphi(x, y, z) = \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z)$. Substituindo $\varphi(x, y, z)$ em (4.23) e multiplicando (4.23) por $1/\phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z)$ e separando as variáveis, obtemos três equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_{n_x}(x)}{dx^2} + E_x \phi_{n_x}(x) = 0,$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_{n_y}(y)}{dy^2} + E_y \phi_{n_y}(y) = 0,$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_{n_z}(z)}{dz^2} + E_z \phi_{n_z}(z) = 0.$$

A solução de (4.23) é obtida fazendo o produto das soluções dessas três equações, ou seja,

$$\begin{aligned} \varphi(x, y, z) &= \phi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y) \phi_{n_z}(z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \left(\frac{2}{c}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right), \\ \varphi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) &= \left(\frac{8}{abc}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right), \\ n_x, n_y, n_z &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (4.26)$$

Os subíndice n_x, n_y, n_z de $\varphi(x, y, z)$ em (4.26) são empregados para indicar a dependência de $\varphi(x, y, z)$ em relação aos números inteiros n_x, n_y, n_z . As constantes a, b e c representam, respectivamente, as arestas da caixa tridimensional. A energia da partícula na caixa tridimensional é obtida somando os autovalores das autofunções $\phi_{n_x}(x), \phi_{n_y}(y)$ e $\phi_{n_z}(z)$, respectivamente:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (4.27)$$

No caso particular de uma caixa cúbica, em que $a = b = c$, a Equação (4.27) toma uma forma mais simples:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Note que

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \frac{6\hbar^2}{8ma^2}.$$

Neste caso, os níveis de energia (2,1,1), (1,2,1) e (1,1,2) apresentam a mesma energia e, por isso, são chamados de *níveis degenerados*. No entanto, as funções de estado para estes níveis são matematicamente diferentes:

$$\begin{aligned} \varphi_{2,1,1}(x, y, z) &= \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{\pi y}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{\pi z}{a}\right), \\ \varphi_{1,2,1}(x, y, z) &= \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{\pi z}{a}\right), \\ \varphi_{1,1,2}(x, y, z) &= \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{\pi y}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi z}{a}\right). \end{aligned}$$

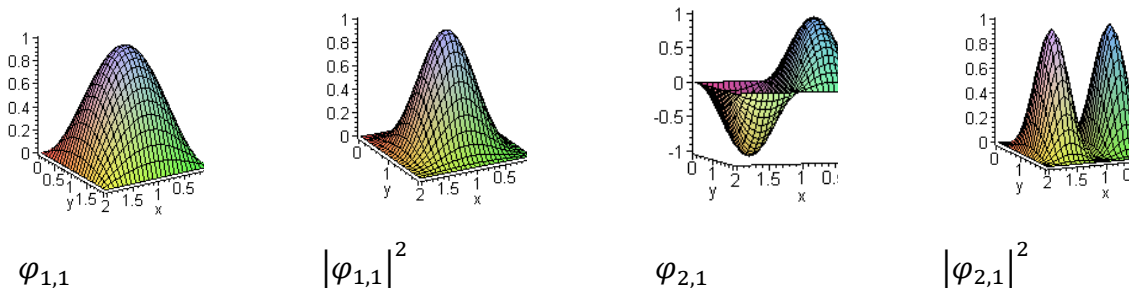
Quando autoestados (autofunções) diferentes apresenta o mesmo autovalor, dizemos que estes *autoestados são degenerados*. O número de autofunções que apresenta a mesma energia é chamado de *degenerescência do nível* ou *grau de degenerescência*. No exemplo acima, o nível de energia considerado é triplamente degenerado. O caso bidimensional é inteiramente análogo ao caso tridimensional. A Figura 4.3 mostra um exemplo ilustrativo para o caso de uma caixa bidimensional quadrada em que os lados da caixa são $a = b = 2$. Neste caso, a solução da Equação de Schrödinger para este sistema pode ser escrita como

$$\varphi_{n_x, n_y}(x, y) = \left(\frac{4}{ab}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

Substituindo os valores de a e b, obtemos a Equação (4.28):

$$\varphi_{n_x, n_y}(x, y) = \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{2}\right), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots \quad (4.28)$$

Os gráficos das funções de estado para os níveis (1,1), (2,1), (2,2) e (3,2), juntamente com as respectivas densidades de probabilidades são mostradas na Figura 3.3.



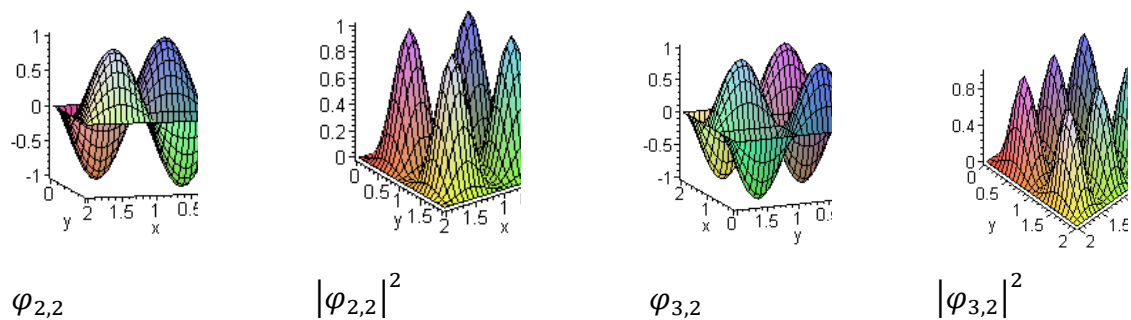


Figura 4.3. Gráficos das funções de estado e da densidade de probabilidade para os 4 primeiros estados dados pela Equação (4.28). Os gráficos foram feitos usando o programa Maple.

4.6 Partícula em uma caixa unidimensional com potencial finito

Agora, suponhamos que a partícula esteja em uma caixa unidimensional com potencial finito nas extremidades e potencial nulo dentro da caixa. Uma interpretação gráfica desta situação pode ser visualizada na Figura 4.4.



Figura 4.4. Caixa unidimensional com potencial finito nas extremidades e potencial nulo no intervalo que vai de 0 a l .

Neste caso, temos três regiões a serem analisadas: regiões I, II e III. As funções de estado para essas regiões serão denotadas por $\varphi_I(x)$, $\varphi_{II}(x)$ e $\varphi_{III}(x)$, respectivamente. As equações de Schrödinger para as regiões I e III podem ser escritas como

$$\text{região I: } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) \varphi_I(x) = E \varphi_I(x),$$

$$\text{região III: } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) \varphi_{III}(x) = E \varphi_{III}(x).$$

Temos duas situações a serem analisadas neste problema: a primeira é quando $E < V_0$ e a segunda situação é quando $E > V_0$. Do ponto de vista clássico, na primeira situação a partícula está confinada na caixa, pois, a mesma não tem energia suficiente para sair. Na segunda situação, como a energia da partícula é maior do que a energia potencial, ela sai da caixa sem nenhuma dificuldade. Vamos, inicialmente, resolver as equações das regiões I e III para o caso em que $E < V_0$. Com essa restrição, as equações das regiões I e III podem ser rearranjadas algebricamente de tal modo que podem ser escritas como segue:

$$\text{região I: } \frac{d^2\varphi_I(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\varphi_I(x) = 0,$$

$$\text{região III: } \frac{d^2\varphi_{III}(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\varphi_{III}(x) = 0.$$

Essas equações diferenciais ordinárias são bastante conhecidas, cuja Equação característica é $r^2 - (V_0 - E)2m/\hbar^2 = 0$. Resolvendo esta Equação para r obtemos as soluções das Equações para as regiões I e III para o caso em que $E < V_0$:

$$\varphi_I(x) = Ce^{+(2m(V_0-E)/\hbar^2)^{1/2}x} + De^{-(2m(V_0-E)/\hbar^2)^{1/2}x},$$

$$\varphi_{III}(x) = Fe^{+(2m(V_0-E)/\hbar^2)^{1/2}x} + Ge^{-(2m(V_0-E)/\hbar^2)^{1/2}x}.$$

Como as funções de onda devem ser finitas, então devemos impor as restrições $D = 0$ e $F = 0$. Sem estas restrições, $\varphi_I(x) \rightarrow \infty$ quando $x \rightarrow -\infty$ e $\varphi_{III}(x) \rightarrow \infty$ quando $x \rightarrow +\infty$. Com essas observações, as funções $\varphi_I(x)$ e $\varphi_{III}(x)$ podem ser reescritas como seguem:

$$\varphi_I(x) = Ce^{+(2m(V_0-E)/\hbar^2)^{1/2}x},$$

$$\varphi_{III}(x) = Ge^{-(2m(V_0-E)/\hbar^2)^{1/2}x}.$$

A solução na região II já foi discutida anteriormente e é dada por

$$\varphi_{II}(x) = A\cos((2mE/\hbar^2)^{1/2}x) + B\sin((2mE/\hbar^2)^{1/2}x).$$

As constantes A , B , C e G podem ser determinadas usando as seguintes condições de contorno:

- 1) $\varphi_I(0) = \varphi_{II}(0)$;
- 2) $\varphi_{II}(l) = \varphi_{III}(l)$;
- 3) $\varphi'_I(0) = \varphi'_{II}(0)$;
- 4) $\varphi'_{II}(l) = \varphi'_{III}(l)$.

As condições 3 e 4 vêm do fato de que a derivada primeira da função de onda deve ser contínua. Observe que a função de onda é oscilante na região II e decai exponencialmente nas regiões I e III.

Como já comentado, classicamente, as regiões I e III são proibidas, pois a partícula não tem energia suficiente para transpor a barreira de energia potencial, no entanto, existe uma probabilidade quântica de encontrarmos a partícula nestas regiões. Este fenômeno é conhecido como tunelamento e ocorre com bastante frequência na química. Como exemplos, podemos citar a emissão de partículas α por núcleos radioativos, a inversão dos átomos de hidrogênio na molécula de amônia, a rotação da molécula de $CH_3 - CH_3$, reações de óxido-redução e reações em que ocorre a transferência de hidrogênio.

Para o caso em que $E > V_0$ a Equação de Schrödinger pode ser escrita como segue:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\varphi(x) = 0.$$

A equação característica para essa Equação é $r^2 + 2m(E - V_0)/\hbar^2 = 0$, cujas raízes são $r = \pm i(2m(E - V_0)/\hbar^2)^{1/2}$. Como $E > V_0$, então as soluções nas regiões I e III são:

$$\begin{aligned}\varphi_I(x) &= Ce^{+i(2m(E-V_0)/\hbar^2)^{1/2}x} + De^{-i(2m(E-V_0)/\hbar^2)^{1/2}x}, \\ \varphi_{III}(x) &= Fe^{+i(2m(E-V_0)/\hbar^2)^{1/2}x} + Ge^{-i(2m(E-V_0)/\hbar^2)^{1/2}x}.\end{aligned}$$

Neste caso, não existe nenhuma razão para que as constantes D e F sejam nulas. A solução é oscilante e a partícula pode assumir qualquer valor de energia, ou seja, a energia não é mais quantizada.

Exercício. Considere uma partícula em um poço de potencial unidimensional em que em $x = 0$ o potencial seja infinito e em $x = L$ o potencial seja finito, digamos V_0 , como mostrado na Figura 4.5. Resolva a Equação de Schrödinger para este sistema.

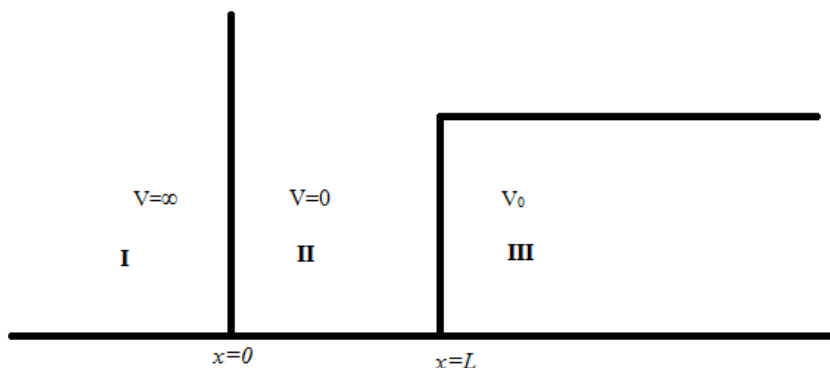


Figura 4.5. Poço de potencial em que o potencial na região I é infinito ($V = \infty$), na região II o potencial é nulo ($V = 0$) e na região III o potencial é finito (V_0).

4.7 Oscilador harmônico clássico

No oscilador harmônico, uma partícula oscila harmonicamente (movimento senoidal) em torno de uma posição de equilíbrio, digamos x_0 . O modelo do oscilador harmônico apresenta muitas aplicações práticas, como, por exemplo, descrever as vibrações moleculares classicamente, fornecendo uma introdução a vários conceitos importantes na química.

A Figura 4.6 mostra um corpo preso em uma mola de massa desprezível que se desliza em uma plataforma sem atrito. A força da mola faz com que haja um movimento de oscilação.

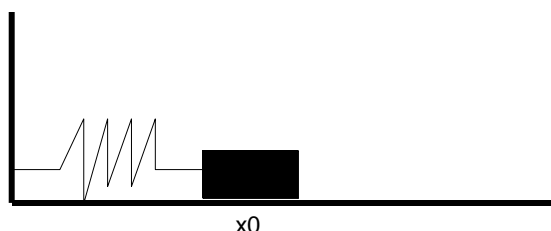


Figura 4.6. Oscilação de um corpo de massa m preso a uma mola de massa desprezível em torno de x_0 . Nesse modelo não há atrito entre o corpo e a superfície.

Na posição x_0 , o corpo está em equilíbrio e a força da mola sobre o corpo é zero. A equação diferencial que descreve o movimento de oscilação mostrado na Figura 4.6 pode ser obtida usando as *leis de Newton* e *Hook* combinadas. A lei de Hook afirma que a força exercida pela mola é diretamente proporcional a distensão e tem sentido oposto ao sentido do movimento do corpo. Esta lei fornece bons resultados desde que não haja deformação da mola. Matematicamente, o módulo da força exercida pela mola é dado por

$$F_m = -kx,$$

onde k é uma constante que depende do tipo de material do qual a mola é feita. O sinal negativo é introduzido nesta Equação para indicar que o sentido da força se opõe ao sentido do movimento. A força F_m produz uma aceleração no corpo preso na extremidade da mola de tal modo que devemos ter $F_m = ma$. Usando esta informação na Equação de Hook, obtemos a equação diferencial do movimento oscilatório clássico:

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0. \quad (4.29)$$

A Equação (4.29) é uma equação diferencial homogênea linear de coeficientes constantes e de segunda ordem. A solução geral desta equação é

$$x(t) = c_1 e^{i(k/m)^{1/2}t} + c_2 e^{-i(k/m)^{1/2}t}.$$

Usando a relação de *Euler*, podemos expressar essa solução em termos de *seno* e *coseno*:

$$x(t) = C_1 \cos[(k/m)^{1/2}t] + C_2 \text{sen}[(k/m)^{1/2}t], \quad (4.30)$$

onde $C_1 = c_1 + c_2$ e $C_2 = ic_1 - ic_2$. Usando a relação trigonométrica $\text{sen}(x + y) = \text{sen}x\text{cos}y + \text{cos}x\text{sen}y$, podemos reescrever (4.30) como

$$x(t) = A \text{sen}[(k/m)^{1/2}t + \theta]. \quad (4.31)$$

Expandido (4.31) e comparando com (4.30), vemos que $C_1 = A \text{cos}\theta$ e $C_2 = A \text{sen}\theta$, onde θ representa a fase do movimento. A constante A em (4.31) representa a *amplitude do movimento*, ou seja, a distância do corpo a posição de equilíbrio x_0 . Notamos ainda, em (4.31), que $x[t + 2\pi/(k/m)^{1/2}] = x(t)$. Isto mostra que a quantidade $2\pi/(k/m)^{1/2}$ é o período T de (4.31), ou seja,

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{k/m}} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}.$$

Definimos a frequência ν como sendo o número de oscilações por unidade de tempo. Como o período T é o tempo necessário para que ocorra uma oscilação completa, então período e frequência são grandezas inversamente proporcionais, isto é,

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (4.32)$$

4.8 Oscilador harmônico quântico

Na secção anterior, resolvemos o problema do oscilador harmônico clássico não amortecido. Para sistemas grandes, isto é, sistemas para os quais o ato de realizar uma medida não altera o estado quântico do sistema, o modelo clássico fornece resultados satisfatórios. No entanto, para as oscilações dos átomos nos sólidos e moléculas o efeito quântico é importante e devemos resolver a Equação de Schrödinger para estes osciladores.

Para escrevermos a Equação de Schrödinger para o oscilador harmônico quântico unidimensional, escrevemos, primeiro, a expressão da energia clássica do oscilador:

$$E_{tot} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2. \quad (4.33)$$

O primeiro termo do segundo membro representa a energia cinética e o segundo a energia potencial da partícula. O que estamos procurando é a Equação Schrödinger independente do tempo, pois a energia potencial desse sistema é independente do tempo e, portanto, podemos fazer a separação das variáveis na Equação de Schrödinger dependente do tempo. Substituindo as quantidades clássicas da Equação (4.33) pelos respectivos operadores quânticos e multiplicando ambos os lados pela função de onda $\varphi(x)$, obtemos a equação de *Schrödinger* para o respectivo oscilador quântico:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) \varphi(x) = E\varphi(x), \quad (4.34)$$

onde E representa a energia do oscilador harmônico quântico unidimensional. Esta é a Equação de Schrödinger procurada e é, também, um importante modelo para o entendimento de muitos fenômenos químicos. Manipulando algebricamente (4.34), obtemos uma equação diferencial homogênea em que o coeficiente de $\varphi(x)$ não é constante:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mk}{\hbar^2} x^2\right) \varphi(x) = 0.$$

Esta Equação pode ser simplificada se fizermos $2mE/\hbar^2 = \alpha$ e $mk/\hbar^2 = \beta^2$:

$$\varphi''(x) + (\alpha - \beta^2 x^2) \varphi(x) = 0. \quad (4.35)$$

O quadrado em β tem por objetivo simplificar os cálculos que se seguirão. A Equação (4.35) é bem conhecida dos matemáticos e envolve os *polinômios de Hermite*. No entanto, para melhorar nossa habilidade na solução deste tipo de equação, vamos resolvê-la analiticamente. Para grandes valores do módulo de x , o coeficiente de $\varphi(x)$ pode ser aproximado para $-\beta^2 x^2$. A Equação (4.35) pode, então, ser escrita como

$$\varphi''(x) - \beta^2 x^2 \varphi(x) = 0. \quad (4.36)$$

A solução de (4.36) é do tipo $\varphi(x) = e^{ax^2}$, onde a é uma constante a ser determinada. Derivando $\varphi(x)$ duas vezes em relação à variável x , temos

$$\varphi''(x) = (2a + 4a^2 x^2) e^{ax^2} \approx 4a^2 x^2 e^{ax^2}. \quad (4.37)$$

Em (4.37) usamos o fato de que para grandes valores de $|x|$, devemos ter $2a \ll 4a^2 x^2$. Substituindo $\varphi''(x)$ e $\varphi(x)$ em (4.36) e fatorando e^{ax^2} , obtemos

$$(4a^2 - \beta^2) x^2 e^{ax^2} = 0.$$

Como $x^2 \neq 0$, pois estamos analisando o caso em que $|x|$ é grande, então devemos ter $4a^2 - \beta^2 = 0$, o que nos permite obter o valor de a em termos de β :

$$a = \pm \frac{\beta}{2}.$$

Como os valores de a , podemos escrever a solução geral de (4.36):

$$\varphi(x) = c_1 e^{\frac{\beta}{2}x^2} + c_2 e^{-\frac{\beta}{2}x^2}. \quad (4.38)$$

A solução (4.38) não é aceitável, pois quando $x \rightarrow \pm\infty$, $\varphi(x) \rightarrow +\infty$. Isso contradiz a afirmação de que as soluções da Equação de Schrödinger devem ser finitas. Resolvemos este problema exigindo que $c_1 = 0$. A solução assintótica de (4.36) é, portanto,

$$g(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2}. \quad (4.39)$$

A constante c_2 em (4.39) não precisa ser escrita. Para valores pequenos de x , vamos procurar uma solução do tipo

$$\varphi(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p(x), \quad (4.40)$$

onde $p(x)$ é um polinômio. Derivando (4.40) duas vezes e substituindo em (4.35), obtemos

$$\begin{aligned} -\beta e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p + \beta^2 x^2 e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p - \beta x e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p' - \beta x e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p' + e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p'' + (\alpha - \beta^2 x^2) e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p = 0, \\ e^{-\frac{\beta}{2}x^2} [-\beta p + \beta^2 x^2 p - \beta x p' - \beta x p' + p'' + (\alpha - \beta^2 x^2) p] = 0. \end{aligned}$$

A igualdade só se mantém se

$$-\beta p + \beta^2 x^2 p - \beta x p' - \beta x p' + p'' + (\alpha - \beta^2 x^2) p = 0.$$

Agrupando os termos semelhantes e fatorando p , temos que

$$p'' - 2\beta x p' + (\alpha - \beta) p = 0. \quad (4.41)$$

A Equação (4.41) é bastante conhecida dos matemáticos e é chamada de **Equação de Hermite**, cuja a solução são os *polinômios de Hermite*. A Equação de Hermite é resolvida usando série de potências. Neste procedimento, supomos que a solução de (4.41) possa ser escrita como uma série de potências, isto é,

$$p(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n. \quad (4.42)$$

As derivadas primeira e segunda de (4.42) são, respectivamente,

$$\begin{aligned} p'(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} n c_n x^{n-1}, \\ p''(x) &= \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) c_n x^{n-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1) c_{j+2} x^j. \end{aligned}$$

Em $p''(x)$ fizemos $n - 2 = j$ para obter $p''(x) = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1)c_{j+2}x^j$. Contudo, j e n são variáveis *dammy*. Então, podemos retornar a variável original n , isto é,

$$p''(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)c_{n+2}x^n.$$

Substituindo $p(x)$, $p'(x)$ e $p''(x)$ em (4.41), vemos que

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)c_{n+2}x^n - 2\beta x \sum_{n=0}^{\infty} nc_nx^{n-1} + (\alpha - \beta) \sum_{n=0}^{\infty} c_nx^n = 0, \\ \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)c_{n+2}x^n - 2\beta \sum_{n=0}^{\infty} nc_nx^n + (\alpha - \beta) \sum_{n=0}^{\infty} c_nx^n = 0. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Colocando todos os termos de (4.43) sob um único sinal de somatório e fatorando x^n , obtemos

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)c_{n+2} - 2\beta nc_n + (\alpha - \beta)c_n] x^n = 0.$$

Este polinômio só será identicamente nulo se todos os seus coeficientes forem nulos. Portanto, devemos ter $(n+2)(n+1)c_{n+2} - 2\beta nc_n + (\alpha - \beta)c_n = 0$. Resolvendo esta Equação para c_{n+2} , obtemos

$$\begin{aligned} c_{n+2} &= \frac{2\beta nc_n - (\alpha - \beta)c_n}{(n+2)(n+1)} = \frac{2\beta n - \alpha + \beta}{(n+2)(n+1)} c_n \\ &= \frac{(2n+1)\beta - \alpha}{(n+2)(n+1)} c_n \end{aligned} \quad (4.44)$$

onde fizemos $\alpha = 2mE/\hbar^2$ e $\beta = \sqrt{mk/\hbar^2}$.

$$c_{n+2} = \frac{(2n+1)\beta - \alpha}{(n+2)(n+1)} c_n. \quad (4.45)$$

Essa fórmula de recorrência leva a duas soluções linearmente independentes, isto é, se fizemos $c_n = c_0$, obteremos a solução par:

$$\varphi_{par}(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} c_n x^n = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l}. \quad (4.46)$$

Se fizermos $c_n = c_1$, obteremos a solução ímpar:

$$\varphi_{impar}(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} p(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} c_n x^n = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1}. \quad (4.47)$$

A solução geral é obtida fazendo a combinação linear da solução par com a ímpar:

$$\varphi(x) = A\varphi_{par}(x) + B\varphi_{impar}(x) = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \left(A \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l}x^{2l} + B \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1}x^{2l+1} \right). \quad (4.48)$$

A e B são constantes a serem determinadas.

As soluções (4.47) e (4.46) não são convergentes, isto é, são infinitas. Portanto, não são soluções aceitáveis. Para que essas séries sejam finitas, devemos impor a restrição de que para valores de n maiores do que certo valor ν , todos os coeficientes c_n 's serão nulos, isto é, $c_{\nu+1} = c_{\nu+2} = c_{\nu+3} = \dots = 0$. Isto significa que em (4.45), para $n \geq \nu$, devemos fazer $(2\nu + 1)\beta - \alpha = 0$. Resolvendo esta Equação para E , lembre-se que $\alpha = 2mE/\hbar^2$, obtemos:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\beta \hbar^2}{m}. \quad (4.49)$$

A frequência ν é dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Resolvendo essa Equação para k , vemos que $k = \nu^2(2\pi)^2m$. Usando o valor de k em β^2 , temos:

$$\beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2} = \frac{\nu^2(2\pi)^2m^2}{\hbar^2} = \left(\frac{\nu 2\pi m}{\hbar} \right)^2,$$

$$\beta = \frac{\nu 2\pi m}{\hbar} = \frac{\omega m}{\hbar},$$

onde $\omega = 2\pi\nu$ representa a frequência angular da oscilação. Substituindo β em (4.49), obtemos

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \omega \hbar = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \nu h, \quad (4.50)$$

onde $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$. Observe que os níveis de energia em (4.50) são igualmente espaçados.

Usando $\alpha = (2\nu + 1)\beta$ em (4.45), obtemos a fórmula de recorrência em função de ν :

$$c_{n+2} = \frac{(2n + 1)\beta - (2\nu + 1)\beta}{(n + 2)(n + 1)} c_n = \frac{2(n - \nu)\beta}{(n + 2)(n + 1)} c_n \quad (4.51)$$

Com a restrição dos coeficientes da série, a função de onda para o oscilador harmônico pode ser escrita resumidamente como

$$\varphi_\nu(x) = \begin{cases} e^{-\frac{\beta}{2}x^2} (c_0 + c_2x^2 + \dots + c_\nu x^\nu) & \text{para } \nu \text{ par,} \\ e^{-\frac{\beta}{2}x^2} (c_1x + c_3x^3 + \dots + c_\nu x^\nu) & \text{para } \nu \text{ impar.} \end{cases} \quad (4.52)$$

Os coeficientes de (4.52) são obtidos pela fórmula de recorrência

$$c_{n+2} = \frac{2\beta(n-v)}{(n+2)(n+1)} c_n$$

e pela condição de normalização. Por exemplo, a função de onda do oscilador harmônico quântico para o estado fundamental, isto é, para $v = 0$, é

$$\varphi_0(x) = c_0 e^{-\frac{\beta}{2}x^2}.$$

Usando a condição de normalização podemos determinar a constante c_0 .

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(c_0 e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \right)^* c_0 e^{-\frac{\beta}{2}x^2} dx = 2|c_0|^2 \int_0^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = 2|c_0|^2 \frac{\pi^{1/2}}{2\beta^{1/2}},$$

$$|c_0| = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/4}.$$

Usando o valor da constante c_0 , podemos escrever a função de onda do estado fundamental como segue:

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\beta}{2}x^2}. \quad (4.53)$$

Esta função é simétrica em relação à ordenada y e tem valor máximo em $x = 0$. A função de onda do primeiro estado excitado, isto é, $v = 1$, é

$$\varphi_1(x) = c_1 x e^{-\frac{\beta}{2}x^2}.$$

Usando a condição de normalização encontramos a constante c_1 , isto é, $c_1 = (4\beta^3/\pi)^{1/4}$. Substituindo c_1 em $\varphi_1(x)$, obtemos a função de onda para o primeiro estado excitado do oscilador harmônico quântico:

$$\varphi_1(x) = (4\beta^3/\pi)^{1/4} x e^{-\frac{\beta}{2}x^2}. \quad (4.54)$$

Observe que (4.54) é uma função ímpar e, conseqüentemente, simétrica em relação a origem. *Pauling & Wilson* derivaram uma fórmula geral para as soluções $\varphi_v(x)$ normalizadas do oscilador harmônico quântico:

$$\varphi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\beta x^2}{2}} \left[(-1)^v e^{z^2} \frac{d^2 e^{-z^2}}{dz^v} \right],$$

onde $z = \beta^{1/2}x$. O polinômio

$$H_v(z) = (-1)^v e^{z^2} \frac{d^2 e^{-z^2}}{dz^v}$$

é bem conhecido dos matemáticos e é chamada de *Polinômio de Hermite*. A relação

$$zH_v(z) = vH_{v-1}(z) + \frac{1}{2}H_{v+1}(z)$$

do Polinômio de Hermite é bastante útil em muitas situações práticas.

4.9 Energia de vibração do ponto zero

A principal diferença entre o oscilador quântico e o clássico é que quando $v = 0$, na Equação (4.50), o oscilador quântico ainda apresenta energia de oscilação, isto é,

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu.$$

Isto significa que não é permitido ao oscilador parar a oscilação, ou seja, ficar completamente em repouso. Esta energia é chamada de **energia do Ponto Zero de Vibração** (do inglês, *Zero Point Vibration Energy* - ZPVE). A ZPVE é uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg, isto é, se fosse possível parar o oscilador, conheceríamos com precisão as posições e as velocidades dos do oscilador. O oscilador harmônico quântico apresenta consequências que vai além das moléculas diatômicas simples. O oscilador harmônico forma uma base para o entendimento dos complexos modos vibracionais para grandes moléculas, movimentos atômicos nas redes cristalinas, teoria da capacidade calorífica etc. Nos sistemas reais, o espaçamento igualitário entre os níveis de energia é válidos apenas para os níveis de energia mais baixos onde o potencial harmônico é uma boa aproximação.

5 MOMENTO ANGULAR QUÂNTICO

5.1 Momento angular quântico

Muitos fenômenos estudados pela química são entendidos a partir das consequências do estudo do momento angular quântico. Entre estas consequências está a Espectroscopia Molecular Rotacional (EMR), cuja origem está no momento angular das moléculas. O estudo da EMR nos fornece importantes informações sobre as características fundamentais das moléculas como geometria e comprimento de ligações. Outra consequência do estudo do momento angular é a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) que são fenômenos baseados na existência dos spins nucleares e eletrônicos. Essas ressonâncias nos fornecem importantes informações sobre as estruturas e configurações das moléculas. As formas dos orbitais atômicos são também definidas pelo momento angular orbital dos elétrons nos átomos. Essas formas são importantes na definição da orientação espacial dos orbitais atômicos, os quais definem as ligações químicas e estereoquímica das moléculas. No caso em que o momento angular for conservado, podemos usá-lo também para classificar os níveis de energia do sistema.

A Figura 5.1 mostra uma partícula p girando em um círculo de raio r e centro c com velocidade v . Como a velocidade da partícula tem uma componente perpendicular ao raio r , então podemos definir para esta partícula uma quantidade L , chamada de *momento angular*.

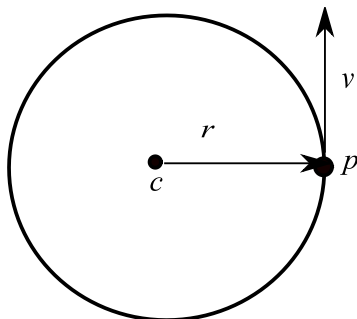


Figura 5.1. Gráfico mostrando uma partícula p girando em um círculo de raio r e centro c .

Classicamente, o momento angular \mathbf{L} é definido como sendo o *produto vetorial* do raio \mathbf{r} pelo momento linear \mathbf{p} da partícula, ou seja,

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}.$$

Esta definição mostra que o momento angular é um vetor perpendicular aos vetores \mathbf{r} e \mathbf{p} , cujo sentido é dado pela regra da mão direita. Observa-se que apenas a componente do momento perpendicular ao vetor \mathbf{r} contribui para o momento angular. O módulo do vetor momento angular é dado por

$$L = |\mathbf{L}| = |\mathbf{r}||\mathbf{p}|\text{sen}\alpha,$$

onde α é o ângulo formado entre os vetores \mathbf{r} e \mathbf{p} . As componentes do momento angular clássico são definidas por

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y, \\ L_y &= zp_x - xp_z, \\ L_z &= xp_y - yp_x. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Essas componentes podem ser facilmente memorizadas usando a permutação cíclica. Outra maneira prática de memorizar as componentes (5.1) é construir uma matriz em que na primeira linha colocamos os vetores unitários \mathbf{i}, \mathbf{j} e \mathbf{k} ; na segunda linha colocamos as variáveis x, y e z e na terceira linha colocamos as componentes p_x, p_y e p_z do vetor momento linear e, em seguida, calcula-se o determinante desta matriz, ou seja,

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x).$$

Os correspondentes operadores quânticos das componentes do momento angular são obtidos substituindo as quantidades clássicas em (5.1) pelos respectivos operadores quânticos (regras de quantização), isto é,

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).\end{aligned}\tag{5.2}$$

As equações (5.2) são os operadores quânticos para as componentes do momento angular.

5.2 Comutadores

Para resolvermos a Equação de Schrödinger para o momento angular, precisaremos do conceito de *comutatividade de operadores*. Em geral, os operadores são grandezas matemáticas que não se comutam. Isto significa que, em geral, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. A comutação entre dois operadores é definida por

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.\tag{5.3}$$

Se os operadores \hat{A} e \hat{B} comutarem, então $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ e, por definição, temos que

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$

Também podemos definir o anticomutador como

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}.\tag{5.4}$$

Para descobrirmos se dois operadores comutam ou não, devemos aplicar o comutador em uma função genérica. Por exemplo, para verificarmos se os operadores \hat{x} e d/dx comutam ou não, fazemos

$$\begin{aligned}\left[\hat{x}, \frac{\widehat{d}}{dx} \right] f(x) &= \left(\hat{x} \frac{\widehat{d}}{dx} - \frac{\widehat{d}}{dx} \hat{x} \right) f(x) = \hat{x} \left[\frac{\widehat{d}}{dx} f(x) \right] - \frac{\widehat{d}}{dx} [\hat{x} f(x)] = x f'(x) - f(x) - x f'(x) \\ &= -f(x).\end{aligned}$$

Portanto, temos que

$$\left[\hat{x}, \frac{\widehat{d}}{dx} \right] = -1.$$

Logo, os operadores \hat{x} e d/dx não comutam. Isto significa que não podemos ter um conjunto completo de autofunções que sejam autofunções dos dois operadores ao mesmo tempo.

Sejam \hat{A} , \hat{B} e \hat{C} operadores e k um escalar. Então as seguintes propriedades sobre os comutadores são validas:

- 1) $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}];$
- 2) $[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0, \quad n = 1, 2, 3, \dots;$
- 3) $[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}];$
- 4) $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}];$
- 5) $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}];$
- 6) $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}];$
- 7) $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}];$
- 8) $e^{k\hat{A}}\hat{B}e^{-k\hat{A}} = \hat{B} + k[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{k^2}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{k^3}{3!}[\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \dots$

Todas essas propriedades são facilmente demonstráveis usando a definição (5.3). Na terceira propriedade, k representa um escalar.

Os operadores de ocorrência comum na mecânica quântica são lineares. Um operador \hat{A} é linear, se obedecer às regras de linearidade, ou seja,

- 1) $\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x),$
- 2) $\hat{A}[kf(x)] = k\hat{A}f(x),$

onde k é um escalar e f e g são funções.

Se dois operadores comutarem, então eles terão em comum *um conjunto completo de autofunções*, ou seja, em um único experimento, podemos medir os observáveis relativos aos dois operadores. Os observáveis, variáveis dinâmicas ou funções de variáveis dinâmicas, são representados, na mecânica quântica, por operadores. Obviamente, se dois operadores não comutam, eles não possuem um conjunto completo de autofunções em comum e, conseqüentemente, não podemos medir, no mesmo experimento, os observáveis relativos aos dois operadores; precisaremos fazer um experimento para cada observável. Mas, isso não impede que eles tenham uma ou mais autofunção em comum.

Exercícios

1. *Mostre que quando dois operadores comutam entre si, então eles têm em comum um conjunto de autofunções. Adicionalmente, quando eles têm um conjunto de autofunções em comum, então eles comutam.*
2. *Mostre que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$.*
3. *Mostre que $[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}$.*
4. *Mostre que $[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x$.*

Como $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, não podemos ao mesmo tempo medir os valores dos operadores \hat{x} e \hat{p}_x com qualquer grau de precisão. Classicamente, podemos medir com qualquer grau de precisão. Como

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar,$$

então, podemos afirmar que o limite clássico é obtido quando $\hbar \rightarrow 0$.

5.3 5.4. Operadores adjunto ou hermitiano conjugado

Definimos **operador hermitiano conjugado ou adjunto** como sendo um operador que satisfaça a propriedade

$$\langle \hat{\mathcal{O}}^\dagger \phi | \varphi \rangle = \langle \phi | \hat{\mathcal{O}} \varphi \rangle, \quad \forall \phi, \varphi \in V, \quad (5.5)$$

onde o operador $\hat{\mathcal{O}}^\dagger$ é o transposto conjugado de $\hat{\mathcal{O}}$ ou adjunto de $\hat{\mathcal{O}}$. Abaixo, listamos algumas propriedades do operador hermitiano conjugado:

- i) $\langle \varphi | \hat{\mathcal{O}}^\dagger \phi \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}} \varphi | \phi \rangle$, onde tomamos o complexo conjugado;
- ii) $\langle (\hat{\mathcal{O}}^\dagger)^\dagger \phi | \varphi \rangle = \langle \phi | \hat{\mathcal{O}}^\dagger \varphi \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}} \phi | \varphi \rangle \Rightarrow (\hat{\mathcal{O}}^\dagger)^\dagger = \hat{\mathcal{O}}$;
- iii) $(\alpha \mathcal{O})^\dagger = \alpha^* \hat{\mathcal{O}}^\dagger$;
- iv) $(\hat{\mathcal{O}}_1 + \hat{\mathcal{O}}_2)^\dagger = \hat{\mathcal{O}}_1^\dagger + \hat{\mathcal{O}}_2^\dagger$;
- v) $\langle \phi | \hat{\mathcal{O}}_1 \hat{\mathcal{O}}_2 \varphi \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}}_1^\dagger \phi | \hat{\mathcal{O}}_2 \varphi \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}}_2^\dagger \hat{\mathcal{O}}_1^\dagger \phi | \varphi \rangle$;
- vi) $(\hat{\mathcal{O}}_1 \hat{\mathcal{O}}_2)^\dagger = \hat{\mathcal{O}}_2^\dagger \hat{\mathcal{O}}_1^\dagger$.

Usando a propriedade ii) provamos facilmente a propriedade i):

$$\langle \varphi | \hat{\mathcal{O}}^\dagger \phi \rangle = \langle (\hat{\mathcal{O}}^\dagger)^\dagger \varphi | \phi \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}} \varphi | \phi \rangle.$$

A prova da propriedade vi) pode ser feita como segue:

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{O}_1 \hat{O}_2)^\dagger \phi | \phi \rangle &= \langle \hat{B}^\dagger \phi | \phi \rangle, \quad \text{onde fizemos } \hat{B} = \hat{O}_1 \hat{O}_2 \\
&= \langle \phi | \hat{B} \phi \rangle = \langle \phi | \hat{O}_1 (\hat{O}_2 \phi) \rangle \\
&= \langle \hat{O}_1^\dagger \phi | \hat{O}_2 \phi \rangle \\
&= \langle \hat{O}_2^\dagger \hat{O}_1^\dagger \phi | \phi \rangle.
\end{aligned}$$

Portanto, concluímos que $(\hat{O}_1 \hat{O}_2)^\dagger \equiv \hat{O}_2^\dagger \hat{O}_1^\dagger$.

Exemplo 1. Encontre o hermitiano conjugado ou adjunto do operador constante $a + bi$.

Seja $\hat{O} = a + bi, \forall a, b \in \mathbb{R}$. Pela definição, temos que

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O} \phi | \phi \rangle &= \langle \phi | \hat{O}^\dagger \phi \rangle, \quad \forall \phi, \phi \in V, \\
\langle (a + bi) \phi | \phi \rangle &= \langle \phi | (a - bi) \phi \rangle = (a - bi) \langle \phi | \phi \rangle
\end{aligned}$$

A última igualdade vem da linearidade do produto interno na segunda componente. Portanto, o conjugado hermitiano do operador $a + bi$ é $a - bi$.

Exemplo 2. Encontre o conjugado hermitiano do operador $\partial/\partial x$.

Usando a definição de operador adjunto, temos

$$\left\langle \phi \left| \frac{\partial \phi}{\partial x} \right. \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} dx = [\phi^*(x) \phi(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \phi^*(x)}{\partial x} \phi(x) dx = \left\langle -\frac{\partial \phi}{\partial x} \left| \phi \right. \right\rangle.$$

Na obtenção da segunda desigualdade, usamos integração por parte. O termo $[\phi^*(x) \phi(x)]_{-\infty}^{\infty}$ é nulo, pois as funções de onda $\phi(x)$ e $\phi(x)$ são nulas no infinito. Portanto, o conjugado hermitiano de $\partial/\partial x$ é $-\partial/\partial x$.

Exemplo 3. Mostre que o conjugado hermitiano do operador

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

é

$$\hat{O}^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Devemos mostrar que $\langle \hat{O}^\dagger \phi | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{O} \phi \rangle, \forall \phi, \phi \in V$ que é definição de operador hermitiano conjugado. Então, sejam $|\phi\rangle$ e $|\varphi\rangle$ dois vetores quaisquer, ou seja,

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad |\varphi\rangle = \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}.$$

Temos que provar que os dois lados de $\langle \hat{O}^\dagger \phi | \varphi \rangle = \langle \phi | \hat{O} \varphi \rangle$ são iguais. Começando pelo lado esquerdo, temos

$$\begin{aligned}\hat{O}^\dagger \phi &= \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a - bi \\ b \end{pmatrix} \\ \langle \hat{O}^\dagger \phi | \varphi \rangle &= (a + bi \quad b) \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = ac + cbi + bd\end{aligned}\quad (5.6)$$

Agora, trabalhando o lado direito de $\langle \hat{O}^\dagger \phi | \varphi \rangle = \langle \phi | \hat{O} \varphi \rangle$, temos

$$\begin{aligned}\hat{O} \varphi &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ d + ci \end{pmatrix} \\ \langle \phi | \hat{O} \varphi \rangle &= (a \quad b) \begin{pmatrix} c \\ d + ci \end{pmatrix} = ac + bd + bci\end{aligned}\quad (5.7)$$

Comparando (5.6) com (5.7), vemos que a igualdade $\langle \hat{O}^\dagger \phi | \varphi \rangle = \langle \phi | \hat{O} \varphi \rangle$ se mantém. Portanto, o complexo conjugado de

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

é

$$\begin{pmatrix} 1 & -i \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

5.4 5.5. Teorema da compatibilidade

“Se dois os operadores \hat{A} e \hat{B} têm em comum um conjunto completo de autofunções, então eles comutam. E vice-versa”.

Quando dois operadores comutam, dizemos que eles são **compatíveis**. Isto significa que os observáveis relativos aos operadores podem ser medidos independentemente um do outro em qualquer ordem, ou seja, em um único experimento podemos medir os observáveis dos dois operadores.

Prova. Nesta demonstração, vamos usar o fato de que os operadores da mecânica quântica são lineares. Sejam dois operadores \hat{A} e \hat{B} que têm em comum um conjunto completo de autofunções $\{|\varphi_n\rangle\}$ com os respectivos autovalores α_n e β_n . Logo, podemos escrever

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B}|\varphi_n\rangle &= \hat{A}(\hat{B}|\varphi_n\rangle) = \hat{A}(\beta_n|\varphi_n\rangle) = \beta_n(\hat{A}|\varphi_n\rangle) = \beta_n\alpha_n|\varphi_n\rangle \\ \hat{B}\hat{A}|\varphi_n\rangle &= \hat{B}(\hat{A}|\varphi_n\rangle) = \hat{B}(\alpha_n|\varphi_n\rangle) = \alpha_n(\hat{B}|\varphi_n\rangle) = \alpha_n\beta_n|\varphi_n\rangle.\end{aligned}$$

Subtraindo estas duas equações, obtemos

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\varphi_n\rangle = (\beta_n\alpha_n - \alpha_n\beta_n)|\varphi_n\rangle = 0$$

Como o conjunto $\{|\varphi_n\rangle\}$ é completo, então podemos expandir o autovetor $|\Psi\rangle$ em termos das funções de base $\{|\varphi_n\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle.$$

Logo,

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\Psi\rangle = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \sum_n c_n |\varphi_n\rangle = \sum_n c_n (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\varphi_n\rangle = 0 \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0.$$

Consequentemente, podemos concluir que se dois operadores \hat{A} e \hat{B} possuem em comum um conjunto completo de autofunções, então eles comutam, ou seja, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Agora, suponha que $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Seja $\{|\varphi_n\rangle\}$ um conjunto de autofunções do operador \hat{A} com autovalores $\{\alpha_n\}$ não degenerados. Como $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, então podemos escrever

$$\hat{A}\hat{B}|\varphi_n\rangle = \hat{B}(\hat{A}|\varphi_n\rangle) = \hat{B}(\alpha_n|\varphi_n\rangle) = \alpha_n(\hat{B}|\varphi_n\rangle).$$

Concluimos, portanto, que o autovetor $\hat{B}|\varphi_n\rangle$ é autovetor do operador \hat{A} associado ao autovalor α_n . Isto significa que o autovalor de $\hat{B}|\varphi_n\rangle$ é no máximo uma constante multiplicativa, digamos, β_n . Portanto, podemos concluir que

$$\hat{B}|\varphi_n\rangle = \beta_n|\varphi_n\rangle, \quad (5.8)$$

ou seja, as autofunções $\{|\varphi_n\rangle\}$ são também autofunções do operador \hat{B} . Se as autofunções $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_m\rangle\}$ forem m degeneradas, então a combinação linear destas autofunções degeneradas, $|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \dots + c_m|\varphi_m\rangle$, é também uma autofunção do operador \hat{A} com o mesmo autovalor α_n , ou seja,

$$\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}(c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \dots + c_m|\varphi_m\rangle) = \alpha_n(c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \dots + c_m|\varphi_m\rangle) = \alpha_n|\psi\rangle.$$

De acordo com o resultado (5.8), $|\psi\rangle$ é, também, autofunção do operador \hat{B} com autovalor β_n , ou seja,

$$\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}(c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \dots + c_m|\varphi_m\rangle) = \beta_n(c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \dots + c_m|\varphi_m\rangle) = \beta_n|\psi\rangle.$$

Operadores que comutam são chamados de **CSCO** (*Complete Set of Commutating Observables*).

5.5 5.6. Princípio da incerteza de Heisenberg

A média da dispersão dos valores de uma medida entorno da sua média $\langle A \rangle$ é chamada de variância, que em estatística costuma-se usar o símbolo σ_A^2 para representá-la e na química quântica usamos o símbolo $(\Delta A)^2$:

$$(\Delta A)^2 = \sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \int \psi^* (A - \langle A \rangle)^2 \psi d\tau.$$

O *desvio padrão* é obtido tomando-se a raiz quadrada da variância:

$$\sigma_A = (\Delta A) = \sqrt{\sigma_A^2} = \sqrt{(\Delta A)^2}.$$

O desvio padrão é a medida de dispersão mais comumente usada e faremos uso do desvio padrão como *medida da incerteza* de uma propriedade A . O princípio generalizado da incerteza de Heisenberg afirma que o produto dos desvios padrão de duas propriedades de um sistema quântico com função de estado ψ é dado por

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau \right|, \quad (5.9)$$

onde $[\hat{A}, \hat{B}]$ representa o comutador dos observáveis \hat{A} e \hat{B} . A demonstração do princípio (5.9) para dois operadores hermitiano \hat{A} e \hat{B} é simples, mas exige certa abstração. Inicialmente, vamos definir duas funções, digamos f e g , de tal que

$$f \equiv (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi \quad e \quad g \equiv i(\hat{B} - \langle B \rangle) \psi.$$

Usando estas definições, obtemos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} \langle f|f \rangle &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle A \rangle) | (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^2 - \hat{A} \langle A \rangle - \langle A \rangle \hat{A} + \langle A \rangle^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} \langle A \rangle | \psi \rangle - \langle \psi | \langle A \rangle \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \langle A \rangle^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \int [(\hat{A} - \langle A \rangle)]^* () d\tau \\ &= \int \psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle) (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi d\tau = \int \psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \psi d\tau = (\Delta A)^2, \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \langle g|g \rangle &= \int [i(\hat{B} - \langle B \rangle) \psi]^* i(\hat{B} - \langle B \rangle) \psi d\tau = \int \psi^* (\hat{B} - \langle B \rangle) (\hat{B} - \langle B \rangle) \psi d\tau \\ &= \int \psi^* (\hat{B} - \langle B \rangle)^2 \psi d\tau = (\Delta B)^2. \end{aligned}$$

Agora, vamos definir a integral I tal que $I \equiv \langle f + sg | f + sg \rangle$, onde s é um parâmetro real arbitrário. O integrando $|f + sg|^2$ de I é não negativo em todos os pontos e, portanto, deve ser sempre positivo, exceto quando $f = -sg$. Neste caso, o integrando é nulo e, portanto, não é positivo. Zero é um número que não é positivo e nem negativo. Temos dois casos a ser analisado: 1) $f = -sg$ e 2) $f \neq -sg$. Desenvolvendo a integral I para o primeiro caso, temos:

$$I = \langle f - sg | f - sg \rangle = \langle g|g \rangle s^2 - (\langle f|g \rangle + \langle g|f \rangle) s + \langle f|f \rangle. \quad (5.11)$$

Este polinômio em s só admite duas raízes iguais e nulas se tivermos $4ac = b^2$, ou seja, se

$$4\langle g|g \rangle \langle f|f \rangle = [\langle f|g \rangle + \langle g|f \rangle]^2.$$

No caso 2, o integrando de I será sempre positivo. Isto significa que as raízes de (5.11) devem ser complexas. Portanto, o discriminante de (5.11) deverá ser negativo, ou seja,

$$4\langle g|g\rangle\langle f|f\rangle > [\langle f|g\rangle + \langle g|f\rangle]^2.$$

Combinando os dois casos, temos que

$$4\langle g|g\rangle\langle f|f\rangle \geq [\langle f|g\rangle + \langle g|f\rangle]^2. \quad (5.12)$$

Desenvolvendo (5.12) obtemos (5.9):

$$\begin{aligned} 4\langle g|g\rangle\langle f|f\rangle &\geq [\langle f|g\rangle + \langle g|f\rangle]^2 \\ &= \left[\int [(\hat{A} - \langle A \rangle)\psi]^* i(\hat{B} - \langle B \rangle)\psi d\tau + \int [i(\hat{B} - \langle B \rangle)\psi]^* (\hat{A} - \langle A \rangle)\psi d\tau \right]^2 \\ &= \left[\int \psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle) i(\hat{B} - \langle B \rangle) \psi d\tau + \int \psi^* [-i(\hat{B} - \langle B \rangle)] (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi d\tau \right]^2 \\ &= \left[\int \psi^* (i\hat{A}\hat{B} - i\hat{A}\langle B \rangle - i\langle A \rangle\hat{B} + i\langle A \rangle\langle B \rangle - i\hat{B}\hat{A} + i\hat{B}\langle A \rangle + i\langle B \rangle\hat{A} \right. \\ &\quad \left. - i\langle B \rangle\langle A \rangle) \psi d\tau \right]^2 = \left[\int \psi^* (i\hat{A}\hat{B} - i\hat{B}\hat{A}) \psi d\tau \right]^2 = \left[i \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau \right]^2 \end{aligned}$$

Usando (5.10) e dividindo ambos os lados desta Equação por 4 e tirando a raiz, obtemos (5.9), ou seja,

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau \right|.$$

5.6 5.7. Operadores quânticos do momento angular

Se os operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z comutarem, então eles possuirão em comum um conjunto de autofunções, ou seja, em um único experimento poderemos medir as três componentes do vetor momento angular. Para determinarmos se os operadores \hat{L}_x e \hat{L}_y comutam, devemos mostrar que $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = 0$. Usando as equações (5.2), obtemos

$$\begin{aligned} \hat{L}_y f &= -i\hbar \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_x f &= -i\hbar \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_x \hat{L}_y f &= \hat{L}_x (\hat{L}_y f) = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left[-i\hbar \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_y \hat{L}_x f &= \hat{L}_y (\hat{L}_x f) = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left[-i\hbar \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) \\ &\quad - \left[-\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right) = i\hbar \hat{L}_z.\end{aligned}$$

Portanto, vemos que $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$. De modo similar, obtemos $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$ e $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$. Estes resultados mostram que os operadores das componentes do momento angular *não comutam*. Isto significa que não podemos ter um conjunto comum de autofunções dos operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z .

Definindo o vetor momento angular ao quadro como $\hat{L}^2 = |\hat{\mathbf{L}}|^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, vemos que \hat{L}^2 comuta com os operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z . De fato,

$$\begin{aligned}[\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\ &= [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \\ &= -i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y = 0\end{aligned}$$

Portanto, o operador \hat{L}^2 comuta com o operador \hat{L}_x . Isto significa que eles têm em comum um conjunto de autofunções. De modo similar, vemos que \hat{L}^2 comuta com \hat{L}_x e \hat{L}_z , isto é,

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad \text{e} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

Como \hat{L}^2 comuta com os operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z , então podemos ter um conjunto de autofunções comuns ao operador \hat{L}^2 e a uma das componentes do momento angular ao mesmo tempo. Mas, não podemos determinar simultaneamente duas componentes do momento angular, pois elas

não comutam. Nosso trabalho será determinar um conjunto de autofunções comum dos operadores \hat{L}^2 e \hat{L}_z . Poderíamos ter escolhido a componente \hat{L}_x ou \hat{L}_y , pois \hat{L}^2 comuta com todas elas.

5.7 Operadores do momento angular em coordenadas esféricas

Se tentarmos encontrar as autofunções usando coordenadas cartesianas, veremos que a Equação de Schrödinger não é de variáveis separáveis. No entanto, a Equação de Schrödinger é de variáveis separáveis em coordenadas esféricas.

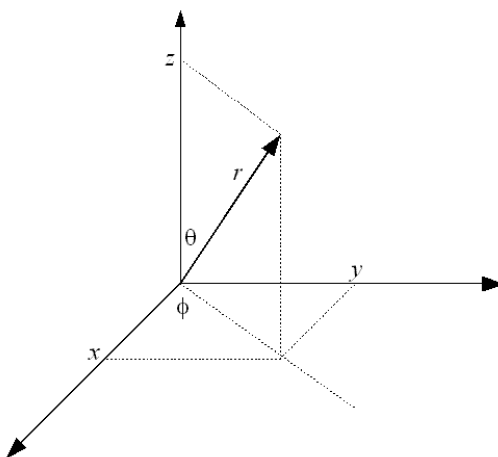


Figura 5.2. Relação gráfica entre coordenadas esféricas e cartesianas.

Com a ajuda da Figura 5.2 e um pouco de trigonometria, podemos encontrar as relações matemáticas que converte as coordenadas cartesianas em coordenadas esféricas:

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

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

$$z = r \cos \theta;$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2; \tag{5.13}$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}};$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$

Em coordenadas cartesianas, um ponto fica completamente especificado quando são dadas as suas coordenadas x , y e z . Em coordenadas esféricas, um ponto fica completamente especificado quando os valores de θ , ϕ e r são conhecidos, ou seja,

$$g(x, y, z) = f[\theta(x, y, z), \phi(x, y, z), r(x, y, z)].$$

Usando a regra da cadeia, podemos relacionar as derivadas parciais em coordenadas cartesianas com as derivadas parciais em coordenadas esféricas:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z};$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z};$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y};$$

Para converter as equações acima em equações de operadores, é só deletar as funções auxiliares g e f :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \phi};$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \phi}; \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Derivando r , θ e ϕ em relação a x , y e z em (5.13), obtemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} &= \text{sen}(\theta) \cos(\phi); & \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} &= \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi); & \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} &= \cos(\theta); \\ \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} &= \frac{\cos(\theta) \cos(\phi)}{r}; & \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} &= \frac{\cos(\theta) \text{sen}(\phi)}{r}; & \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} &= -\frac{\text{sen}(\theta)}{r}; \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\text{sen}(\phi)}{r \cdot \text{sen}(\theta)}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos(\phi)}{r \cdot \text{sen}(\theta)}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0;$$

Usando (5.15) em (5.14), obtemos as equações que convertem os operadores diferenciais em coordenadas cartesianas para operadores em coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_{y,z} &= \text{sen}(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\theta)\cos(\phi)}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\text{sen}(\phi)}{r\cdot\text{sen}(\theta)}\frac{\partial}{\partial\phi}; \\
\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_{x,z} &= \text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\theta)\text{sen}(\phi)}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos(\phi)}{r\cdot\text{sen}(\theta)}\frac{\partial}{\partial\phi}; \\
\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)_{x,y} &= \cos(\theta)\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen}(\theta)}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Usando as relações (5.16) em (5.2), obtemos os operadores das coordenadas do momento angular em coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= i\hbar \left[\text{sen}(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right]; \\
\hat{L}_y &= -i\hbar \left[\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot(\theta)\text{sen}(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right]; \\
\hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}.
\end{aligned} \tag{5.17}$$

o operador \hat{L}^2 é obtido elevando ao quadrado os operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z e somando-os:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right). \tag{5.18}$$

5.8 5.9. Autofunções e autovalores do momento angular

Observe que em coordenada cartesiana o operador momento angular \hat{L}^2 depende de x , y e z . Mas, em coordenadas esféricas o operador momento angular só depende de θ e ϕ . Nosso problema agora é encontrar o conjunto de autofunções comuns de \hat{L}^2 e \hat{L}_z , o qual é denotada por $Y = Y(\theta, \phi)$, ou seja,

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) &= cY(\theta, \phi); \\
\hat{L}_z Y(\theta, \phi) &= bY(\theta, \phi).
\end{aligned} \tag{5.19}$$

onde c e b são os autovalores dos operadores \hat{L}^2 e \hat{L}_z , respectivamente. Como o operador \hat{L}_z só depende de ϕ , então podemos tentar uma solução usando o método da separação de variáveis, ou seja, vamos escrever $Y(\theta, \phi)$ como

$$Y(\theta, \phi) = S(\theta)T(\phi). \tag{5.20}$$

Usando o operador \hat{L}_z na segunda equação (5.19), obtemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} Y(\theta, \phi) = bY(\theta, \phi)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} S(\theta)T(\phi) = bS(\theta)T(\phi).$$

Como o operador \hat{L}_z só depende de ϕ , então podemos simplificar $S(\theta)$:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} T(\phi) = bT(\phi).$$

Resolvendo esta Equação para $T(\phi)$, obtemos

$$T(\phi) = Ae^{ib\phi/\hbar}. \quad (5.21)$$

onde A é uma constante de normalização e b é o autovalor que ainda precisamos determinar. ϕ é um ângulo que varia de 0 a 2π . Contudo, a função de onda deve ser monovalorada, ou seja, $T(\phi + 2\pi) = T(\phi)$. Usando esta condição de contorno em (5.21), obtemos

$$\begin{aligned} Ae^{\frac{ib(\phi+2\pi)}{\hbar}} &= Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}} \\ Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}} e^{\frac{ib2\pi}{\hbar}} &= Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}} \\ e^{\frac{ib2\pi}{\hbar}} &= \cos\left(\frac{b2\pi}{\hbar}\right) + i\text{sen}\left(\frac{b2\pi}{\hbar}\right) = 1. \end{aligned} \quad (5.22)$$

A Equação (5.22) só será satisfeita se

$$\frac{b2\pi}{\hbar} = \pm m2\pi.$$

Portanto, $b = \pm m\hbar$. Substituindo b em $T(\phi) = Ae^{ib\phi/\hbar}$, obtemos

$$T(\phi) = Ae^{im\phi} \quad \text{com } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.23)$$

A constante A pode ser obtida usando a condição de normalização, ou seja,

$$1 = \int_0^{2\pi} |T(\phi)|^2 d\phi = \int_0^{2\pi} A^* e^{-im\phi} A e^{im\phi} d\phi = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = |A|^2 2\pi.$$

Consequentemente, $|A| = (1/2\pi)^{1/2}$. Portanto, as autofunções do operador \hat{L}_z são

$$T(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi} \quad \text{com } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (5.24)$$

com os respectivos autovalores dados por $b = m\hbar$, onde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Este resultado mostra que a projeção do vetor momento angular no eixo-z, ou seja, a componente L_z é quantizada.

Nosso próximo passo é encontrar as autofunções do operador \hat{L}^2 , resolver a Equação

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = cY(\theta, \phi).$$

ou, mais especificamente,

$$\hat{L}^2 S(\theta) T(\phi) = c S(\theta) T(\phi).$$

Substituindo \hat{L}^2 e $T(\phi)$, obtemos

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) S(\theta) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi} = c S(\theta) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi}.$$

$$\frac{d^2 S(\theta)}{d\theta^2} + \cot g \theta \frac{dS(\theta)}{d\theta} - \frac{m^2 S(\theta)}{\text{sen}^2 \theta} = -\frac{c}{\hbar^2} S(\theta). \quad (5.25)$$

A Equação (5.25) é bastante conhecida na matemática e pode ser resolvida usando série de potências. Mas, antes de tentarmos a solução de (5.25) por série de potências, precisamos colocá-la no formato adequado. Ou seja, vamos fazer

$$w = \cos \theta \text{ e } S(\theta) = G(w).$$

Temos que encontrar as derivadas $d^2 S(\theta)/d\theta^2$ e $dS(\theta)/d\theta$ em função de $G(w)$ para substituímos em (5.25):

$$\frac{dS(\theta)}{d\theta} = \frac{dG(w)}{dw} \frac{dw}{d\theta} = -\text{sen} \theta \frac{dG(w)}{dw} = -(1-w^2)^{1/2} \frac{dG(w)}{dw};$$

$$\frac{d^2 S(\theta)}{d\theta^2} = -(1-w^2)^{1/2} \frac{d^2 G(w)}{dw^2}. \quad (5.26)$$

Em (5.26), se deletarmos as funções $S(\theta)$ e $G(w)$, teremos o operador diferencial de primeira ordem para esta Equação, ou seja,

$$\frac{d}{d\theta} = -(1-w^2)^{1/2} \frac{d}{dw}. \quad (5.27)$$

A derivada de segunda ordem é dada por

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 S(\theta)}{d\theta^2} &= \frac{d}{d\theta} \left[-(1-w^2)^{1/2} \frac{dG(w)}{dw} \right] \\
&= \frac{d}{d\theta} \left[-(1-w^2)^{1/2} \right] \frac{dG(w)}{dw} - (1-w^2)^{1/2} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{dG(w)}{dw} \right) \\
&= -\frac{1}{2} (1-w^2)^{-1/2} (-2w) \frac{dw}{d\theta} \frac{dG(w)}{dw} \\
&\quad - (1-w^2)^{1/2} \left(-(1-w^2)^{1/2} \frac{d}{dw} \right) \left(\frac{dG(w)}{dw} \right) \\
&= -\frac{1}{2} (1-w^2)^{-1/2} (-2w) \left[-(1-w^2)^{1/2} \right] \frac{dG(w)}{dw} \\
&\quad - (1-w^2)^{1/2} \left(-(1-w^2)^{1/2} \frac{d}{dw} \right) \left(\frac{dG(w)}{dw} \right) \\
&= -w \frac{dG(w)}{dw} + (1-w^2) \frac{d^2 G(w)}{dw^2}.
\end{aligned}$$

Na segunda linha, fizemos uso da Equação (5.27). Portanto, a derivada segunda de $S(\theta)$ é

$$\frac{d^2 S(\theta)}{d\theta^2} = (1-w^2) \frac{d^2 G(w)}{dw^2} - w \frac{dG(w)}{dw}. \quad (5.28)$$

Substituindo (5.28) e (5.27) em (5.25), e fazendo

$$\cot \theta = \frac{w}{(1-w^2)^{1/2}}$$

obtemos

$$\begin{aligned}
(1-w^2) \frac{d^2 G(w)}{dw^2} - w \frac{dG(w)}{dw} - \frac{w}{(1-w^2)^{1/2}} (1-w^2)^{1/2} \frac{dG(w)}{dw} - \frac{m^2 G(w)}{1-w^2} \\
= -\frac{c}{\hbar^2} G(w). \\
(1-w^2) \frac{d^2 G(w)}{dw^2} - 2w \frac{dG(w)}{dw} + \left[\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right] G(w) = 0. \quad (5.29)
\end{aligned}$$

Ainda precisamos fazer mais uma mudança para obtermos uma fórmula de recorrência de dois termos na solução em série, ou seja, vamos fazer

$$G(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} H(w).$$

Derivando esta expressão em relação a w , obtemos

$$\frac{dG(w)}{dw} = -w|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1} H(w) + (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{dH(w)}{dw};$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2G(w)}{dw^2} &= -|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}H(w) + 2w^2|m|\left(\frac{|m|}{2}-1\right)(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-2}H(w) \\ &\quad - w|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}\frac{dH(w)}{dw} - w|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}\frac{dH(w)}{dw} \\ &\quad + (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^2H(w)}{dw^2}. \end{aligned}$$

Substituindo as derivadas em (5.29), obtemos

$$\begin{aligned} (1-w^2) &\left\{ -|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}H(w) + 2w^2|m|\left(\frac{|m|}{2}-1\right)(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-2}H(w) \right. \\ &\quad \left. - w|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}\frac{dH(w)}{dw} - w|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}\frac{dH(w)}{dw} \right. \\ &\quad \left. + (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^2H(w)}{dw^2} \right\} \\ &\quad - 2w \left\{ -w|m|(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1}H(w) + (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{dH(w)}{dw} \right\} \\ &\quad + \left[\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right] (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}H(w) = 0. \end{aligned}$$

Dividindo tudo por $(1-w^2)^{|m|/2}$, obtemos

$$\begin{aligned} (1-w^2) &\left\{ -|m|(1-w^2)^{-1}H(w) + 2w^2|m|\left(\frac{|m|}{2}-1\right)(1-w^2)^{-2}H(w) \right. \\ &\quad \left. - w|m|(1-w^2)^{-1}\frac{dH(w)}{dw} - w|m|(1-w^2)^{-1}\frac{dH(w)}{dw} + \frac{d^2H(w)}{dw^2} \right\} \\ &\quad - 2w \left\{ -w|m|(1-w^2)^{-1}H(w) + \frac{dH(w)}{dw} \right\} + \left[\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right] H(w) = 0. \\ &\quad -|m|H(w) + 2w^2|m|\left(\frac{|m|}{2}-1\right)(1-w^2)^{-1}H(w) - w|m|\frac{dH(w)}{dw} - w|m|\frac{dH(w)}{dw} \\ &\quad + (1-w^2)\frac{d^2H(w)}{dw^2} + 2w^2|m|(1-w^2)^{-1}H(w) - 2w\frac{dH(w)}{dw} \\ &\quad + \left[\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right] H(w) = 0. \end{aligned}$$

Reagrupando os termos, obtemos uma equação diferencial ordinária de coeficientes não constantes em $H(w)$, a qual está pronta para ser resolvida usando série de potenciais:

$$(1 - w^2) \frac{d^2 H(w)}{dw^2} - 2w(|m| + 1) \frac{dH(w)}{dw} + \left[\frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] H(w) = 0. \quad (5.30)$$

Para resolvermos a Equação (5.30), vamos supor que a solução seja do tipo

$$H(w) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n w^n. \quad (5.31)$$

Derivando (5.31) duas vezes e substituindo em (5.30), obtemos

$$(1 - w^2) \sum_{n=2}^{\infty} c_n n(n-1) w^{n-2} - 2w(|m| + 1) \sum_{n=1}^{\infty} c_n n w^{n-1} + \left[\frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] \sum_{n=0}^{\infty} c_n w^n = 0. \quad (5.32)$$

Colocando todos os termos no mesmo limite do somatório, obtemos

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_{n+2} (n+2)(n+1) w^n - \sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1) w^n - 2(|m| + 1) \sum_{n=0}^{\infty} c_n n w^n + \left[\frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] \sum_{n=0}^{\infty} c_n w^n = 0. \quad (5.33)$$

Colocando sob o mesmo sinal de somatório, obtemos

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[(n+2)(n+1)c_{n+2} - (n-1)nc_n - 2(|m| + 1)nc_n + \left[\frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] c_n \right] w^n = 0. \quad (5.34)$$

É claro que este polinômio só será nulo se

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} - (n-1)nc_n - 2(|m| + 1)nc_n + \left[\frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] c_n = 0.$$

Rearranjando os termos, obtemos uma fórmula de recorrência de dois termos:

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} = (n-1)nc_n + 2(|m| + 1)nc_n - \left[\frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m| + 1) \right] c_n;$$

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} = \left[(n-1)n + 2(|m| + 1)n - \frac{c}{\hbar^2} + |m|(|m| + 1) \right] c_n;$$

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} = \left[(n+|m|)n + (|m| + 1)(n+|m|) - \frac{c}{\hbar^2} \right] c_n;$$

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} = \left[(n+|m|)(n+|m| + 1) - \frac{c}{\hbar^2} \right] c_n;$$

$$c_{n+2} = \frac{(n + |m|)(n + |m| + 1) - c\hbar^{-2}}{(n + 2)(n + 1)} c_n. \quad (5.35)$$

O polinômio gerado por essa fórmula de recorrência é infinito, o que leva a uma função de onda infinita para o momento angular de uma partícula. Para tornar a função de onda finita, devemos truncar o polinômio, ou seja, todos os termos do polinômio para valores de n maiores do que, digamos, k serão nulos. Isto significa que $c_k = c_{k+1} = c_{k+2} = \dots = 0$. Portanto, devemos fazer o numerador de (5.35) igual a zero:

$$\begin{aligned} (n + |m|)(n + |m| + 1) - c\hbar^{-2} &= 0; \\ c &= (n + |m|)(n + |m| + 1)\hbar^2 \end{aligned} \quad (5.36)$$

Os números n e m são inteiros. Então podemos definir um outro número inteiro l de tal modo que $l = n + |m|$. Logo, (5.36) pode ser reescrita como

$$c = l(l + 1)\hbar^2, \quad (5.37)$$

onde c representa o autovalor do operador momento angular \hat{L}^2 . Novamente, observamos que a quantização apareceu devido às condições de contorno que foram impostos ao sistema.

A Equação $\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = cY(\theta, \phi)$ pode ser reescrita como

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = l(l + 1)\hbar^2 Y(\theta, \phi). \quad (5.38)$$

O módulo do vetor momento angular é dado por $|L| = \sqrt{l(l + 1)}\hbar$. As autofunções do operador do momento angular ao quadrado \hat{L}^2 são dadas por

$$S_{l,m}(\theta) = G(w) = (1 - w^2)^{\frac{|m|}{2}} H(w), \quad (5.39)$$

onde $w = \cos\theta$ e $H(w)$ é dada por

$$H(w) = \sum_{n=0}^k c_n w^n,$$

onde o polinômio foi truncado em $n = k$ e

$$c_{n+2} = \frac{(n + |m|)(n + |m| + 1) - c\hbar^{-2}}{(n + 2)(n + 1)} c_n.$$

Como fizemos $l = n + |m|$, então fazendo $n = k$ obtemos $k = l - |m|$, ou seja,

$$H(w) = \sum_{n=0}^{l-|m|} c_n w^n.$$

Reescrevendo (5.39),

$$S_{l,m}(\theta) = G(w) = \text{sen}^{|m|}(\theta) H(w),$$

obtemos uma solução para $k = l - |m|$ par:

$$S_{l,m}(\theta) = \text{sen}^{|m|}(\theta) \sum_{n=0}^{l-|m|} c_{2n} \cos^{2n}(\theta), \quad (5.40)$$

e outra para $k = l - |m|$ ímpar:

$$S_{l,m}(\theta) = \text{sen}^{|m|}(\theta) \sum_{n=0}^{l-|m|} c_{2n+1} \cos^{2n+1}(\theta). \quad (5.41)$$

As funções $S_l^m(\theta)$ são conhecidas, na matemática, como **funções associadas de Legendre** multiplicadas pela constante de normalização. As autofunções do operador momento angular são chamadas de **esféricos harmônicos** e são dadas por

$$Y_l^m(\theta, \phi) = S_{l,m}(\theta) \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{im\phi}.$$

Existe uma fórmula geral para escrever $S_{l,m}(\theta)$ dada por

$$S_{l,m}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(w), \quad (5.42)$$

onde $P_l^{|m|}(w)$ é dado por

$$P_l^{|m|}(w) = \frac{1}{2^l l!} (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}} (w^2-1)^l.$$

com $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l \dots l$ e $w = \cos\theta$. Os correspondentes esféricos harmônicos são obtidos multiplicando (5.42) por

$$T(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi},$$

ou seja,

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(w) e^{im\phi}, \quad (5.43)$$

A Table 5.1 mostra alguns esféricos harmônicos escritos usando a fórmula (5.43).

Table 5.1. Esféricos harmônicos para algumas soluções do momento angular quântico.

$l = 0, m = 0$	$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$
$l = 1, m = -1$	$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \text{sen}\theta e^{-i\phi}$
$l = 1, m = 0$	$Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$
$l = 1, m = 1$	$Y_1^1(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \text{sen}\theta e^{i\phi}$
$l = 2, m = -2$	$Y_2^{-2}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{sen}^2\theta e^{-2i\phi}$
$l = 2, m = -1$	$Y_2^{-1}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\phi}$
$l = 2, m = 0$	$Y_2^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
$l = 2, m = 1$	$Y_2^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{sen}\theta \cos\theta e^{i\phi}$
$l = 2, m = 2$	$Y_2^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \text{sen}^2\theta e^{2i\phi}$

6 ROTOR RÍGIDO E ESPECTROSCOPIA ROTACIONAL

6.1 Rotor rígido de duas partículas

Definimos o rotor rígido como sendo um sistema formado por duas partículas ligadas entre si por uma vareta rígida sem massa e que gira em qualquer direção entorno do centro de massa das partículas. Como a distância entre as duas partículas é fixa, então a energia do sistema é constituída inteiramente de energia cinética rotacional e translacional, isto é, o sistema não apresenta energia potencial. A energia cinética do sistema é dada por

$$E_{cin} = \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} + \frac{\mathbf{p}_b^2}{2m_b} \quad (6.1)$$

onde os subscritos a e b denotam os dois corpos. Vamos denotar as coordenadas do corpo a por x_a, y_a e z_a e as coordenadas do corpo b por x_b, y_b e z_b . Para reduzirmos este problema de dois corpos a um problema de um único corpo, vamos definir novas coordenadas relativas x, y e z por

$$x = x_a - x_b; \quad y = y_a - y_b; \quad z = z_a - z_b. \quad (6.2)$$

As coordenadas cartesianas do centro de massa de um sistema de N partículas são obtidas usando as médias ponderadas, ou seja,

$$X = \frac{\sum_{j=1}^N m_j x_j}{\sum_{j=1}^N m_j}; \quad Y = \frac{\sum_{j=1}^N m_j y_j}{\sum_{j=1}^N m_j}; \quad Z = \frac{\sum_{j=1}^N m_j z_j}{\sum_{j=1}^N m_j}.$$

onde m_j representa a massa da partícula j . No caso particular em que o sistema tem apenas dois corpos a e b , as coordenadas do centro de massa são dadas por

$$X = \frac{m_a x_a + m_b x_b}{m_a + m_b}; \quad Y = \frac{m_a y_a + m_b y_b}{m_a + m_b}; \quad Z = \frac{m_a z_a + m_b z_b}{m_a + m_b}. \quad (6.3)$$

Usando as equações (6.2) e (6.3), podemos obter as coordenadas do corpo a e do corpo b em termos das coordenadas relativas x, y e z e das coordenadas do centro de massa X, Y e Z . Ou seja,

$$\begin{aligned}x_a &= X + \frac{m_b}{m_a + m_b}x; & y_a &= Y + \frac{m_b}{m_a + m_b}y; & z_a &= Z + \frac{m_b}{m_a + m_b}z; \\x_b &= X - \frac{m_a}{m_a + m_b}x; & y_b &= Y - \frac{m_a}{m_a + m_b}y; & z_b &= Z - \frac{m_a}{m_a + m_b}z.\end{aligned}$$

Em notação vetorial, podemos escrevê-las como

$$\mathbf{r}_a = \mathbf{R} + \frac{m_b}{m_a + m_b}\mathbf{r} \qquad \mathbf{r}_b = \mathbf{R} - \frac{m_a}{m_a + m_b}\mathbf{r} \qquad (6.4)$$

Como só estamos interessados na rotação do sistema e não na sua translação, então podemos escolher o centro de massa como origem do sistema de coordenadas. Ou seja, vamos fazer $\mathbf{R} = \mathbf{0}$. Logo, devemos ter

$$\mathbf{r}_a = \frac{m_b}{m_a + m_b}\mathbf{r}; \qquad \mathbf{r}_b = -\frac{m_a}{m_a + m_b}\mathbf{r}. \qquad (6.5)$$

Derivando (6.5) em relação ao tempo e substituindo em (6.1), obtemos

$$\begin{aligned}E_{cin} &= \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} + \frac{\mathbf{p}_b^2}{2m_b} = \frac{1}{2m_a} \left(\frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \dot{\mathbf{r}} \right)^2 + \frac{1}{2m_b} \left(-\frac{m_b m_a}{m_a + m_b} \dot{\mathbf{r}} \right)^2 \\&= \frac{1}{2m_a} \frac{m_a^2 m_b^2}{(m_a + m_b)^2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2m_b} \frac{m_a^2 m_b^2}{(m_a + m_b)^2} \dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2} \frac{m_a m_b^2 + m_a^2 m_b}{(m_a + m_b)^2} \dot{\mathbf{r}}^2 \\&= \frac{1}{2} \frac{m_a m_b (m_b + m_a)}{(m_a + m_b)^2} \dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2} \frac{m_a m_b}{(m_a + m_b)} \dot{\mathbf{r}}^2 \\E_{cin} &= \frac{1}{2} \frac{m_a m_b}{(m_a + m_b)} \dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2, \qquad (6.6)\end{aligned}$$

onde μ é chamado de *massa reduzida* do um sistema de duas partículas a e b , a qual foi definida por

$$\mu = \frac{m_a m_b}{(m_a + m_b)}. \qquad (6.7)$$

Como não há energia potencial para este sistema, pois as duas partículas estão ligadas por uma vareta de massa desprezível, então o hamiltoniano só contém o operador da energia cinética:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2.$$

O laplaciano em coordenadas esféricas é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (6.8)$$

No caso do rotor rígido, r , que representa a distância relativa entre as duas partículas, é constante. Logo, as derivadas em relação a r em (6.8) são nulas. Consequentemente, o hamiltoniano em coordenadas esféricas para o rotor rígido pode ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2, \quad (6.9)$$

onde fizemos uso do operador \hat{L}^2 em coordenadas esféricas:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

Desse modo, a equação de Schrödinger para o rotor rígido pode ser escrita como

$$\frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 Y_J^m(\theta, \phi) = E Y_J^m(\theta, \phi). \quad (6.10)$$

Usando (5.38) em (6.10), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu r^2} J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \phi) &= E Y_J^m(\theta, \phi) \\ E &= \frac{J(J+1) \hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{J(J+1) \hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (6.11)$$

onde I representa o **momento de inércia** do sistema de duas partículas definido por

$$I = \mu r^2.$$

Para diferencial do momento angular, trocamos l em (5.38) por J . Quando $J = 0$, a energia do rotor rígido é zero e aumenta não linearmente com o aumento de J . Observe que os níveis de energia do rotor rígido não são igualmente espaçados.

As autofunções do rotor rígido, $Y_J^m(\theta, \phi)$, dependem de m , e m varia de $-J$ a $+J$. A energia do rotor rígido não depende de m . Portanto, os níveis de energia do rotor rígido são $2J + 1$ degenerados. Como no caso do momento angular, m representa a projeção do **vetor momento angular** do rotor rígido no eixo z . É bom lembrarmos que o módulo do **vetor momento angular rotacional**, $\sqrt{J(J+1)}\hbar$, representa o momento angular de duas partículas que giram entorno de um centro de massa, tomada como origem.

6.2 Espectroscopia rotacional

Para que haja transições entre os níveis de energia rotacionais, a molécula deve ter **momento de dipolo permanente**. Se a molécula for apolar, então não haverá espectro rotacional. Há também uma regra de seleção para as transições rotacionais, isto é, as transições rotacionais permitidas ocorrem quando

$$\Delta J = \pm 1.$$

O espectro rotacional puro encontra-se na região das micro-ondas ou do infravermelho distante e a frequência ν pode ser calculada, aproximadamente, usando a fórmula $\Delta E = h\nu$, ou seja,

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{(E_{J+1} - E_J)}{h} = \frac{[(J+1)(J+1+1)\hbar^2 - J(J+1)\hbar^2]}{4hI} = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 I};$$

$$\nu = 2(J+1)B, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I}, \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (6.12)$$

onde B é a **constante rotacional da molécula** e I é o momento de inércia. Os cálculos mostram que as energias de transições para valores baixos de J estão na mesma ordem de magnitude de kT na temperatura ambiente. Portanto, a temperatura ambiente, muitos níveis rotacionais são acessíveis.

7 ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

7.1 Átomo de hidrogênio

Neste capítulo vamos resolver a Equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides, ou seja, átomos com número atômico Z e apenas um elétron na eletrosfera, como por exemplo, o átomo de H , o átomo de He^{1+} , o átomo de Li^{2+} etc. Estes sistemas atômicos são formados por uma região central positiva chamada núcleo e um elétron que supostamente gira ao seu redor; sendo, portanto, um problema de força central. A energia potencial destes sistemas depende apenas da distância r do elétron ao núcleo, a qual pode ser escrita como

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (7.1)$$

onde Z representa a carga nuclear; e representa a carga do elétron e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. Aqui, não usamos a notação vetorial, pois r refere-se a distância do elétron ao núcleo. A Equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides pode ser escrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (7.2)$$

onde $\hat{V}(\mathbf{r})$ representa o operador para a energia potencial de interação elétron-núcleo. Esta Equação não é de variáveis separáveis em coordenadas cartesianas, mas é separável em coordenadas esféricas. Usando o laplaciano em coordenadas esféricas em (7.2) obtemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \hat{V}(r) \right] \varphi(r, \theta, \phi) = E\varphi(r, \theta, \phi), \quad (7.3)$$

onde μ representa a massa reduzida. Como

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right),$$

podemos simplificar (7.3), ou seja,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \varphi(r, \theta, \phi) = E\varphi(r, \theta, \phi). \quad (7.4)$$

Vemos que o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ em (7.4) está escrito, em coordenadas esféricas, como uma soma de três termos, onde o primeiro e o terceiro termo dependem apenas de r e o segundo depende de r , θ e ϕ , isto é,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}_1(r) + \hat{\mathcal{H}}_2(r, \theta, \phi) + \hat{\mathcal{H}}_3(r). \quad (7.5)$$

Neste caso, a Equação de Schrödinger resultante pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis. Observamos, inicialmente, que o hamiltoniano (7.5) comuta tanto com \hat{L}^2 quanto com \hat{L}_z . De fato,

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\mathbf{r}), \hat{L}^2 \right] \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{L}^2 \right] + \left[\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}, \hat{L}^2 \right] + [\hat{V}(\mathbf{r}), \hat{L}^2] = 0, \\ [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z] &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\mathbf{r}), \hat{L}_z \right] \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{L}_z \right] + \left[\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}, \hat{L}_z \right] + [\hat{V}(\mathbf{r}), \hat{L}_z] = 0. \end{aligned}$$

Na demonstração das comutatividades acima, usamos as propriedades dos operadores. Como os operadores $\hat{\mathcal{H}}$, \hat{L}^2 e \hat{L}_z comutam entre si, então podemos ter um conjunto de autofunções comum aos três operadores, digamos $\varphi(r, \theta, \phi)$. Da Equação (5.38), vemos que

$$\hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2.$$

Portanto, (7.4) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \varphi(r, \theta, \phi) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \varphi(r, \theta, \phi) + V(r)\varphi(r, \theta, \phi) \\ = E\varphi(r, \theta, \phi). \end{aligned} \quad (7.6)$$

Como \hat{L}^2 e \hat{L}_z são funções somente de θ e ϕ , então os esféricos harmônicos podem ser multiplicados por qualquer função de r que ainda continuam sendo autofunções de \hat{L}^2 e \hat{L}_z , ou seja,

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi). \quad (7.7)$$

onde $R(r)$ é uma função que só depende de r , chamada de **função radial**. Usando (7.7) em (7.6) e dividindo por $Y_l^m(\theta, \phi)$, obtemos

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

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right) + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r). \quad (7.8)$$

Usando (7.1) em (7.8), obtemos

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right) + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) R(r) = ER(r); \\ &\left(R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right) + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} E - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) R(r) = 0; \\ &\left(R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right) + \left(\underbrace{\frac{2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\mu}}_a E - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \underbrace{\frac{Z}{\mu e^2}}_a \right) R(r) = 0; \\ &R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) + \left[\frac{2E}{ae'^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Em (7.9) fizemos as seguintes definições:

$$a = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \quad \text{e} \quad e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}.$$

É interessante notarmos que se identificarmos a massa reduzida μ com a massa do elétron m_e , então a definição de a é, na verdade, o raio da primeira órbita de Bohr, ou seja,

$$a = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \rightsquigarrow a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}.$$

Podemos identificar a definição de e' com lei de Coulomb, ou seja,

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = -\frac{\overbrace{e'}^e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \frac{\overbrace{e'}^e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \frac{1}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = -\frac{e'^2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}.$$

A Equação (7.9) é uma equação diferencial homogênea de coeficientes não constantes, a qual deve ser resolvida usando séries de potências. As suas soluções são chamadas de **funções de onda**

radiais. No entanto, se tentarmos resolver (7.9) diretamente, obteremos uma fórmula de recorrência de três termos. Tentaremos um procedimento similar ao feito para o oscilador harmônico, isto é, encontraremos primeiro uma solução para grandes valores de r e depois procuraremos uma solução para pequenos valores de r . Para grandes valores de r , a Equação (7.9) se transforma em

$$R''(r) + \frac{2E}{ae'^2}R(r) = 0. \quad (7.10)$$

Já temos experiência em resolver equações do tipo (7.10), cuja solução é

$$R(r) = e^{\pm(-2E/ae'^2)^{1/2}r} = e^{\pm Cr}, \quad (7.11)$$

onde fizemos

$$C = \sqrt{-\frac{2E}{ae'^2}} = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad e \quad ae'^2 = \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\hbar^2}{\mu}. \quad (7.12)$$

Se $E > 0$ em (7.11), então teremos

$$R(r) = e^{\pm i\left(\frac{-2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2}r}.$$

Neste caso, a solução é oscilante e a energia pode assumir qualquer valor positivo, ou seja, a energia não é quantizada. Esta solução representa *estados não ligados* e não é normalizável. Para os estados ligados, isto é, para valores de $E < 0$, devemos ter

$$R(r) = e^{\pm Cr},$$

ou seja, o coeficiente de r é real. Como a função de onda deve ser finita, ou seja, $R(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$, então devermos optar pelo sinal negativo, isto é,

$$R(r) = e^{-Cr},$$

onde r varia de zero a infinito. Nossa tarefa de agora em diante será encontrar as soluções para valores pequenos de r . Para determinarmos $R(r)$ para valores pequenos de r , vamos adicionar um polinômio em $R(r)$, ou seja,

$$R(r) = e^{-Cr}K(r), \quad (7.13)$$

onde $K(r)$ é um polinômio.

Derivando (7.13), obtemos

$$R'(r) = -Ce^{-Cr}K(r) + e^{-Cr}K'(r);$$

$$R''(r) = C^2e^{-Cr}K(r) - 2Ce^{-Cr}K'(r) + e^{-Cr}K''(r).$$

Substituindo essas derivadas em (7.9), obtemos

$$\begin{aligned}
& C^2 e^{-Cr} K(r) - 2C e^{-Cr} K'(r) + e^{-Cr} K''(r) + \frac{2}{r} (-C e^{-Cr} K(r) + e^{-Cr} K'(r)) \\
& + \left[\frac{2E}{ae'^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] e^{-Cr} K(r) = 0.
\end{aligned} \tag{7.14}$$

Dividindo (7.14) por e^{-Cr} e reagrupando os termos, obtemos

$$\begin{aligned}
& C^2 K(r) - 2CK'(r) + K''(r) + \frac{2}{r} (-CK(r) + K'(r)) + \left[\frac{2E}{ae'^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] K(r) \\
& = 0. \\
& K''(r) + \left(\frac{2}{r} - 2C \right) K'(r) + \left[C^2 + \frac{2E}{ae'^2} - \frac{2C}{r} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] K(r) = 0.
\end{aligned} \tag{7.15}$$

Usando a primeira definição de (7.12),

$$C^2 = -\frac{2E}{ae'^2}$$

em (7.15) e multiplicando tudo por r^2 e reagrupando os termos, obtemos

$$r^2 K'' + (2r - 2Cr^2) K' + [(2Za^{-1} - 2C)r - l(l+1)] K = 0. \tag{7.16}$$

A Equação diferencial (7.16) possui uma singularidade regular em $r = 0$. Para encontrarmos a solução dessa Equação entorno do ponto $r = 0$, usamos o método de Fröbenius. Esse método consiste em fazer

$$K(r) = r^s \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^p = \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+s}, \tag{7.17}$$

onde o expoente s é um parâmetro a ser determinado. Derivando (7.17) duas vezes em relação a r , obtemos

$$\begin{aligned}
K'(r) &= \sum_{p=0}^{\infty} (p+s) c_p r^{p+s-1}; \\
K''(r) &= \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)(p+s-1) c_p r^{p+s-2}.
\end{aligned}$$

Substituindo essas derivadas em (7.16), obtemos

$$r^2 \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)(p+s-1)c_p r^{p+s-2} + (2r - 2Cr^2) \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)c_p r^{p+s-1} \\ + [(2Za^{-1} - 2C)r - l(l+1)] \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+s} = 0.$$

$$\sum_{p=0}^{\infty} (p+s)(p+s-1)c_p r^{p+s} + 2 \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)c_p r^{p+s} - 2C \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)c_p r^{p+s+1} \\ + (2Za^{-1} - 2C) \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+s+1} - l(l+1) \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+s} = 0.$$

Fazendo $p + s = j + s + 1$, no primeiro, segundo e quarto termos, obtemos

$$\sum_{j=-1}^{\infty} (j+s+1)(j+s)c_{j+1} r^{j+s+1} + 2 \sum_{j=-1}^{\infty} (j+s+1)c_{j+1} r^{j+s+1} - 2C \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)c_p r^{p+s+1} \\ + (2Za^{-1} - 2C) \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+s+1} - l(l+1) \sum_{j=-1}^{\infty} c_{j+1} r^{j+s+1} = 0.$$

Agora, fazendo $j \equiv p$, pois j e p são índices mudos, e colocando todos os somatórios começando em 0, temos

$$s(s-1)c_0 r^s + \sum_{p=0}^{\infty} (p+s+1)(p+s)c_{p+1} r^{p+s+1} + 2sc_0 r^s + 2 \sum_{p=0}^{\infty} (p+s+1)c_{p+1} r^{p+s+1} \\ - 2C \sum_{p=0}^{\infty} (p+s)c_p r^{p+s+1} + (2Za^{-1} - 2C) \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^{p+s+1} - l(l+1)c_0 r^s \\ - l(l+1) \sum_{p=0}^{\infty} c_{p+1} r^{p+s+1} = 0.$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$[s(s-1) + 2s - l(l+1)]c_0 r^s \\ + \sum_{p=0}^{\infty} [(p+s+1)(p+s)c_{p+1} + 2(p+s+1)c_{p+1} - 2C(p+s)c_p \\ + (2Za^{-1} - 2C)c_p - l(l+1)c_{p+1}] r^{p+s+1} = 0.$$

Este polinômio só será identicamente nulo se

$$s(s-1) + 2s - l(l+1) = 0 \quad (7.18)$$

e

$$(p+s+1)(p+s)c_{p+1} + 2(p+s+1)c_{p+1} - 2C(p+s)c_p + (2Za^{-1} - 2C)c_p - l(l+1)c_{p+1} = 0 \quad (7.19)$$

De (7.18), obtemos

$$s^2 + s - l^2 - l = 0, \quad (7.20)$$

cujas raízes são $s = l$ e $s = -l - 1$. Agora, como estamos fazendo

$$K(r) = r^s \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^p,$$

então $s = l$ é uma solução que nos serve. Mas, a solução $s = -l - 1$ faria com que tivéssemos

$$r^{-l-1} = \frac{1}{r^{l+1}}$$

que é infinito em $r = 0$. Portanto, só nos interessa a primeira solução.

De (7.19), obtemos

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+s) - (2Za^{-1} - 2C)}{(p+s+1)(p+s) + 2(p+s+1) - l(l+1)} c_p \quad (7.21)$$

Fazendo $s = l$ em (7.21) e reagrupando os termos, obtemos

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+l) - (2Za^{-1} - 2C)}{(p+l+1)(p+l) + 2(p+l+1) - l(l+1)} c_p \quad (7.22)$$

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{p^2 + pl + pl + l^2 + p + l + 2p + 2l + 2 - l^2 - l} c_p$$

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{p^2 + pl + pl + p + 2p + 2l + 2} c_p$$

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{p^2 + p + 2pl + 2p + 2l + 2} c_p = \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{p(p+1) + 2p(l+1) + 2(l+1)} c_p$$

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{p(p+1) + 2(l+1)(p+1)} c_p$$

$$c_{p+1} = \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{(p+1)(p+2l+2)} c_p \quad (7.23)$$

que é a fórmula de recorrência para obtermos os coeficientes c_p do polinômio

$$K(r) = r^l \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^p.$$

A série $K(r)$ não é convergente. Portanto, devemos truncá-la para algum $k \geq p$, ou seja, devemos fazer $c_k = c_{k+1} = c_{k+2} = c_{k+3} = \dots = 0$. Isto significa que o numerador (7.23) deve ser nulo para $p = k$:

$$\begin{aligned} 2C + 2Cl + 2Ck - 2Za^{-1} &= 0, \\ 2C(k + l + 1) &= 2Za^{-1}. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Os valores possíveis de k são $0, 1, 2, 3, \dots$, ou seja, podemos truncar o polinômio para qualquer valor de p . Como k e l são números inteiros, então podemos fazer

$$n = k + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.25)$$

A Equação (7.25) mostra que

$$l \leq n - 1,$$

ou seja, l pode variar de 0 até $n - 1$. Usando (7.25) em (7.24), obtemos

$$Cn = Za^{-1}. \quad (7.26)$$

Usando o valor de $C = (-2E/ae'^2)^{1/2}$ em (7.26), obtemos

$$\begin{aligned} \left(-\frac{2E}{ae'^2}\right)^{1/2} n = \frac{Z}{a} &\Rightarrow -\frac{2E}{ae'^2} n^2 = \frac{Z^2}{a^2} \\ E &= -\frac{Z^2 e'^2}{2a} \frac{1}{n^2}. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Usando o valor de $a \equiv \hbar^2/\mu e'^2$ e $e' = e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ em (7.27), obtemos

$$E = -\frac{Z^2 \mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (7.28)$$

onde e a carga do elétron. A fórmula de Rydberg, Equação (2.55), pode ser obtida de (7.28). De fato,

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_n - E_k = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} - \left(-\frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 k^2}\right) = \frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right);$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right);$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

onde $R_H = 1,096776 \cdot 10^{-7} m$ é a constante de Rydberg. A Equação (7.25) mostra que a mais alta potência do polinômio

$$K(r) = r^l \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^p$$

é $k = n - l - 1$, ou seja,

$$K(r) = r^l \sum_{p=0}^{n-l-1} c_p r^p. \quad (7.29)$$

A função radial pode ser escrita substituindo (7.29) em (7.13):

$$R_{n,l}(r) = e^{-Cr} K(r) = e^{-\frac{Zr}{na}} r^l \sum_{p=0}^{n-l-1} c_p r^p, \quad (7.30)$$

onde $a \equiv \hbar^2 / \mu e'^2$. Os subíndices na função radial $R_{n,l}(r)$ foram adicionados para tornar explícita a dependência da função radial em relação aos números quânticos n e l . A função de onda completa para átomos hidrogenóides é dada, em coordenadas esféricas, por

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = R_{nl}(r) S_{lm}(\theta) T_m(\phi), \quad (7.31)$$

onde $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ e $T_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}$. Usando o elemento de volume em coordenadas esféricas,

$$dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi,$$

podemos normalizar a função de onda $\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, ou seja,

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1,$$

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^{\pi} S_{lm}^2(\theta) \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} T_m^2(\phi) d\phi = 1.$$

Estas integrais podem ser normalizadas separadamente, ou seja,

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1, \quad \int_0^{\pi} S_{lm}^2(\theta) \sin\theta d\theta = 1 \quad \text{e} \quad \int_0^{2\pi} T_m^2(\phi) d\phi = 1. \quad (7.32)$$

Usando (7.26) em (7.23), podemos reescrever a fórmula de recorrência para a determinação dos coeficientes c_p :

$$\begin{aligned}
c_{p+1} &= \frac{2C(p+l+1) - 2Za^{-1}}{p(p+1) + 2(l+1)(p+1)} c_p = \frac{2C(p+l+1) - 2Cn}{(p+1)(p+2l+2)} c_p \\
&= \frac{2Z}{na} \frac{(p+l+1) - n}{(p+1)(p+2l+2)} c_p \\
c_{p+1} &= \frac{2Z}{na} \frac{(p+l+1) - n}{(p+1)(p+2l+2)} c_p. \tag{7.33}
\end{aligned}$$

Como mostra a, a função radial $R_{n,l}(r)$ só depende dos números quânticos n e l , sendo que $n = 1, 2, 3, \dots$ e $0 \leq l \leq n - 1$.

Por exemplo, para $n = 1$ e $l = 0$, o polinômio (7.32) é dado por

$$R_{10}(r) = c_0 e^{-Zr/a}, \tag{7.34}$$

que representa a função radial para o estado fundamental. A constante c_0 é determinada usando a condição de normalização (7.32), ou seja,

$$\int_0^\infty |c_0|^2 e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1.$$

$$|c_0| = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2}.$$

Usando o valor de c_0 em (7.34), obtemos a função radial normalizada para $n = 1$ e $l = 0$:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}.$$

Usando procedimento análogo ao descrito anteriormente, podemos obter as funções radiais para átomos hidrogenóides. A seguir, listamos as funções radiais para $n = 1, 2$ e 3 :

Tabela 7.1. Funções radiais normalizadas para $n = 1, 2$ e 3 , onde associamos a letra s para $l = 0$, p para $l = 1$ e d para $l = 2$.

n	l	Função radial $R_{nl}(r)$
1	0	$R_{1s}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}.$
2	0	$R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a}$
	1	$R_{2p}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$

3	0	$R_{3s}(r) = \frac{1}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2r^2}{27a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
	1	$R_{3p}(r) = \frac{1}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2r^2}{6a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
	2	$R_{3d}(r) = \frac{1}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$

Multiplicando as funções radiais da Tabela 7.1 pelos respectivos esféricos harmônicos dados na Table 5.1, obtemos as respectivas funções de onda $\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ para os átomos hidrogenóides:

Tabela 7.2. Funções de onda normalizadas para átomos hidrogenóides para $n = 1, 2$ e 3 .

n	l	m	Funções de onda hidrogenóides $\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	$\varphi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
2	0	0	$\varphi_{200}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$
		-1	$\varphi_{21-1}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta e^{-i\phi}$
	1	0	$\varphi_{210}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{cos}\theta$
		1	$\varphi_{211}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta e^{i\phi}$
3	0	0	$\varphi_{300}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18Zr}{a} + \frac{2Z^2r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
		-1	$\varphi_{31-1}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6r - \frac{Zr^2}{a}\right) e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta e^{-i\phi}$
	1	0	$\varphi_{310}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6r - \frac{Zr^2}{a}\right) e^{-Zr/3a} \text{cos}\theta$
		1	$\varphi_{311}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6r - \frac{Zr^2}{a}\right) e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta e^{i\phi}$

$$\begin{array}{rcl}
-2 & \varphi_{32-2}(r, \theta, \phi) & = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}^2\theta e^{-2i\phi} \\
-1 & \varphi_{32-1}(r, \theta, \phi) & = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\phi} \\
2 & 0 & \varphi_{320}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} (3\cos^2\theta - 1) \\
1 & \varphi_{321}(r, \theta, \phi) & = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\phi} \\
2 & \varphi_{322}(r, \theta, \phi) & = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}^2\theta e^{2i\phi}
\end{array}$$

Como pode ser visto na Tabela 7.2, exceto quando $m = 0$, todas as funções de onda hidrogenóides são complexas. A energia dos átomos hidrogenóides não depende de m , ou seja, as funções de onda dos átomos hidrogenóides são na verdade degeneradas. Qualquer combinação linear de autofunções de níveis de energia degenerados é também uma autofunção do respectivo nível com o mesmo autovalor. Isto significa que podemos combinar as autofunções complexas para obter autofunções reais. Por exemplo, podemos combinar $\varphi_{21-1}(r, \theta, \phi)$ e $\varphi_{211}(r, \theta, \phi)$ para produzir uma função real com o mesmo autovalor, isto é,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{21-1}(r, \theta, \phi) + \varphi_{211}(r, \theta, \phi)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta e^{-i\phi} + \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta e^{i\phi} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta (\cos\phi - i\text{sen}\phi) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta (\cos\phi + i\text{sen}\phi) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta (2\cos\phi) \right] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \text{sen}\theta \cos\phi.
\end{aligned}$$

O fator multiplicativo $1/\sqrt{2}$ é a constante de normalização da combinação linear. Em coordenadas esféricas, temos que $x = r \text{sen}\theta \cos\phi$. Isto significa que a combinação linear anterior pode ser reescrita como

$$2p_x = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} \quad (7.1)$$

Uma segunda maneira de combinarmos as funções $\varphi_{21-1}(r, \theta, \phi)$ e $\varphi_{211}(r, \theta, \phi)$ para produzir uma segunda função real é

$$\begin{aligned} & \frac{1}{i\sqrt{2}} [\varphi_{211}(r, \theta, \phi) - \varphi_{21-1}(r, \theta, \phi)] \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta e^{i\phi} - \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta e^{-i\phi} \right] \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta (\cos\phi + i\text{sen}\phi) \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta (\cos\phi - i\text{sen}\phi) \right] \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta (2i\text{sen}\phi) \right] \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \text{sen}\theta \text{sen}\phi, \end{aligned}$$

em que $1/i\sqrt{2}$ é a constante de normalização da respectiva combinação linear. Lembrando que em coordenadas esféricas $y = r \text{sen}\theta \text{sen}\phi$, podemos reescrever esta combinação linear como segue:

$$2p_y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} y e^{-Zr/2a}. \quad (7.2)$$

A função $\varphi_{210}(r, \theta, \phi)$ é real e como $z = r \cos\theta$ em coordenadas esféricas podemos reescrevê-la como

$$\begin{aligned} \varphi_{210}(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta \\ 2p_z &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} z e^{-Zr/2a}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Por esta razão a chamamos de $2p_z$. Observe que as funções $2p_x$ e $2p_y$ continuam sendo autofunções do operador \hat{L}^2 , mas não são autofunções do operador \hat{L}_z . O procedimento usado anteriormente para obter funções reais a partir de funções complexas pode ser estendido para estados

mais altos. Essas funções reais podem ser obtidas a partir das funções complexas fazendo as substituições

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{sen}(|m|\phi) \\ \text{ou} \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{cos}(|m|\phi) \end{cases}$$

Quando $m = 0$ a função de onda já é real. A Tabela 7.1 lista as funções de onda hidrogenóides para $n = 1, 2$ e 3 .

Tabela 7.1. Orbitais hidrogenóides reais para $n = 1, 2$ e 3 .

n	l	m	Funções de onda hidrogenóides reais.
1	0	0	$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
2	0	0	$2s = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$
		-	$2p_x = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta \text{cos}\phi$
	1	0	$2p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{cos}\theta$
		1	$2p_y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \text{sen}\theta \text{sen}\phi$
3	0	0	$3s = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18Zr}{a} + \frac{2Z^2r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
		-	$3p_x = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6r - \frac{Zr^2}{a}\right) e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta \text{cos}\phi$
	1	0	$3p_z = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6r - \frac{Zr^2}{a}\right) e^{-Zr/3a} \text{cos}\theta$
		1	$3p_y = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6r - \frac{Zr^2}{a}\right) e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta \text{sen}\phi$
	2	-	$3d_{x^2-y^2} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}^2\theta \text{cos}2\phi$

		1	-	$3d_{xz} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta \cos\theta \cos\phi$
		0		$3d_{z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} (3\cos^2\theta - 1)$
		1		$3d_{yz} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}\theta \cos\theta \text{sen}\phi$
		2		$3d_{xy} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \text{sen}^2\theta \text{sen}2\phi$