

5 O Átomo de Hidrogênio

5.3 A densidade de probabilidade

A densidade de probabilidade, isto é a probabilidade por volume unitário, lembre-se do 4. postulado na seção 3.1, de encontrar o elétron num certo ponto é igual a $|\psi|^2$, se ψ for normalizada.

A densidade de probabilidade do estado (ou orbital) 1s (isto é $n = 1, l = 0$) é dada por

$$|\psi_{10}|^2 = (\pi a_0^3)^{-1} e^{-2r/a_0} \quad (1)$$

Então, a probabilidade de se encontrar o elétron num certo elemento de volume dV é dada por $|\psi|^2 dV$.

$p(r)$ é a função densidade de probabilidade radial, isto é a probabilidade de se encontrar o elétron numa casca esférica de raio r e espessura dr . Sendo o volume desta casca igual a $dV = 4\pi r^2 dr$, podemos escrever

$$p(r)dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

ou

$$p(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 \quad (3)$$

Substituindo a Eq. 1 na Eq. 2, teremos a função densidade de probabilidade radial do átomo de hidrogênio no seu estado fundamental

$$p_{10}(r) = (4r^2/a_0^3) e^{-2r/a_0} \quad (4)$$

A figura 1 demonstra $a_0 p_{10}(r)$ junto com uma zona marcada entre $0.5a_0$ e $1.5a_0$, cujo significado será explicado agora mesmo.

- ```

reset()//densidade de prob. do átomo de hidrogênio
u1:=x->2*exp(-x):
u11:=0.5^2*u1(0.5)^2:
u12:=1.5^2*u1(1.5)^2:
U1 := plot::Function2d(x^2*u1(x)^2, x = 0..6, Color =
 RGB::Red):(1,0)
U2 := plot::Arrow2d([0.5,0],[0.5,u11],Color = RGB::Green):
U3 := plot::Arrow2d([1.5,0],[1.5,u12],Color = RGB::Green):
plot(U1,U2,U3, AxesTitles=["r/a0","a0*p(r)"],
plot::Text2d("(n=1,l=0)",[2.5,0.35]))

```

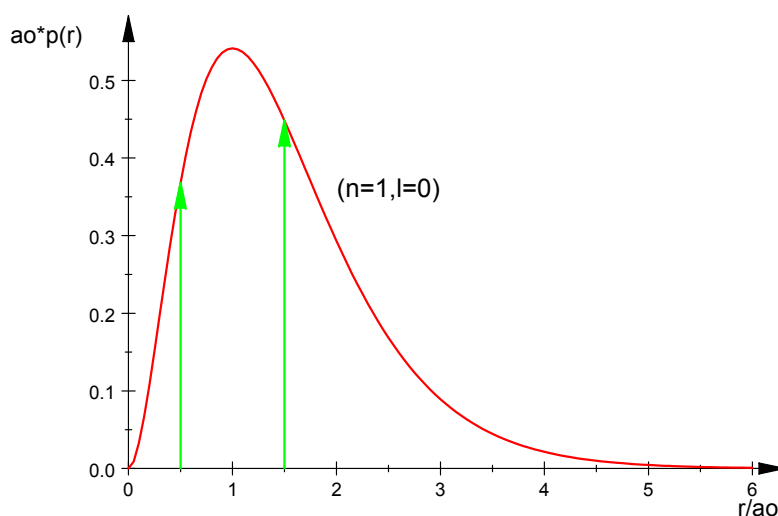


Fig. 1

A probabilidade  $P_{10}(r)$  -observe que P é uma maiúscula- de encontrar o elétron no estado fundamental numa distância entre  $r = a$  e  $r = b$ , por exemplo entre  $a = 0.5a_0$  e  $b = 1.5a_0$ , calculamos como integral sobre a densidade de probabilidade radial  $p_{10}(r)$  entre  $a$  e  $b$ .

$p_{nl}(r)dr$  é, como vimos, a probabilidade de encontrar o elétron no estado  $(n,l)$  em qualquer lugar com coordenada radial entre  $r$  e  $r + dr$  e é definida por

$$p_{nl}(r)dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

À função  $p_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$  dá-se também o nome de Função de Distribuição Radial,  $D(r)$ . Ela é uma densidade de probabilidade no sentido de que, multiplicado por  $dr$ , dá a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer lugar no interior de uma casca esférica de raio  $r$  e espessura  $dr$ . (A dimensão de  $R$  é  $L^{-3/2}$ , então  $\dim(p_{nl}(r)) = L^{-1}$ .  $p_{nl}(r) \cdot dr$  é um número puro, não tem dimensão, pois é uma probabilidade. Num espaço de  $z$  dimensões, uma função de onda é da dimensão  $L^{-z/2}$ .)

A probabilidade buscada será

$$P_{10}(r) = \int_{a,b} p_{nl}(r)dr = \int_{a,b} |R_{10}(r)|^2 r^2 dr = 4a_0^{-3} \int_{a,b} r^2 e^{-2r/a_0} dr$$

Por meio da integração por partes obteremos

$$P_{10}(r) = 4a_0^{-3} [e^{-2r/a_0} (-a_0 r^2/2 - a_0^2 r/2 - a_0^3/4)]_{0.5a_0, 1.5a_0} = 0,4965$$

A avaliação da integral podemos deixar para o MUPAD

```

• reset():
 F:=exp(-2*r/a)*(-a*r*r/2 -a*a*r/2 - a*a*a/4):
 B:=float(subs(F*4/a^3,r=1.5*a)):
 A:=float(subs(F*4/a^3,r=0.5*a)):
 P:=B-A

```

0.4965085218

Para lembrar-nos da Regra do Trapézio, veja capítulo\_5, calculamos nossa probabilidade também por meio deste método numérico

```

• reset()://Regra do Trapézio para n = 1, l=0
 N:=1.5:H:=0.01:a:=1:// área debaixo da curva de P(r) até
 r=1.5.
 f:=4*a^(-3)*r^2*exp(-2*r/a):
 r:=N:
 fN:=f://último valor
 r:=0:
 f0:=f:
 s:=0:
 for r from 0 to N step H do
 s:=s+f:
 end_for:
 s:=s-(f0+fN)/2:
 integral:= float(s*H);

```

A integral com  $N = 1.5$  é igual a [0.5768074288](#) e com  $N = 0,5$  dará [0.0803075277](#). A diferença entre os dois números é  $P = 0.4965$ . A exatidão pode-se aumentar, reduzindo a largura dos passos  $H$ .

Podemos aproveitar da ocasião e demonstrar numericamente que a integral tomada entre 0 e infinito é um. Basta escolher  $N = 10$ , pois a contribuição de distâncias maiores para o valor de  $P$  podemos desconsiderar. O resultado para a distância  $r = N = 10a_0$  é [0.9999995438](#) com  $H = 0.01$

Acabamos de demonstrar, desta maneira, que a função radial do estado fundamental é normalizada, ou seja,

$$\int_0^{\infty} r^2 R(r)^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r/a_0} dr = 1 \quad (5)$$

Veja a Eq. 20.

A integral podemos avaliar usando a regra  $\int_0^{\infty} e^{-ax} x^n = \frac{n!}{a^{n+1}}$ , compare com capítulo\_5, 4.4 e mais adiante na seq. 5.4. A fórmula foi demonstrada em Mecânica ,seção 7.3, exemplo 4.

Alias, os valores de  $r$  medimos em unidades de  $a_0$  e é por isso que multiplicamos  $p(r)$  por  $a_0$ . Por exemplo, o máximo da curva (1,0) tem a coordenada horizontal  $r/a_0 = 1$  e a ordenada vertical é  $a_0 p_{10}(r) \approx 0.55$ . O valor de  $p_{10}(1a_0) = p_{10}(0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m})$  é muito grande, a saber  $0.55/a_0 = 0.55/(0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m}) \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Seria pouco prático traçar  $p(r)$  contra  $r$ .

(Compare também o applet no site da "Hyperphysics"

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>

que faz o cálculo da função  $P(r)$  automaticamente e grátis.)

Da figura 1 podemos deduzir que o máximo da curva da densidade de probabilidade radial ocorre na distância  $r_{\max} = 1a_0$ , ou seja, o máximo da curva  $p(r)$  contra  $r$  coincide com o menor raio do modelo de Bohr.

Este fato podemos comprovar rigorosamente, é só necessário calcular a derivada e igualá-la a zero. Já que as constantes multiplicativas não têm influência sobre o resultado, formamos só a derivada de  $e^{-2r/a_0} r^2$ , ou seja

$$d(e^{-2r/a_0} r^2)/dr = -2/a_0 \cdot e^{-2r/a_0} r^2 + 2r \cdot e^{-2r/a_0} = (1-r/a_0) e^{-2r/a_0} 2r := 0$$

A solução desta equação é  $1-r/a_0 = 0$  ou  $r = a_0$ . Já que a segunda derivada é negativa, temos em  $r = a_0$  um máximo da densidade de probabilidade radial. (Não é preciso determinar a segunda derivada, pois a função  $g(r) := e^{-2r/a_0} r^2$  toma para  $r = 0$  ou  $r = \infty$  o valor mínimo, ou seja zero, por isso, em  $r = a_0$  deve ficar um máximo.) Se fazermos as mesmas considerações para o estado  $n=2$ ,  $l=0$ , obteríamos um mínimo na posição  $r_{\min} = 2a_0$ . Confira com a seguinte figura 2 que ilustra o andamento da densidade de probabilidade radial para os três primeiros estados.

- `reset()//densidade de probabilidade radial do átomo hidrogênico`

```
u1:=x->2*exp(-x):
U1 := plot::Function2d(x^2*u1(x)^2, x = 0..12, Color =
 RGB::Green)//(1,0)
u2:=x->1/(2*sqrt(2))*(2-x)*exp(-x/2):
U2 := plot::Function2d(x^2*u2(x)^2, x = 0..12, Color =
 RGB::Blue)//(2,0)
```

```

u3:=x->1/(2*sqrt(6))*x*exp(-x/2):
U3 := plot::Function2d(x^2*u3(x)^2, x = 0..12, Color =
 RGB::Red)//(2,1)
plot(U1,U2,U3, AxesTitles=["Rho", "a_0 p(r)"],
 plot::Text2d(" (1,0)",[2.2,0.4]),
 plot::Text2d(" (2,1)",[4.0,0.22]),
 plot::Text2d(" (2,0)",[7.6,0.14]))

```

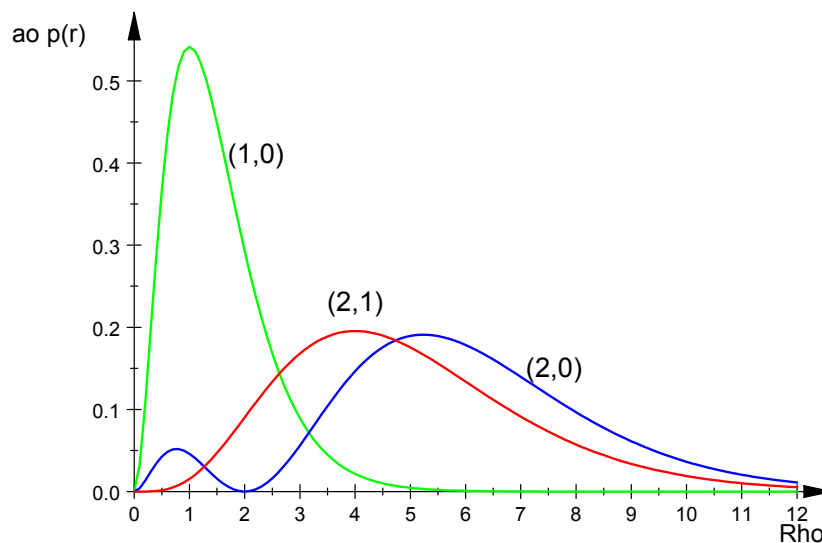


Fig. 2

O gráfico do estado (2,0), o primeiro estado excitado do hidrogênio, tem dois picos. O valor mais provável fica, neste caso, na distância  $r \approx 5.2 a_0$ . (O número dos picos das curvas de  $p(r)$  contra  $r$  é igual a  $n-l$ . A maioria dos átomos de hidrogênio ficam no estado fundamental 1s. Mas em todos os estados o elétron tem uma certa probabilidade de estar em diferentes lugares, não está circulando simplesmente numa órbita com raio fixo como foi postulado no modelo de Bohr.)

Devido à grande assimetria das funções de distribuição radial, esperamos que o valor esperado  $\langle r \rangle$  ou valor médio de  $r$  não corresponde à ubiquação dos máximos. É fácil comprovar isso para o estado fundamental. O valor esperado da distância do elétron ao núcleo no estado (1,0) é dado por

$$\langle r \rangle = \int r |\psi|^2 dV \quad \text{com } dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (6)$$

A integração sobre a parte angular proporciona 1, já que as funções dependendo dos ângulos são normalizadas. Resta-nos calcular a integral

$$\langle r \rangle = \int_0, \infty r R^2 r^2 dr = 4/a_0^3 \int_0, \infty r^3 e^{-2r/a_0} dr$$

Integrando por partes, ou usando a fórmula  $\int_0^{\infty} e^{-ax} x^n = \frac{n!}{a^{n+1}}$ , obteremos

$$\langle r \rangle = 4/a_0^3 [ e^{-2r/a_0} (-a_0 r^3/2 - 3a_0^2 r^2/4 - 3a_0^3 r/4 - 3a_0^4/8) ]_{0, \infty} = 3a_0/2$$

Isto demonstra que o valor médio de  $r$  no estado fundamental do hidrogênio é 50% maior que o valor mais provável de  $r$ .

MAPLE dá para a integral o valor  $3a_0^4/8$  o que resulta em  $\langle r \rangle = 3a_0/2$ .

**> int(r^3\*exp(-2\*r/a), r=0..infinity);**

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left( -\frac{3}{8} a^4 e^{\left(-\frac{2r}{a}\right)} - \frac{3}{4} a^3 e^{\left(-\frac{2r}{a}\right)} r - \frac{3}{4} a^2 e^{\left(-\frac{2r}{a}\right)} r^2 - \frac{1}{2} a r^3 e^{\left(-\frac{2r}{a}\right)} + \frac{3}{8} a^4 \right)$$

Se pudermos medir o "raio" do átomo de hidrogênio no orbital 1s, ou seja no estado fundamental, veremos que esse valor experimental coincide com  $\langle r \rangle = 1.5 a_0 \approx 0.8 \cdot 10^{-10} \text{m}$ . (Se se faz um grande número de medições da distância do elétron do núcleo, o valor médio será  $1.5 a_0$ . Mas, cada medição dará um resultado diferente, visto que a função de onda não é uma autofunção do operador correspondente a  $r$ . Mais tarde veremos que neste caso, quando  $\psi$  não é autofunção do operador, se pode escrever  $\psi$  como superposição de autofunções.)

A expressão geral para o raio médio de um orbital com números quânticos  $n$  e  $l$  é dada por

$$\langle r \rangle_{n,l} = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} \cdot \frac{a_0}{Z} \quad (7)$$

A fórmula realça também o fato de que os orbitais são puxados contra o núcleo quando  $Z$  aumenta. O "raio" de urânio é quase 100 vezes menor do que o do átomo de hidrogênio. O elétron num orbital 1s de átomo de urânio nota uma aceleração forte e se deve tomar em conta efeitos relativísticos na sua descrição (existe uma formulação relativística da equação de Schrödinger).

Os químicos salvaram certos aspectos do modelo de Bohr substituindo a órbita pelo orbital. Um orbital é uma função de onda que descreve a distribuição de um elétron num átomo. Todos os orbitais do átomo de hidrogênio têm a forma

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l} Y_{l,m} \quad (8)$$

Um orbital é, essencialmente, o que chamamos de estado do elétron dentro do átomo. Todo orbital do átomo de hidrogênio é definido por três números quânticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ . Os dois números  $l$  e  $m$  vem das soluções angulares. Quando  $n = 1$  diz-se que o elétron está na *camada* K. Para  $n = 2,3,4$ , etc. dizemos que o elétron está na camada L, M, N, etc. Por sua vez, cada camada é dividida em subcamadas, que correspondem aos diferentes conjuntos de números quânticos  $l$  e  $m$ .

## 5.4 A abordagem teórica

Na seção anterior estudamos os conceitos básicos com respeito ao átomo de hidrogênio e calculamos numericamente algumas funções de onda. Falamos também da importância dos polinômios associados de Laguerre para a formulação das funções radiais.

Resta-nos agora um estudo mais teórico dos temas já introduzidos numa maneira bastante prática.

No cálculo numérico fizemos as substituições

$$r = \rho/\alpha; \quad \alpha = 2Z/na_0; \quad a_0 = \hbar^2/\mu e^2 \quad (\text{ou } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \cdot \hbar^2/\mu e^2 \text{ no sistema internacional})$$

A energia foi introduzida pela equação

$$E = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad (9)$$

Os valores permitidas para a energia total dependem do número quântico  $n$ .

Aplicando estas abreviaturas, podemos reduzir a equação de Schrödinger a uma forma bastante simples

$$R''(\rho) + 2/\rho R'(\rho) + (n/\rho - 1/4 - l(l+1)/\rho^2) R(\rho) = 0 \quad (10)$$

A nova variável  $\rho$  não tem dimensão devido ao fator de escala  $\alpha$  que é proporcional a  $a_0^{-1}$ . Para valores grandes de  $\rho$  (no limite  $\rho \rightarrow \infty$ ) a equação radial reduz-se a

$$R''(\rho) = R(\rho)/4 \quad (11)$$

cujas soluções são

$$R(\rho) = e^{\rho/2} \text{ e } R(\rho) = e^{-\rho/2} \quad (12)$$

Somente podemos aceitar  $R(\rho) \approx e^{-\rho/2}$ , pois a outra solução conduz a valores tendendo a infinito. O método a seguir para os valores finitos de  $\rho$  seria tentar uma escolha da forma

$$R(\rho) = f(\rho) e^{-\rho/2} \quad (13)$$

onde  $f(\rho)$  é um polinômio de teste a ser encontrada. (Um procedimento similar foi usado no caso do OHS na seção 4.4, capítulo 5.) Devemos substituir (13) na (10). (Isso é uma tarefa "straightforward" mas um pouco árduo.)

$$R'(\rho) = f'(\rho)e^{-\rho/2} - 1/2 f(\rho) e^{-\rho/2}$$

$$R''(\rho) = f''(\rho)e^{-\rho/2} - f'(\rho)e^{-\rho/2} + 1/4 f(\rho) e^{-\rho/2}$$

Substituindo e rearranjando e dividindo a equação resultante por  $e^{-\rho/2}$  ( $\neq 0$ ) obteremos a seguinte equação diferencial para  $f(\rho)$

$$f''(\rho) + (2/\rho - 1)f'(\rho) + ((n-1)/\rho - l(l+1)/\rho^2) f(\rho) = 0 \quad (14)$$

Para resolver esta equação provamos uma série de potências com um expoente  $s$  a determinar:

$$f(\rho) = \rho^s (b_0 + b_1 + b_2 + \dots) = \rho^s \sum_{k=0, \infty} b_k \rho^k, \text{ seja } b_0 \neq 0 \quad (15)$$

Esta série substituímos na equação (14) e reuniremos potências iguais em  $\rho$ . Para que a série resultante seja válida para cada valor de  $\rho$ , então todos os coeficientes devem ser zero, confira o análise análogo no caso do OHS na seção 4.4. A menor potência de  $\rho$  é  $\rho^{s-2}$  e igualando o coeficiente dela a zero obtemos

$$b_0 [(s(s-1) + 2s - l(l+1))] = b_0 [s(s+1) - l(l+1)] = 0 \quad (16)$$

Os valores de  $s$  que satisfazem (16) são  $s = l$  ou  $s = -(l+1)$ .



O segundo valor conduz a um valor infinito de  $f(\rho)$  para  $\rho = 0$ .  
Resta-nos, então, a escolha  $s = l$ , ou seja

$$f(\rho) = \rho^l \sum_{k=0, \infty} b_k \rho^k \quad (17)$$

A equação com o coeficiente da potência geral  $\rho^{k+s-1}$  é

$[(k+s+1)(k+s) + 2(k+s+1) - l(l+1)] b_{k+1} - (k+s+1-n)b_k = 0$ , que com  $s = l$  proporciona

$$b_{k+1}(k+l+1)(k+l) + 2(k+l+1) - l(l+1) - (k+l+1-n)b_k = 0$$

Assim, como no caso do OHS, obtemos uma relação de recorrência que nos permite calcular, sucessivamente, os coeficientes  $b_k$  em termos de  $b_0$

$$b_{k+1} = \frac{k+l+1-n}{2(k+1)(l+1)+k(k+1)} \cdot b_k \quad (18)$$

No caso  $k \rightarrow \infty$  resulta  $b_{k+1}/b_k \rightarrow 1/k$ , confira 4.4. Isso significa que  $f(\rho)$  tende a infinito para  $k \rightarrow \infty$ . A solução deste problema consta em cortar a série e fazer dela um polinômio de grau finito. Todos os coeficientes devem tornar-se zero a partir de certo índice  $k'$ . Se  $k$  na relação (18) for este índice máximo, então há de ser

$$n = k' + l + 1 \quad (19)$$

Todos os coeficientes com índice  $\geq k'+1$ , ou seja,  $b_{k'+1}, b_{k'+2}, \dots$  serão zero.

Como  $k'$  e  $l$  são números inteiros, então  $n$  é necessariamente um número inteiro,  $n = 1, 2, 3, \dots$  ( $n$  é o número quântico principal que determina segundo (9) a energia do átomo, a  $k'$  dá-se o nome de número quântico radial, as vezes escrito como  $n_r$ ).

$k'$  e  $l$  podem ter os valores  $0, 1, 2, 3, \dots$ , o que significa que para  $n = 1$  os valores de  $k'$  e  $l$  são zero. Para  $n = 2$  podemos ter  $l = 0$  e  $k' = 1$  ou  $l = 1$  e  $k' = 0$ .

Para a função radial (13) podemos, agora, escrever

$$n=1, l=0: \quad R_{10}(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot \rho^0 \cdot b_0 = b_0 e^{-\rho/2} \text{ com só um termo na série (17).}$$

Para  $n=2, l=0, k'=1$ , e usando (18), obtemos

$$b_1 = (0+0+1-2)/[2(0+1)(0+1)+0(0+1)]b_0 = -b_0/2$$

ou seja  $R_{20}(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot (b_0 + b_1\rho) = b_0 e^{-\rho/2} (1 - \rho/2)$

Para  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $k' = 0$ , obtemos  $R_{2,1}(\rho) = b_0 \rho e^{-\rho/2}$  etc. (Veja os exemplos a seguir.)

### Resumindo:

As três equações a usar são

$$n = l + k' + 1$$

$f(\rho) = \rho^l (b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \dots + b_k\rho^k)$  (tomando em conta a Eq. (18))

$$R_{nl}(\rho) = f(\rho) e^{-\rho/2}$$

Para as integrais usamos:  $\int_0^{\infty} e^{-ax} x^n = \frac{n!}{a^{n+1}}$

### Exemplos:

Para ilustrar o método geral, vamos calcular detalhadamente as três funções normalizadas  $R_{3,0}$ ,  $R_{3,1}$  e  $R_{3,2}$

Neste caso,  $n = 3$ , a relação (19) permite as três combinações seguintes

$l = 0, k' = 2$ ;  $l = 1, k' = 1$ ;  $l = 2, k' = 0$ . As três funções radiais correspondentes são

$$R_{30}(\rho) = \rho^0 (b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2) e^{-\rho/2} = (b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2) e^{-\rho/2}$$

$$R_{31}(\rho) = \rho (b_0 + b_1\rho) e^{-\rho/2}$$

$$R_{32}(\rho) = \rho^2 b_0 e^{-\rho/2}$$

Com ajuda de (18) determinamos  $b_1$  e  $b_2$  em função de  $b_0$ . O fator de normalização  $b_0$  se determina, finalmente, por meio de normalização.

(Para normalizar as funções radiais, temos que avaliar a integral na equação

$$\int_{0,\infty} R_{nl}(r)^2 r^2 dr := 1 \quad (20)$$

Ilustramos o cálculo para o caso  $n=1, l=0$ , utilizando a variável  $\rho = \alpha r$ :

$$R_{10}(\rho) = b_0 e^{-\rho/2}, \quad r^2 = (\rho/\alpha)^2, \quad dr = 1/\alpha d\rho \quad \text{sendo} \quad \alpha := 2Z/na_0$$

$$\int_{0,\infty} R_{10}(r)^2 r^2 dr = b_0^2/\alpha^3 \int_{0,\infty} e^{-\rho} \rho^2 d\rho = b_0^2/\alpha^3 \cdot 2!/1^{2+1} = 2b_0^2/\alpha^3 := 1$$

$$b_0 = \alpha^{3/2}/2^{1/2} = 2(Z/a_0)^{3/2} \quad (21)$$

$$R_{10}(\rho) = 2 (Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2} \quad (22)$$

Um cálculo mais breve será:  $R_{10}(r) = b_0 e^{-\alpha r/2} \rightarrow b_0^2 \int_{0,\infty} e^{-\alpha r} r^2 dr = b_0^2 \cdot 2!/ \alpha^3 := 1$ )

**$R_{30}$ :  $n=3, l=0, k'=2$ ;  $\rho = \alpha r$**

$$b_1 = (0 + 0 + 1-3)/(2 \cdot 1 \cdot 1 + 0) \cdot b_0 = -b_0; \quad b_2 = b_0/6$$

$$R_{30} = 1/6 \cdot b_0 \cdot e^{-\rho/2} (6 - 6\rho + \rho^2) \quad (23)$$

Cálculo de  $b_0$ :

$$b_0^2 \int_{0,\infty} e^{-\alpha r} (1 - \rho + \rho^2/6) r^2 dr := 1, \text{ substituindo } \rho = \alpha r \text{ resulta}$$

$$b_0^2 \cdot 2/\alpha^3 := 1, \text{ ou seja } b_0 = \alpha^{3/2}/\sqrt{2}; \text{ introduzindo } \alpha = 2Z/na_0 = 2Z/3a_0 \text{ obtemos}$$

$$b_0 = 2/(3\sqrt{3}) \cdot (Z/a_0)^{3/2}. \text{ Substituindo este resultado em (23), obtemos}$$

$$R_{30}(\rho) = 1/(9\sqrt{3}) \cdot (Z/a_0)^{3/2} \cdot (6 - 6\rho + \rho^2) \cdot e^{-\rho/2}$$

**$R_{31}$ :  $n=3, l=1, k'=1$ ;**

$$b_1 = (0+1+1-3)/(2(0+1)(1+1)+0(0+1)) \cdot b_0 = -b_0/4$$

$$R_{31} = 1/4 \cdot b_0 \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho (4 - \rho) \quad (24)$$

$$b_0^2/16 \int_{0,\infty} e^{-\alpha r} \rho^2 (4-\rho)^2 r^2 dr := 1$$

$$b_0^2/16 [16\alpha^2 4!/ \alpha^5 - 8\alpha^3 5!/ \alpha^6 + \alpha^4 6!/ \alpha^7] := 1$$

$$b_0 = \alpha^{3/2}/3; \text{ substituindo } b_0 \text{ e } \alpha = 2Z/3a_0 \text{ em (24), resulta}$$

$$R_{31}(\rho) = 1/(9\sqrt{6}) \cdot (Z/a_0)^{3/2} \cdot \rho(4 - \rho) \cdot e^{-\rho/2}$$

**R<sub>32</sub>: n=3, l=2, k'=0;**

$$R_{32} = b_0 \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho^2 \quad (25)$$

$$b_0^2 \alpha^4 \int_0^\infty e^{-\alpha r} r^6 dr = b_0^2 6!/\alpha^3 := 1$$

$b_0 = \alpha^{3/2}/\sqrt{6!}$ ; substituindo  $b_0$  e  $\alpha = 2Z/3a_0$  em (25), resulta

$$R_{32}(\rho) = 1/(9\sqrt{30}) \cdot (Z/a_0)^{3/2} \cdot \rho^2 \cdot e^{-\rho/2}$$

Confira Eq. 35.

## 5.5 Polinômios de Laguerre

Da mesma maneira como nos últimos exemplos, poderíamos calcular  $R_{nl}(\rho)$  para qualquer valor de  $n$  e  $l$ . Mas, existe um método mais direto para obter as funções  $R_{nl}(\rho)$ , o método dos polinômios de Laguerre.

Começamos com reescrever a função de onda radial  $R(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho)$  na forma  $R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l w(\rho)$ . Podemos estabelecer facilmente uma equação para  $w(\rho)$

$$f'(\rho) = l \rho^{l-1} w + \rho^l w' = \rho^l (l/\rho w + w')$$

$$f''(\rho) = l(l-1)\rho^{l-2} w + l \rho^{l-1} w' + l \rho^{l-1} w' + \rho^l w''$$

$$= \rho^l [ l(l-1)/\rho^2 \cdot w + 2l/\rho \cdot w' + w'' ]$$

Obtemos, assim, a seguinte equação para  $w(\rho)$

$$\rho w'' + [2(l+1) - \rho] w' + (n - l - 1)w = 0 \quad (26)$$

Esta equação tem a forma geral

$$(\rho d^2/d\rho^2 + (a-\rho) d/d\rho + b) v(\rho) = 0 \quad (27)$$

A solução de (27) para  $a = 1$  e  $b = t$  são os *polinômios de Laguerre de grau k*  $L_t(\rho)$ :

$$(\rho d^2/d\rho^2 + (1-\rho) d/d\rho + t) L_t(\rho) = 0 \quad (28)$$

Os polinômios  $L_t(\rho)$  são definidos por

$$L_t(\rho) = e^\rho \frac{d^t}{d\rho^t} [\rho^t e^{-\rho}] \quad (29)$$

A  $s$ -ésima derivada de  $L_t(\rho)$  é denominado de polinômio associado de Laguerre de grau  $t - s$

$$L_t^s(\rho) = d^s/d\rho^s [L_t(\rho)] \quad (30)$$

Os polinômios associados satisfazem a equação

$$(\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (s+1-\rho) \frac{d}{d\rho} + (t-s)) L_t^s(\rho) = 0 \quad (31)$$

(Isso se pode demonstrar derivando (28)  $s$ -vezes.)

Escrevendo  $s := 2l + 1$  e  $t := n + l$ , vemos que a Eq. 31 é idêntica com a Eq. (26) e que, por isso, vale

$$w(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (32)$$

(Na literatura encontra-se também a notação  $L_{n-l-1}^{2l+1}$  em vez de  $L_{n+l}^{2l+1}$ , pois o grau dos polinômios é  $n+l - (2l+1) = n-l-1$ . A ordem é  $2l+1$ .)

As funções  $e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  são chamados de *funções associadas de Laguerre*.)

Então, podemos expressar as soluções da equação radial da seguinte maneira

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (33)$$

onde  $N_{nl}$  é um fator de normalização. Tomamos  $N_{nl}$  com signo negativo, para obter  $R_{nl}$  com signo positivo. Já que só  $R^2$  tem significado físico, o signo de  $R$  não tem importância.

Com o seguinte pequeno programa do MUPAD podemos calcular para todo  $n$  e  $l$  as funções radiais normalizadas (33). O programa calcula  $R_{32}$  baseando-se nas fórmulas (29) e (30) e na seguinte fórmula para  $N_{nl}$

$$N_{nl} = - \left\{ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

```

• reset();//polinômios de Laguerre e função radial R
n:=3:l:=2:
m:=n+1:s:=2*l+1:
Lt:=simplify(exp(x)*diff(x^m*exp(-x),x$m)):
Lts:=simplify(diff(Lt,x$s)):
X1:=(2*Z/(n*a))^3:
X2:=fact(n-1-1)/(2*n):
X3:=(fact(n+1))^3:
N:=-sqrt(X1*X2/X3):
R:=N*Lts:
simplify(e^(-rho/2)*rho^l*factor(R));

```

$$\frac{\rho^{1/2}}{30} \frac{\rho^2}{\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}} e^{-\rho/2}$$

A forma padrão de escrever este resultado é

$$R_{32}(\rho) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2} \quad (35)$$

A demonstração da fórmula (34) podemos fazer da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 \int_{0,\infty} R_{nl}(r)^2 r^2 dr &= \int_{0,\infty} N_{nl}^2 R(\rho)^2 r^2 dr = \\
 &= N_{nl}^2 (1/\alpha)^3 \int_{0,\infty} (L_{n+l}^{2l+1})^2 e^{-\rho} \rho^{2l+2} d\rho = N_{nl}^2 (1/\alpha)^3 \cdot 2n[(n+l)!]^3 / (n-l-1)! := 1 \\
 N_{nl}^2 &= \alpha^3 (n-l-1)! / 2n[(n+l)!]^3; \quad N_{nl} = \pm \{\alpha^3 (n-l-1)! / 2n[(n+l)!]^3\}
 \end{aligned}$$

Na resolução da integral fizemos uso da seguinte fórmula geral

$$\int_{0,\infty} L_t^s L_t^s e^{-\rho} \rho^{s+1} d\rho = (2t-s+1)(t!)^3 / (t-s)! \cdot \delta_{t,t'} = 2n[(n+l)!]^3 / (n-l-1)! \cdot \delta_{t,t'}$$

onde  $t := n + l$  e  $s = 2l + 1$

## 5.6 A molécula diatômica (o "rotador" rígido)

O espectro emitido por uma molécula pode ser dividido em três regiões espectrais correspondentes aos diferentes tipos de transições entre os estados quânticos moleculares. Agora vamos falar sobre os espectros de rotação de uma molécula diatômica que possui um momento de dipolo elétrico. Estes espectros são encontrados na região do infravermelho longínquo ( $30$  até  $50 \cdot 10^{-6}$  m). Os espectros de vibração e rotação enquadram-se na zona de  $1$  até  $5 \cdot 10^{-6}$  m.

Para a descrição do modelo da molécula diatômica (como duas massas, distando  $R_0$  uma da outra, girando em torno de seu centro de massa comum) utilizamos, como no caso do átomo de hidrogênio, o conceito de um só corpo com massa reduzida  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  que circula em torno do CM a uma distância  $R_0$ , veja seção 5.1, capítulo\_9. Aqui  $m_1$  e  $m_2$  são as massas dos núcleos. O problema dos dois corpos foi tratado na seção 5.1 do curso de Mecânica.

Se  $v$  é a velocidade da massa reduzida  $\mu$ , sua energia cinética de rotação será  $E_r = \mu v^2 / 2$  e seu momento angular  $L = \mu v R_0$ .  $R_0$  = distância internuclear.

Se utilizamos o *momento de inércia*  $I = \mu R_0^2$ , a energia  $E_r$  poderá ser escrita como  $E_r = L^2 / 2I$ .  $I$  é momento de inércia, ou a inércia rotacional, em torno do eixo de rotação, p. ex. o eixo  $z$ .

A equação de Schrödinger (8) da seção 5.1 (capítulo\_9) se simplifica neste caso, já que  $r = \text{const.}$  e  $U$ , dependendo só de  $r$ , podemos tomar igual a zero. Temos, pois,

$$\Delta \psi + 8\pi^2 \mu / h^2 \cdot E \psi = 0, \quad (36)$$

onde  $E = E_r$ . Introduzindo  $\beta := 2\mu R_0^2 E / \hbar^2$  obteremos em coordenadas polares

$$(\partial^2 / \partial \theta^2 + \cos \theta / \sin \theta \partial / \partial \theta + 1 / \sin^2 \theta \partial^2 / \partial \varphi^2) \psi(\theta, \varphi) + \beta \psi(\theta, \varphi) = 0 \quad (37)$$

Esta equação podemos separar  $\psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$  para obter as duas equações

$$d^2 \Phi / d\varphi^2 + m^2 \Phi = 0 \quad (38)$$

$$d^2 \Theta / d\theta^2 + \cos \theta / \sin \theta d\Theta / d\theta + (\beta - m^2 / \sin^2 \theta) \Theta(\theta) = 0 \quad (39)$$

Eq. 39 coincide com a Eq. 14 da seção 5.1, se escrevermos  $\beta = l(l+1)$ .

Já conhecemos a solução da Eq. 38 :  $\Phi(\varphi) \approx e^{im\varphi}$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Para resolver a Eq. 39, vamos efetuar uma mudança conveniente de variável, definindo  $s := \cos\theta$  e  $g(s) = \Theta(\cos\theta)$ :

$$d\Theta/d\theta = -\sin\theta dg/ds; \quad d^2\Theta/d\theta^2 = \sin^2\theta d^2g/ds^2 - \cos\theta dg/ds$$

Com isso, a equação diferencial para  $\Theta$  pode ser reescrita como

$$(1-s^2) d^2g/ds^2 - 2s dg/ds + [l(l+1) - m^2/(1-s^2)] g = 0 \quad (40)$$

Esta equação de Legendre tem como soluções os polinômios associados de Legendre de ordem  $m$

$$P_l^m(s) = (-1)^m (1-s^2)^{m/2} d^m/ds^m P_l(s), \quad (41)$$

onde os  $P_l(s)$  são polinômios do grau  $l$  (os polinômios de Legendre). As vezes as funções  $P_l^m$  são definidas sem escrever o fator de fase  $(-1)^m$ , como fizemos em 5.1, Eq. 22. Os polinômios 41 são, além do fator  $(-1)^m$ , idênticos com os polinômios 22 do átomo de hidrogênio.

$$P_l(s) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{ds^l} (s^2 - 1)^l \quad (42)$$

As soluções são válidas para valores inteiras de  $l$  e  $m$ ,  $l \geq |m|$  e  $|m| \geq 0$  e os polinômios são definidos no intervalo  $-1 \leq s \leq +1$ . Vemos que o valor máximo de  $m$  depende de  $l$ .

Por meio do seguinte programa podemos avaliar os polinômios 41 e 42:

```

• reset();//polinômios de Legendre
 l:=3:m:=2:
 Pl:=2^(-l)*fact(l)^(-1)*diff((x^2-1)^l,x $ l):
 Pl:=simplify(%);
 Plm:=((-1)^m*(1-x^2)^(m/2)*diff(Pl,x $ m));

```

$$\frac{x^2(5x^2 - 3)}{2} - 15x(x^2 - 1)$$



Usando MAPLE obtemos (com outro signo)

```

> with(orthopoly):
P(3,x);

```

$$\frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x$$

```

> LegendreP(3,0,x):
simplify(%, 'LegendreP');
>

```

$$\frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x$$

```

> LegendreP(3,2,x):
simplify(%, 'LegendreP');
>

```

$$15(x-1)(x+1)x$$

Na literatura não existe unanimidade ao respeito das definições dos polinômios. Para os valores próprios da Energia obtemos

$$E_l = l(l+1) \hbar^2 / 2\mu R_0^2, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (43)$$

e as autofunções são

$$\psi_{l,m}(\theta, \varphi) := Y_{l,m}(\theta, \varphi) = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (44)$$

A função  $\psi_{lm}$  deve ser normalizada. O fator de normalização é

$$N_{lm} = \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

A constante  $N_{lm}$  só é definida para  $|m| \leq l$ , uma vez que o fatorial não se define de um número negativo. As funções  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  são conhecidas como Harmônicos Esféricos.

Geralmente usa-se na Eq. 43 a variável  $J$  ao invés de  $l$ , ou seja  $E = J(J+1)\hbar^2/2I$ , onde  $I = \mu R_0^2$  é o momento de inércia.

Podemos ver que para um dado nível de energia, caracterizado por o valor de  $l$ , existem  $2l + 1$  possíveis autofunções, determinadas por o valor de  $m$  admitido (já que  $m = -l, -(l-1), \dots, 0, 1 \dots l$ ). Temos outra vez um caso de *degenerescência*

dos níveis de energia. Diz-se que os níveis de energia têm uma degenerescência do grau  $2l + 1$ , ou que são  $(2l+1)$  vezes "degenerados". (A *degenerescência* de um nível de energia é o número de estados quânticos com essa energia.) No caso do átomo de hidrogênio temos as condições

$$-l \leq m \leq l; 0 \leq l \leq n-1 \quad (46)$$

que levam a  $n^2$  autofunções para cada valor próprio  $E_n$ , pois

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} m = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n-1 = n^2 \quad (47)$$

Então, um dado nível de energia do átomo de hidrogênio é  $n^2$  vezes "degenerado". Na Eq. 47 usamos o fato de que para cada  $l$  existem  $2l + 1$  valores de  $m$  e o somatório sobre  $l$  cobre os valores possíveis de  $l$ . Mais adiante veremos, que um elétron pode ter, também, dois valores de *spin* (rodopio) o que conduz a um total de  $2n^2$  estados distintos do elétron para cada valor de  $E_n$ .

Nas seguintes figuras vemos a função  $Y_{20}$  em diagramas polares em dois e três dimensões. O ângulo  $t = \theta$  mede-se ao respeito do eixo  $z$  (por isso usamos  $t = \pi/2 - \theta$ ). As primeiras funções  $Y_{l,m}$  são:  $Y_{0,0} = (4\pi)^{-1/2}$ ,  $Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos(\theta)$ ,  $Y_{1,\pm 1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin(\theta)e^{\pm i\varphi}$ ,  $Y_{2,0} = 0.5(5/4\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$  etc.

- `reset()`:  
`t:=PI/2-t0://se mede o ângulo desde o eixo z`  
`Y20(t):=0.5*(5/(4*PI))^0.5*(3*cos(t)^2-1):`  
`plot(plot::Polar([ abs(Y20(t)),t0], t0 = -PI..PI),`  
`AxisTitles=["x","z"])`

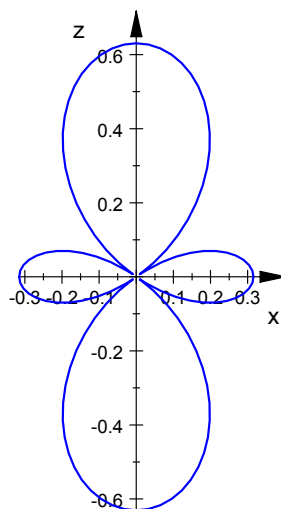


Fig. 4

```
Y20(t):=0.5*(5/(4*PI))^0.5*(3*cos(t)^2-1):
plot(plot::Spherical(
 [abs(Y20(t)),phi,t],
 phi = -PI..PI,t = -PI..PI,
 Mesh = [40, 20], Submesh=[0, 3]));
```

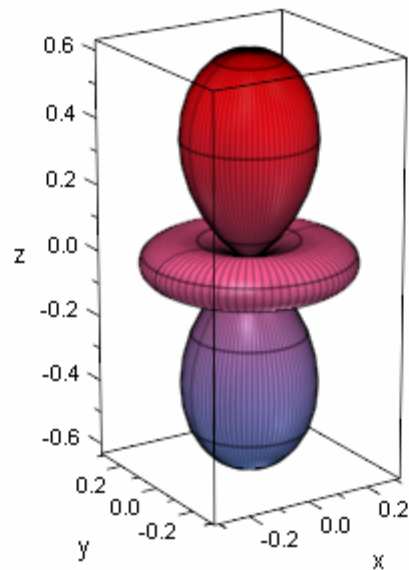


Fig. 5