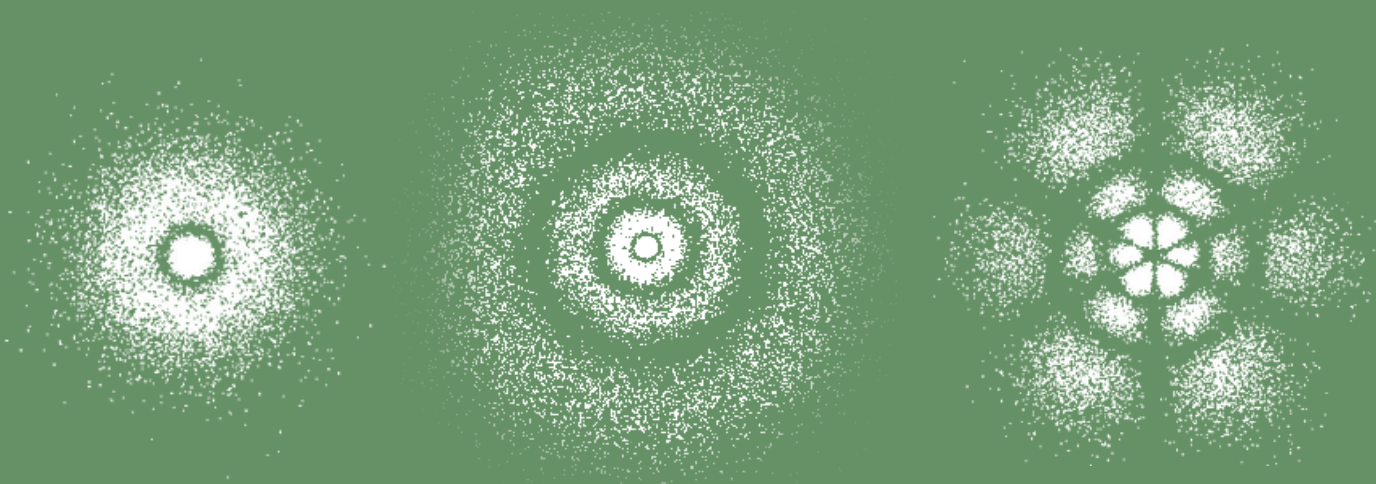


# *Equação de Schrödinger*

UM ESTUDO INTRODUTÓRIO DE  
MECÂNICA QUÂNTICA PARA ÁTOMOS  
HIDROGENÓIDES



*Bernardo Luís Maito Laitharth  
Carlos Ariel Samudio Pérez  
Alisson Cristian Giacomelli*



**PPGECM**

Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática  
Instituto de Humanidades, Ciências, Educação e Criatividade - IHCEC



CIP – Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

L189e Laitharth, Bernardo Luis Maito  
Equações de Schrödinger [recurso eletrônico] : um estudo introdutório de  
mecânica quântica para átomos hidrogenóides / Bernardo Luis Maito Laitharth,  
Carlos A. S. Pérez, Alisson C. Giacomelli. – Passo Fundo: EDIUPF, 2023.  
6 MB ; PDF. – (Produtos Educacionais do PPGECM).

Inclui bibliografia. ISSN  
2595-3672

Modo de acesso gratuito: <http://www.upf.br/ppgecm>. Este material integra  
os estudos desenvolvidos junto ao  
Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática (PPGECM), na  
Universidade de Passo Fundo (UPF), sob orientação do Prof. Dr. Carlos A. S.  
Pérez e coorientação do Prof. Dr. Alisson C. Giacomelli.

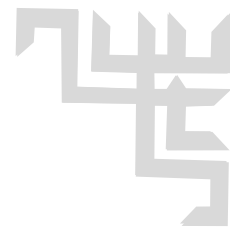
1. Física - Estudo e ensino (Superior). 2. Equação de Schrödinger. 3. Teoria  
quântica. 4. Orbitais atômicos. 5. Prática de ensino. I. Samudío Pérez, Carlos  
Ariel. II. Giacomelli, Alisson Cristian. III. Título. IV. Série.

CDU: 530.145

---

Bibliotecária responsável Juliana Langaro Silveira – CRB 10/2427





# APRESENTAÇÃO

Este produto educacional, desenvolvido junto ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática da Universidade de Passo Fundo, sob a orientação do Professor Dr. Carlos A. S. Pérez e coorientação do Professor Dr. Alisson C. Giacomelli, é direcionado ao ensino superior, configurando-se como um texto de apoio ao professor de Física, para o planejamento e desenvolvimento de suas aulas e ao estudante, como um auxílio em seus estudos. A dissertação que está associada a esse produto educacional, intitula-se “A Equação de Schrödinger e os Orbitais Atômicos: Um estudo introdutório de mecânica quântica para licenciaturas em Física” e teve como objetivo analisar quais as possíveis contribuições de um texto de apoio sobre as aplicações da equação de Schrödinger no estudo dos orbitais atômicos para a formação inicial de professores de Física. O produto tenta abordar assuntos iniciais de mecânica quântica tendo como foco a compreensão fenomenológica e as aplicações matemáticas da Equação de Schrödinger em um sistema ideal de um átomo do tipo hidrogênio. O texto foi elaborado de forma a proporcionar uma leitura de fácil compreensão com muitos exemplos e acompanhamentos nas resoluções matemáticas, eliminando a necessidade de busca de conceitos em outros materiais.

O produto está organizado em duas partes: a primeira parte apresenta alguns detalhes da teoria educacional utilizada como aporte teórico, tomando por referência de organização a Transposição Didática na perspectiva de Chevallard. Essas discussões teóricas são acompanhadas de reflexões sobre o processo de aprendizagem, particularmente da psicologia cognitiva, a partir de uma análise de teorias construtivistas. Posteriormente uma breve recapitulação histórica sobre o comportamento ondulatório da luz e os modelos atômicos é realizada. Na sequência, uma revisão matemática sobre probabilidades e números complexos é apresentada, com exercícios acompanhados e explicações guiadas, proporcionando a base para compreender os elementos fundamentais da teoria quântica. Essa revisão é seguida por uma explicação sobre a equação de onda e a função de onda, suas restrições e o seu significado físico. Assim encerra-se a primeira parte do texto. Na segunda parte, inicia-se uma introdução dos princípios gerais da mecânica quântica, apresentando os postulados, condições e



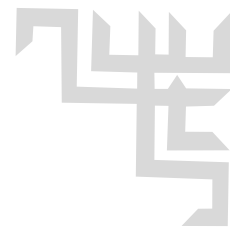
formalidades para a teoria, seguida de um estudo sobre o momento angular e a derivação e resolução da Equação de Schrödinger para um átomo de hidrogênio, assim como a visualização das formas dos orbitais, por meio de simulação e concluindo comparando com experimentos realizados em laboratório.

A aplicação deste produto, se deu em uma universidade do interior do estado do Rio Grande do Sul, em uma turma de Licenciatura em Física, durante o mês de julho de 2022, totalizando cinco encontros de 4 horas/aula cada, no turno da noite. As aulas ocorreram de forma expositiva e prática, em grupo e individual, com auxílio de recursos tecnológicos e textos de apoio.

O modo como este texto foi escrito permite a sua utilização em outras áreas do conhecimento, nas quais um entendimento básico sobre o funcionamento da teoria quântica é necessário. Espera-se que este material estimule o crescimento do saber por meio da abordagem proposta, como um material de auxílio ao professor e estudante de Física. Este material, assim como as atividades nele contidas, foi pensado a fim de seguir uma linha de raciocínio que se alinhe com a transposição didática e o construtivismo, tentando ao máximo implementar esse conteúdo de forma didática e compreensível.

O presente material está disponível para acesso livre no site do PPGECM, na aba “Produtos Educacionais do PPGECM” e no portal EduCapes.

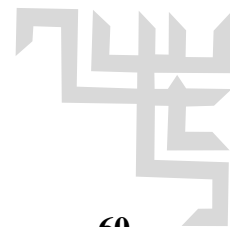
Por fim, o produto educacional, juntamente com a dissertação que o acompanha, foram aprovados no dia 05 de Abril de 2023.



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>DESENVOLVIMENTO INICIAL DA TEORIA QUÂNTICA .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1</b>	<b>O Comportamento ondulatório da luz .....</b>	<b>7</b>
1.1.1	<i>As Propriedades das ondas .....</i>	7
<b>1.2</b>	<b>A Quantização da energia .....</b>	<b>9</b>
1.2.1	<i>A Radiação do corpo negro ... ..</i>	9
1.2.2	<i>O efeito fotoelétrico ... ..</i>	9
<b>1.3</b>	<b>Os modelos atômicos .....</b>	<b>13</b>
1.3.1	<i>J. J. Thomson ... ..</i>	13
1.3.2	<i>Ernest Rutherford ... ..</i>	14
1.3.3	<i>Niels Bohr ... ..</i>	16
1.3.4	<i>Arnold Sommerfeld ... ..</i>	18
<b>1.4</b>	<b>O comportamento ondulatório da matéria .....</b>	<b>20</b>
<b>1.5</b>	<b>O princípio da incerteza .....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA MECÂNICA QUÂNTICA .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1</b>	<b>Revisão matemática .....</b>	<b>29</b>
2.1.1	<i>Números complexos .....</i>	29
2.1.2	<i>Exemplos de números complexos .....</i>	33
2.1.3	<i>Probabilidade .....</i>	35
2.1.4	<i>Distribuições probabilísticas .....</i>	36
2.1.5	<i>Propriedades das distribuições probabilísticas .....</i>	39
2.1.6	<i>Variância em distribuições probabilísticas .....</i>	42
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS DA FUNÇÃO DE ONDA .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Derivação da Equação de Schrödinger, através de métodos clássicos .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Interpretando a função de onda .....</b>	<b>51</b>
<b>3.3</b>	<b>Restrições e normalização da função de onda .....</b>	<b>54</b>
3.3.1	<i>Exercícios de normalização .....</i>	56





<b>4</b>	<b>O PROBLEMA DA PARTÍCULA EM UMA CAIXA .....</b>	<b>60</b>
<b>5</b>	<b>PRINCÍPIOS GERAIS DA MECÂNICA QUÂNTICA.....</b>	<b>70</b>
<b>5.1</b>	<b>Postulados da mecânica quântica.....</b>	<b>71</b>
<b>5.2</b>	<b>Notação de Dirac.....</b>	<b>77</b>
<b>5.3</b>	<b>Ortogonalidade, ortonormalidade e completude da função de onda.....</b>	<b>78</b>
<b>5.4</b>	<b>Comutação de operadores .....</b>	<b>80</b>
<b>5.5</b>	<b>Equação de Schrödinger para estados estacionários .....</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>MOMENTO ANGULAR... .....</b>	<b>86</b>
<b>6.1</b>	<b>Análise vetorial .....</b>	<b>87</b>
<b>6.2</b>	<b>Operadores do momento angular... .....</b>	<b>89</b>
<b>6.3</b>	<b>Autovalores dos operadores do momento angular... .....</b>	<b>94</b>
<b>6.4</b>	<b>Spin... .....</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>O MODELO MATEMÁTICO DOS ÁTOMOS.....</b>	<b>107</b>
<b>7.1</b>	<b>A Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas .....</b>	<b>108</b>
<b>7.2</b>	<b>Resolução da parte angular... .....</b>	<b>111</b>
<b>7.3</b>	<b>Resolução da parte radial .....</b>	<b>116</b>
<b>7.4</b>	<b>O Átomo de hidrogênio.....</b>	<b>118</b>
<b>7.5</b>	<b>Simulação dos resultados .....</b>	<b>129</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>133</b>
	<b>SOBRE OS AUTORES.....</b>	<b>130</b>



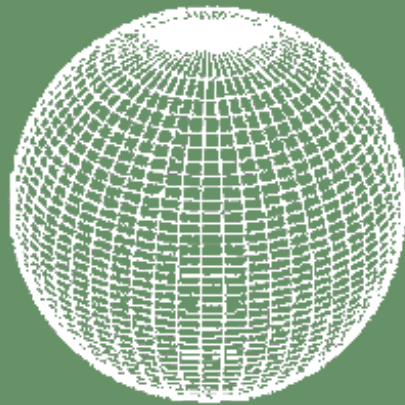


# DESENVOLVIMENTO INICIAL DA TEORIA QUÂNTICA

---

# 1

---



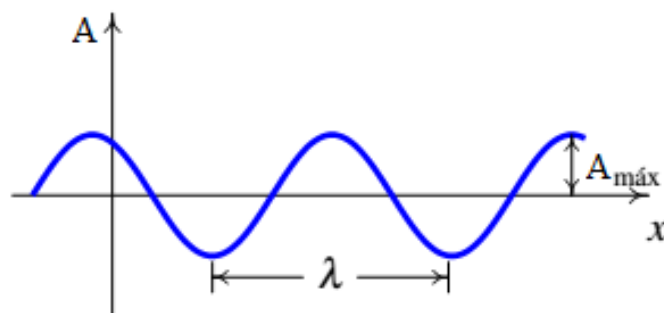
## 1.1 O Comportamento ondulatório da luz

Muitas das descobertas feitas sobre o comportamento atômico são dadas pelo estudo das ondas eletromagnéticas, estando elas dentro ou fora do espectro visível. O seu estudo se dá desde a radiação ultravioleta, que vem do Sol e queima a nossa pele até a sua interação com átomos e partículas subatômicas. Ondas são perturbações que se propagam em um meio ou até mesmo no vácuo e transportam energia através do espaço, porém não transportando matéria. Essas perturbações aparecem, por exemplo, na forma do movimento de um cristal de quartzo em um relógio, um pêndulo, o próprio som de um instrumento, quando jogamos algo em um copo de água, perturbando sua superfície, ou a luz (BROWN et al., 2021).

### 1.1.1 As Propriedades das ondas

As ondas possuem algumas propriedades, tais como: amplitude, comprimento de onda, frequência e velocidade de propagação. Observe a Fig. 1.1, a amplitude  $A$  de uma onda representa o tamanho de sua crista, ou vale, sendo medida a partir da parte central, independente se for crista ou vale. O comprimento de onda  $\lambda$  representa a distância entre duas cristas ou dois vales, equivale a um ciclo completo, ou seja, uma oscilação completa da onda. A frequência  $f$  é dada pelo número de oscilações que passam em um dado ponto em um determinado tempo e a velocidade depende de outros fatores, como o tipo de onda e o meio de propagação (BROWN et al., 2021).

Figura 1.1 - Propriedade de uma onda.



Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Radiação\\_eletromagnética](https://pt.wikipedia.org/wiki/Radia%C3%A7%C3%A3o_eletromagn%C3%A9tica). Acesso em: 12 mar. 2022.

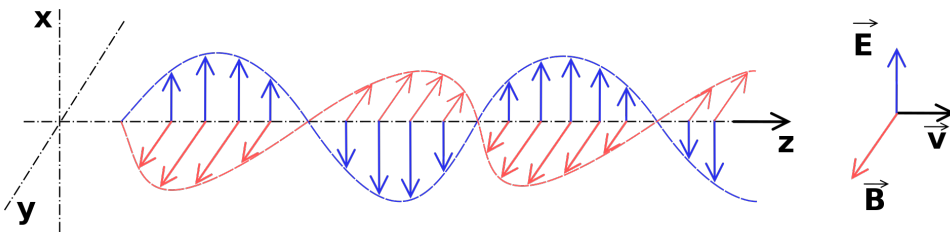


As ondas mecânicas, assim como as ondas eletromagnéticas, possuem velocidade de propagação definida por  $v$ . As ondas mecânicas viajam na velocidade do som, aproximadamente  $340m/s$ , essa velocidade dependente do meio de propagação, sendo diferente na água, no solo, no ar, etc; enquanto as ondas eletromagnéticas viajam com velocidade  $c = 2.997 \times 10^8m/s$  no vácuo, também tendo a sua velocidade afetada pelo meio onde se encontra. A relação entre o comprimento de onda e a frequência é dada por

$$v = \lambda f \quad (1.1)$$

Quando a superfície de um copo de água é perturbada, as ondas que se formam transportam energia através de oscilações na matéria, nesse caso, a água. Analogamente, a transmissão de energia no vácuo se dá pela oscilação periódica de campos elétricos e magnéticos, denominados ondas eletromagnéticas. No vácuo, todos os tipos de radiação eletromagnética, como micro-ondas, raios x, ondas de rádio, etc., se movem com velocidade constante  $c$ . A representação gráfica de uma onda eletromagnética se apresenta na Fig. 1.2.

Figura 1.2 - Onda eletromagnética.



Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Radiação\\_eletromagnética](https://pt.wikipedia.org/wiki/Radiação_eletromagnética). Acesso em: 12 mar. 2022.

Podemos observar, na figura acima, que uma onda eletromagnética é formada por campos elétricos e magnéticos oscilantes e perpendiculares entre si. Todas essas ondas possuem a mesma velocidade no vácuo e diferem somente na sua frequência e comprimento de onda. Quando o comprimento de onda, ou a frequência entra na zona visível do espectro eletromagnético para o olho humano, nós interpretamos esses diferentes valores como cores, do vermelho para o violeta e vice-versa, sendo a luz branca a mistura de todos os comprimentos de onda (BROWN et al., 2021). Na radiação eletromagnética, a energia é diretamente proporcional à frequência

$$E \propto f \quad (1.2)$$

Nesse sentido, a luz visível não é nociva para os seres humanos, porém frequências mais altas, como os raios ultravioletas do Sol, podem causar danos na forma de queimaduras e até mesmo câncer, se em exposição prolongada.

## **1.2 A Quantização da energia**

O início da física quântica se dá a partir da resolução de três problemas: a radiação do corpo negro, que recebeu contribuições de Max Planck; o efeito fotoelétrico apresentado por Albert Einstein; as linhas espectrais e a instabilidade do modelo atômico nuclear, esclarecidas por Niels Bohr. Sendo assim, faremos uma trajetória histórica elucidando os fatos de maior importância, através destes três problemas iniciais, tentando compreender os primeiros passos realizados na formulação da teoria quântica.

### **1.2.1 A radiação do corpo negro**

Do ponto de vista da física clássica, o entendimento do universo era simples. Os movimentos de objetos materiais podiam ser descritos pelas Leis de Newton e as propriedades da energia radiante podiam ser explicadas pelas relações matemáticas chamadas de Equações de Maxwell. Energia e matéria pareciam não possuir relações entre si. No entanto, alguns problemas começaram a surgir e não podiam ser explicados pelas teorias e relações já estudadas (BROWN et al., 2021).

De forma geral, a matéria, quando submetida a temperaturas maiores do que zero absoluto, transforma parte da sua energia interna em radiação eletromagnética. Essa energia pode ser classificada como energia térmica. Da mesma forma, toda a matéria também absorve alguma quantidade de radiação eletromagnética. Porém, se um objeto absorve todas as frequências de toda a energia que nele incide, é chamado do corpo negro. Existe uma relação entre a temperatura que esse objeto se encontra e a cor que ele apresenta como, por exemplo, quando um metal é aquecido o suficiente, começa a não só emitir calor na forma de radiação infravermelha, mas, também, radiação no espectro visível, indo de um tom vermelho até azulado, quando exposto a essas condições térmicas extremas (BLINDER; HOLDER, 2017). Essa energia emitida, em forma de calor, é caracterizada por inúmeros comprimentos de onda

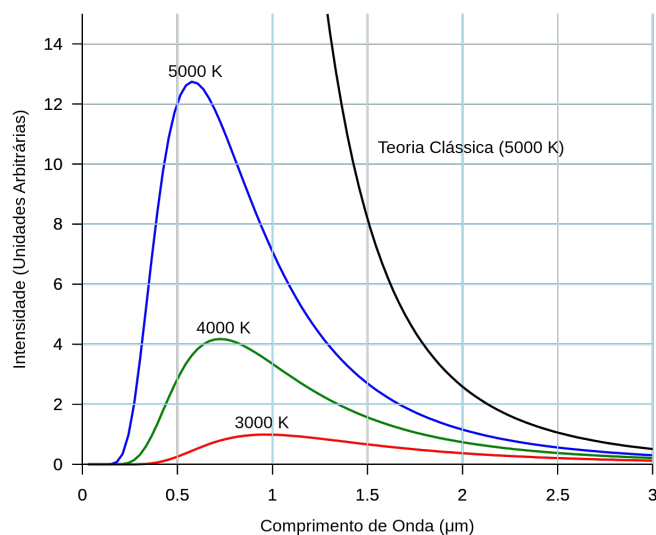
que variam de acordo com a temperatura. A relação entre energia e temperatura é dada pela Lei do deslocamento de Wien, que é uma constante,

$$T\lambda_{max} = 2897,6 \mu m K \quad (1.3)$$

onde a temperatura e o comprimento de onda são inversamente proporcionais, ou seja, um corpo em temperatura ambiente emite comprimentos de onda maiores, enquanto um corpo aquecido emite comprimentos de ondas menores.

Lord Rayleigh e J. H. Jeans desenvolveram uma equação para explicar a radiação do corpo negro em baixas frequências. Uma das grandes implicações propostas era a de que sempre que a frequência aumentava, pequenas quantidades infinitesimais de energia eram continuamente adicionadas no sistema. Classicamente, se assumia que a energia emitida por oscilações atômicas poderiam assumir qualquer valor contínuo. Essa equação, chamada de Lei de Rayleigh-Jeans, previa uma divergência da frequência quando estivesse próxima da região ultravioleta, porém os experimentos mostraram resultados um pouco diferentes. A curva demonstrada no experimento tinha uma forma de sino, o que não condizia com as ideias teóricas propostas. Essa discrepância ficou conhecida como catástrofe ultravioleta, conforme mostra a Fig. 1.3 (BLINDER; HOLDER, 2017).

Figura 1.3 - Gráfico representando a catástrofe ultravioleta.



Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Corpo\\_negro](https://pt.wikipedia.org/wiki/Corpo_negro). Acesso em: 5 mar. 2022.

Em 1900, Max Planck derivou corretamente a equação da radiação do corpo negro, introduzindo uma ideia tanto quanto ousada, na qual ao invés da energia ser absorvida ou

emitida de forma contínua, como era explicada pelas equações de Maxwell, introduziu a ideia de que essa energia seria composta por pacotes discretos, quantidades finitas de energia, as quais deu o nome de quantum, no plural, quanta. Essa ideia de quantização da energia é, por muitos, considerada o início da física quântica. Planck postulou que a energia de um quantum é dada pela multiplicação entre a frequência e a constante de Planck,

$$E = hf \quad (1.4)$$

onde  $h$  é uma constante de Planck, de valor  $h = 6,626.10^{-34} J \cdot seg$  (BLINDER; HOLDER, 2017).

De acordo com a Eq. (1.4), em temperaturas baixas, somente energia de baixa frequência seria emitida. Quando a temperatura do corpo sobe, a probabilidade de altas frequências serem emitidas também aumenta. Então, em qualquer temperatura, é muito mais provável que o corpo perca energia emitindo vários quanta de baixa energia do que somente um único quantum de energia muito alta. Nesse sentido, foi possível resolver o problema da catástrofe ultravioleta (BROWN et al., 2021).

### 1.2.2 O Efeito fotoelétrico

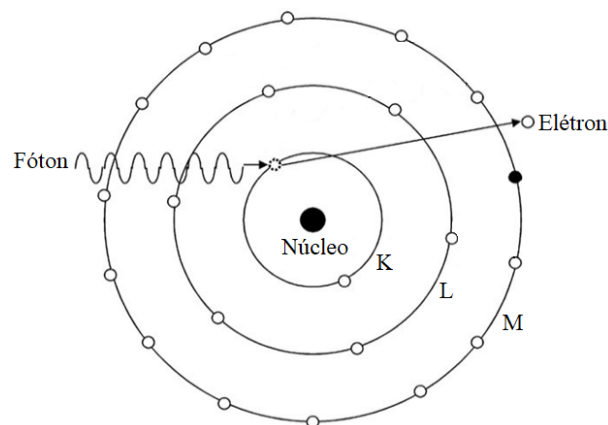
A proposta de Planck foi utilizada, alguns anos depois, por Albert Einstein, na tentativa de explicar o efeito fotoelétrico, fenômeno em que certos metais, quando expostos à luz, ejetam elétrons de sua superfície. Estudando esse fenômeno, aplicando as fórmulas e concepções da física disponível na época, teorizava-se que essa emissão de elétrons e sua energia cinética dependeriam somente da intensidade da luz aplicada e não da frequência. Porém, quando essa teoria era levada à prática, os resultados não estavam de acordo com o proposto, pois foi descoberto que os metais tinham um limite mínimo de frequência para a ejeção de elétrons. Dentro desse limite, observou-se que a quantidade de elétrons emitidos era proporcional à frequência. Isso significa que a própria luz é capaz de produzir eletricidade (BROWN et al., 2021).

O ponto mais importante do efeito fotoelétrico foi que Einstein teve a brilhante ideia de que da mesma forma que Planck descreveu que a energia radiante é emitida em pacotes quantizados, os quanta, a energia radiante da luz também deveria ser absorvida pelo metal em pacotes particulares, implicando a existência de momento da luz, que não possui massa. Ele

propôs que a energia emitida não apresentava uma distribuição contínua, mas, sim, pacotes localizados de energia, posteriormente, nomeados fótons (BROWN et al., 2021). Uma importante contribuição na explicação do efeito fotoelétrico, feita anteriormente, por Philipp Lenard (1898), foi enquanto ele realizava um experimento com raios catódicos e descobriu que a energia dos elétrons ejetados do cátodo dependiam somente do comprimento de onda e não da intensidade da luz que incidia sobre o metal. Essa é a propriedade que define efeito fotoelétrico (BRITANNICA, 2021).

Einstein explicou, também, que cada metal possui um valor particular de atração eletrostática, na qual um elétron só será ejetado caso esse valor seja ultrapassado, conforme a Fig. 1.4. Sendo assim, a energia mínima para que um único elétron salte de uma superfície é chamada de função trabalho  $\phi$ , onde o valor dessa energia depende do tipo de material (BROWN et al., 2021).

Figura 1.4 - Efeito Fotoelétrico.



Fonte: [https://www.researchgate.net/figure/Diagram-illustrating-the-photoelectric-effect\\_fig1\\_282408058](https://www.researchgate.net/figure/Diagram-illustrating-the-photoelectric-effect_fig1_282408058).  
Acesso em: 12 mar. 2022.

Caso um fóton com energia menor do que  $\phi$  incida no metal, não será o suficiente para ejetar o elétron. Porém, se o fóton conter energia maior que  $\phi$ , isso será o suficiente para superar as forças que mantêm o elétron acoplado ao metal, e a energia que sobra será transformada na energia cinética do elétron. A energia cinética máxima  $K_{\text{máx}}$  para um elétron emitido é representada na Eq. 1.5

$$K_{\text{máx}} = hf - \phi \quad (1.5)$$

onde  $h$  é a constante de Planck;  $f$  é a frequência dos fótons incidentes e  $\phi$  é a função trabalho do material onde os fótons estão incidindo. Quando um feixe de luz com energia acima do limite incide sobre o metal, o valor de elétrons emitidos é proporcional à intensidade da luz, porém a energia cinética só depende da frequência (BROWN et al., 2021).

### 1.3 Os modelos atômicos

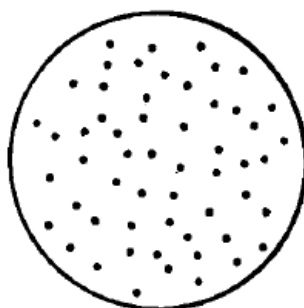
#### 1.3.1 J. J. Thomson

Um dos grandes problemas da física, no final do século XIX e início do século XX, era a estrutura e composição do átomo não ser compreendida. Em 1897, J. J. Thomson apresentou à Royal Institution of Great Britain experimentos demonstrando a existência de corpúsculos, que, segundo ele, eram corpos negativamente eletrificados, possuindo uma massa muito menor comparada à de um átomo de hidrogênio. Posteriormente, esses corpúsculos foram nomeados elétrons (THOMSON, 1905, p 1.). A primeira aparição desses corpúsculos se deu em um experimento realizado com tubos de raios catódicos. J. J. Thomson buscava entender se o fenômeno observado se tratava de ondas ou de partículas. Esse experimento consiste em um filamento e uma placa de elemento fosforescente, dentro de um tubo lacrado, produzindo vácuo em seu interior. Quando uma corrente de alta tensão passa pelo filamento, emite radiação que faz a placa fosforescer. Essa radiação observada é denominada de raios catódicos, pelo fato de ter origem no ânodo. Thomson observou que, quando um campo elétrico era aproximado do tubo, a radiação era desviada, concluindo, assim, que era composta de partículas e não ondas (GAZZINELLI, 2013, p. 46). Thomson (1905, p 1.) apresentou uma propriedade muito interessante sobre esses elétrons, na qual não importava a fonte de onde eram observados, eles aparentavam ser sempre iguais. Com isso, e pelo fato de apresentarem uma massa tão minúscula, Thomson concluiu que os elétrons deveriam fazer parte do átomo. Portanto, como essas partículas são negativamente carregadas, elas devem se repelir, sendo assim, para que haja um equilíbrio atômico deveria haver algo a mais que compõe o átomo. “ [...] Se um átomo é um conjunto desses corpúsculos, deve haver em adição a esses corpúsculos algo que os mantém juntos [...]. Eu suponho que [...] esses

corpúsculos são mantidos juntos pela atração da eletricidade positiva.” (THOMSON, 1905, p 1. Tradução livre).

De acordo com as informações apresentadas, Thomson (1905, p 1.) propôs um novo modelo atômico, Fig. 1.5, concluindo que o átomo se apresenta como uma esfera uniformemente preenchida com eletricidade positiva e que os elétrons estariam imersos nessa esfera. Esse modelo ficou conhecido como pudim de passas. Essa descoberta mudou o pensamento de que o átomo era indivisível, pensamento este que vinha desde a Grécia antiga, já que, agora, os elétrons podiam ser observados fora do átomo.

Figura 1.5 - Modelo atômico de J. J. Thomson.



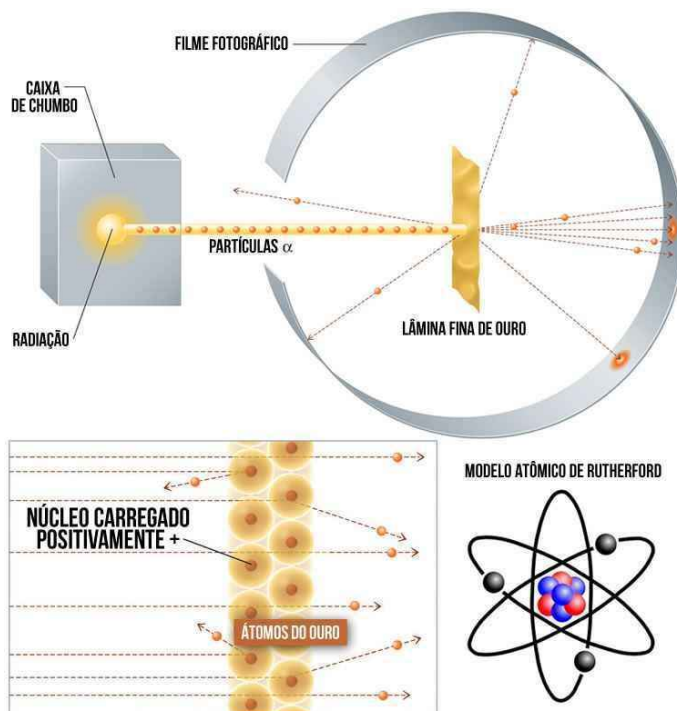
Fonte: Eisberg; Resnick, p. 103, 1979.

Alguns anos depois, o físico Hantaro Nagaoka propôs uma releitura do modelo atômico, onde os elétrons estariam orbitando um ponto central denso e positivo, como o planeta Saturno, e da mesma forma que os seus anéis estão ligados pela gravidade colossal do corpo, os elétrons estariam em equilíbrio com o núcleo pela ação de uma força elétrica. Essa proposta foi, posteriormente, analisada por Ernest Rutherford que, também, propôs um novo modelo atômico (GAZZINELLI, 2013, p. 47).

### 1.3.2 Ernest Rutherford

Em 1911, Rutherford conseguiu explicar, com seu novo modelo, o experimento de bombardeamento da folha de ouro, Fig. 1.6, onde a maioria das partículas alfa incidentes atravessava completamente a folha, enquanto outras apresentavam ângulos de deflexão de  $90^\circ$  até  $180^\circ$ .

Figura 1.6 - Experimento do bombardeamento da placa de ouro e o modelo de Rutherford.



Fonte: <https://www.em.com.br/app/noticia/especiais/educacao/enem/2015/09/25/noticia-especial-enem,691867/o-experimento-de-rutherford.shtml>. Acesso em: 12 mar. 2022.

As implicações desse experimento resultaram na hipótese de que a maior parte constituinte do átomo era espaço vazio, contendo quase toda sua massa no seu centro, ao qual denominou de núcleo atômico, e os elétrons orbitando ao seu redor, diferentemente do que Thomson havia proposto com seu pudim de passas (MAIA, 2009).

Apesar de conseguir explicar alguns fenômenos físicos e experimentais, o modelo de Rutherford não se mantinha estável quando se analisava o comportamento do elétron no átomo. Em outras palavras, a proposta de que os elétrons orbitavam o átomo não satisfaz as teorias do eletromagnetismo clássico. Quando uma carga é acelerada, ela emite radiação. Portanto, se o elétron orbita o átomo com uma certa velocidade, não o fará por muito tempo, tendendo ao colapso, emitindo energia até colidir com o núcleo (POLKINGHORNE, 2011).

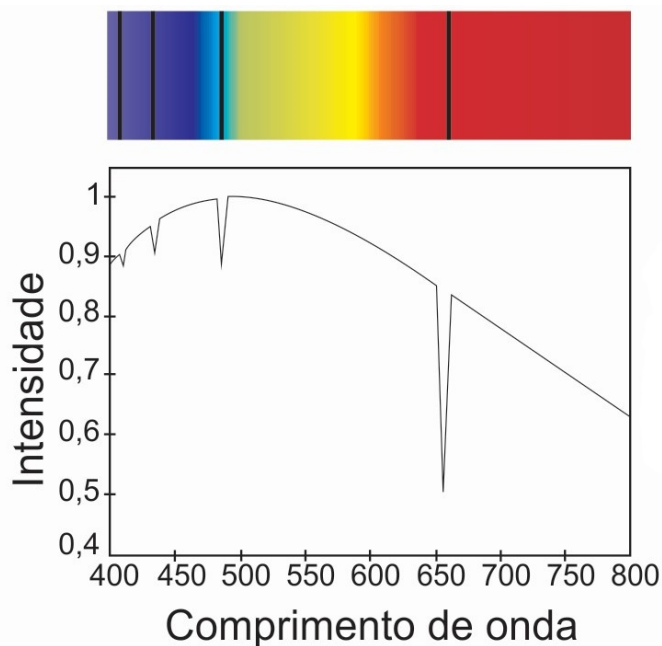
Muitos acreditavam que as novas ideias propostas pela teoria quântica iriam durar. Com muitos componentes abstratos e ainda sem muita explicação, ela era complexa e nada intuitiva.



### 1.3.3 Niels Bohr

Um dos estudos que eram de certo interesse, naquela época, tratava sobre as linhas espectrais dos elementos químicos. Joseph von Fraunhofer, que escapou de ser queimado vivo quando o prédio em que estava desabou, recebeu uma quantia em dinheiro do Rei pelo "milagre" de ter sobrevivido. Usou esses recursos para seu estudo próprio, o que levou, em 1814, à invenção de um novo espectroscópio. Em seu estudo, ele observou que todos os elementos, quando levados a altas temperaturas, em sua forma gasosa, emitiam luz visível, da mesma maneira que um metal emite ao ser aquecido (POLKINGHORNE, 2011). Quando essa luz é analisada e decomposta dentro do espectroscópio, são reveladas as cores que a compõe, conforme exemplificado na Fig. 1.7.

Figura 1.7 - Espectro de emissão do hidrogênio.



Fonte: [http://www.if.ufrgs.br/fis02001/aulas/aula\\_espec.htm](http://www.if.ufrgs.br/fis02001/aulas/aula_espec.htm).  
Acesso em: 13 mar. 2022.

Como observado na Fig. 1.7, o espectro de emissão do hidrogênio é formado por um conjunto de linhas. A natureza dessas linhas espectrais ainda não eram entendidas completamente e foram devidamente explicadas por Niels Bohr, em sua nova proposta de modelo atômico, sobre o qual Maia (2009) diz que:

Para criar um modelo para o átomo e a sua estabilidade, Bohr postula quatro regras, a saber:

- 1- O elétron se move ao redor do núcleo numa órbita circular atraído por uma força de Coulomb, obedecendo às leis da mecânica clássica.
- 2- Em vez da infinidade das órbitas permitidas pela mecânica clássica, os elétrons podem se mover somente em órbitas cujo momento angular é um múltiplo inteiro da constante de Planck dividido por  $2\pi$ .
- 3- Embora constantemente acelerado, o elétron que se move nessas órbitas não emitirá qualquer tipo de radiação, mantendo sua energia constante.
- 4- Um elétron irá emitir/absorver radiação quando muda de uma órbita inicial com energia  $E_i$  para outra com energia  $E_f$  e a energia emitida/absorvida será a diferença dessas energias dividida pela constante de Planck.

Nesse sentido, baseando-se nos conceitos de quantização, Bohr estipulou a quantização da energia dos elétrons em seus orbitais, ou seja, existem órbitas estáveis possíveis para os elétrons no átomo, corrigindo, assim, o problema do modelo de Rutherford.

Aplicando essas quatro regras postuladas por Bohr, é possível estabelecer uma equação para obter os valores de energia para as linhas das séries do átomo de hidrogênio,

$$\omega = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.6)$$

onde  $\omega$  representa a energia do fóton emitido pelo elétron ao se mover de uma órbita para outra;  $1/(4\pi\epsilon_0)$  é a constante de Coulomb;  $\mu$  é a massa reduzida do sistema;  $Z$  é o número atômico;  $e$  é a carga do elétron;  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida; e  $n$  é um número inteiro positivo correspondente à uma órbita eletrônica. Com essa equação, podemos encontrar os valores para as séries do hidrogênio (MAIA, 2009).

Dependendo dos valores de  $n$ , temos séries diferentes. Para  $n_f = 1$  temos a série de Lyman, para  $n_f = 2$  a série de Balmer, para  $n_f = 3$  a série de Paschen, para  $n_f = 4$  temos a série de Brackett e para  $n_f = 5$  temos a série de Pfund. A Fig. 1.8 ilustra estas séries que correspondem aos saltos dos elétrons entre as órbitas. Além disso, Bohr mostrou, usando a física clássica, a energia do elétron em uma órbita específica, como sendo

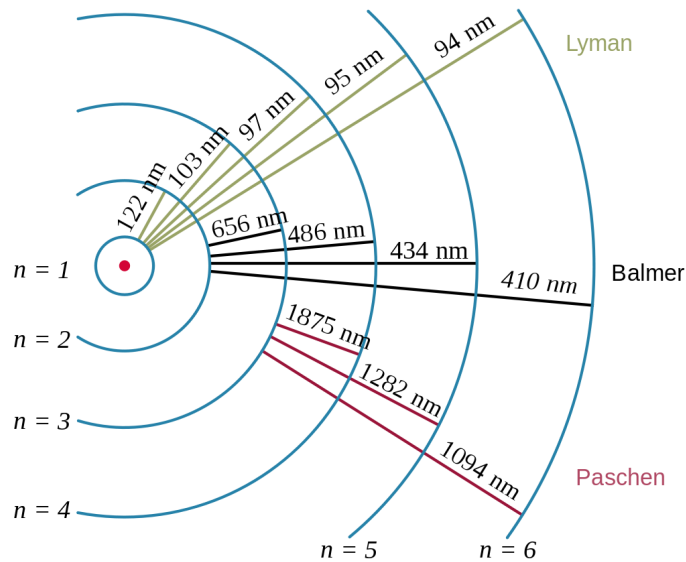
$$E_n = \frac{-\mathfrak{R}hc}{n^2} \quad (1.7)$$

onde  $\mathfrak{R}$  é a constante de Rydberg,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $n$  é um número inteiro positivo correspondente à uma órbita eletrônica (MAIA, 2009).

Esse modelo proposto por Bohr conseguiu apresentar concordância com os dados obtidos experimentalmente, sendo capaz de demonstrar com sucesso que os elétrons orbitam o núcleo, diferentemente de como foi proposto pelo modelo de Thomson, assim como, também,

demonstrou que existem níveis energéticos específicos que os elétrons podem ocupar, ou seja, os níveis eletrônicos são quantizados, tornando o átomo estável e conseguindo explicar as emissões espectrais de átomos do tipo hidrogênio, como por exemplo  $He^+$ ,  $Li^{2+}$  e  $Be^{3+}$  (NIAZ ; CARDELLINI, 2011, p. 240).

Figura 1.8 - Séries espectrais do átomo hidrogênio.



Fonte: [https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_spectral\\_series](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_spectral_series). Acesso em: 13 mar. 2022.

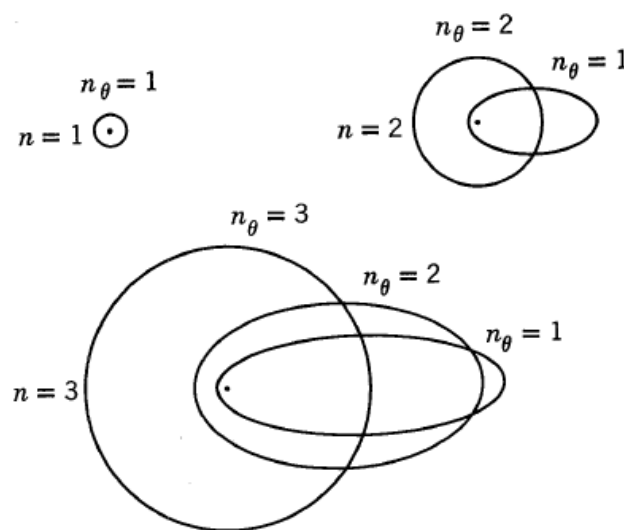
Bohr determinou os intervalos de energia correspondentes aos saltos dos elétrons entre os orbitais específicos, através da análise da energia emitida pelos fótons. Além disso, mostrou que a transição de um nível energético, para um outro, é dada de forma instantânea, sendo a energia perdida pelo elétron, ao ir para um nível menos energético, igual à energia do fóton emitido. Porém, o modelo de Bohr não conseguia explicar com sucesso as linhas espectrais de átomos com mais de um elétron. De maneira a expandir a capacidade demonstrativa do modelo, Arnold Sommerfeld hipotetizou a existência de órbitas elípticas (GAZZINELLI, 2013, p. 58).

### 1.3.4 Arnold Sommerfeld

Levando em consideração que o átomo é divisível e possui partículas constituintes, com proporções muito pequenas, podemos assumir que essas partículas se movam a velocidades relativísticas. Bohr limitou sua discussão ao caso não relativístico, assumindo que

a velocidade do elétron seria muito pequena quando comparada com a da luz (JAMMER, 1989). No entanto, Sommerfeld acreditava que as análises de Bohr para o átomo de hidrogênio estavam, somente, parcialmente corretas, baseado no fato de que era somente uma condição quântica, a quantização do momento angular. Outra importante adição foi a de que as órbitas não deveriam, necessariamente, estar em um único plano, podendo ser orientadas em direções definidas no espaço. Contrário à visão de Bohr, os elétrons moviam-se, agora, em elipses Keplerianas e, durante suas órbitas, eles atravessavam regiões internas de outras órbitas eletrônicas, causando, assim, um acoplamento orbital dos elétrons. Esse novo modelo atômico, Bohr-Sommerfeld, adotava um plano “bidimensional” para a existência dos elétrons. Sommerfeld mostrou, tratando o problema de maneira relativística, que como no caso de todo movimento periódico sob influência de uma força central, o elétron com uma massa de repouso  $m$  descreve uma elipse com um movimento de precessão do periélio lento e um de seus focos no núcleo, como ilustrado na Fig. 1.9 (NIAZ ; CARDELLINI, 2011, p. 241).

Figura 1.9 - Modelo atômico de Sommerfeld.



Fonte: Eisberg; Resnick, p. 132, 1979.

Com essa nova abordagem, de que as órbitas eletrônicas eram elípticas, o modelo atômico de Bohr-Sommerfeld foi amplamente aceito pela comunidade científica como uma alternativa ao modelo de Bohr. Porém, como com qualquer teoria, esse modelo também tem suas falhas e limitações. Segundo Dickerson et al.:

Arnold Sommerfeld (1868-1951) propôs um modo engenhoso para salvar a teoria de Bohr. [...]ele explicou as diferenças na estabilidade dos níveis com o mesmo número

quântico principal,  $n$ , em termos da habilidade das orbitas altamente elípticas conseguirem trazer o elétron próximo ao núcleo[...]. O esquema de Sommerfeld nos levou não muito além dos metais alcalinos. Novamente apresenta-se um impasse, e uma nova visão seria necessária (2020, p. 269-271, tradução livre).

Nesse sentido, nota-se a necessidade de um avanço mais detalhado e que consiga generalizar os conceitos e hipóteses em um único método ou modelo, para que possa haver uma base mais fundamentada dessa chamada teoria quântica antiga.

#### 1.4 O comportamento ondulatório da matéria

Nos anos que se seguiram, o modelo de Bohr-Sommerfeld conseguiu, com êxito, ser aplicado a várias teorias atômicas, conseguindo expandir o alcance do modelo de Bohr, aplicando a átomos mais complexos. No entanto, esse modelo não conseguia ser representado de uma maneira elegante e suas aplicações falhavam em certos aspectos. Era necessária uma mudança de paradigma.

Quando Einstein propôs a ideia de que a luz era composta por fótons, assumiu que essas partículas não possuíam massa. Porém, quando ele publicou seu brilhante artigo sobre a Teoria da Relatividade Especial, relacionou massa com energia como

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda} = mc^2 \quad (1.8)$$

Essa teoria implica que, como o fóton possui comprimento de onda  $\lambda$  e frequência  $f$ , ele deve possuir massa de repouso

$$m = \frac{h}{\lambda c} \quad (1.9)$$

Com isso, ficou evidente que a luz possuía propriedade dualista, podendo se comportar como onda e partícula (BROWN et al., 2021). Essa nova teoria da radiação instigou um jovem duque francês a ter um pensamento simples, porém revolucionário sobre a natureza da matéria. Louis Victor Pierre Raymond, duque de Broglie, era estudante de história e tinha como objetivo seguir na carreira diplomática, no entanto veio a primeira guerra mundial, o que o levou a ir trabalhar nas estações de radio-telegrafia. Sempre foi muito interessado pela física e as suas novas descobertas. Tinha um irmão, Maurice de Broglie, que,

em seus anos servindo na marinha francesa, despertou o interesse pela física e, um tempo depois, largou a mesma para trabalhar com raios x. Louis de Broglie foi trabalhar no laboratório de seu irmão, já que tinha algum conhecimento sobre ondas eletromagnéticas, oriundo de seu tempo no exército (GAZZINELLI, 2013, p. 55).

Ao contrário de seu irmão, que era um ótimo experimentalista, Louis tinha mais facilidade com a teoria, chegando a escrever alguns de seus primeiros artigos sobre o efeito fotoelétrico descrito por Einstein. Em sua tese de doutorado, de Broglie teve a brilhante ideia de generalizar a dualidade da luz, para a matéria. Ele propôs que, da mesma maneira que as ondas eletromagnéticas podem apresentar comportamento corpuscular, a matéria poderia, analogamente, apresentar comportamento ondulatório. Desse modo, além das propriedades de massa  $m$  e momento  $p$ , que caracterizam o elétron como partícula, teria, também, comprimento de onda  $\lambda$ , frequência  $f$  e amplitude  $A$ , que definem sua natureza ondulatória (GAZZINELLI, 2013, p. 56).

De Broglie fez essa associação por meio de uma fórmula bem simples, associando a Eq. (1.9), na qual

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.10)$$

Essa propriedade ondulatória da matéria não foi detectada antes pelo fato do comprimento de onda associado à matéria ser extremamente pequeno, sendo, às vezes, menor do que um núcleo atômico ( $10^{-14}m$ ), o que é inimaginável (BROWN et al., 2021). Seu trabalho repercutiu muito bem no meio acadêmico, fazendo com que vários cientistas o aceitassem e previssem que seria possível comprovar, experimentalmente, a teoria proposta.

De Broglie fez, também, investigações sobre o modelo atômico de Bohr para o hidrogênio e o fato de somente permitir níveis específicos de energia para os elétrons. Ele estipulou que os elétrons poderiam se comportar como ondas estacionárias, ou seja, uma onda que não viaja no espaço. Um exemplo de onda estacionária pode ser observado quando uma corda de violão ou violino é tocada, vibrando entre os dois pontos de fixação da corda (BROWN et al., 2021). Sendo o comprimento da corda  $L$ , então o estado vibratório de menor energia tem comprimento de onda tal que

$$L = \frac{\lambda}{2} \quad (1.11)$$

$$\lambda = 2L \quad (1.12)$$

Quando, por exemplo, essa corda é tocada com mais força, ou seja, uma vibração mais energética, o seu comprimento de onda é

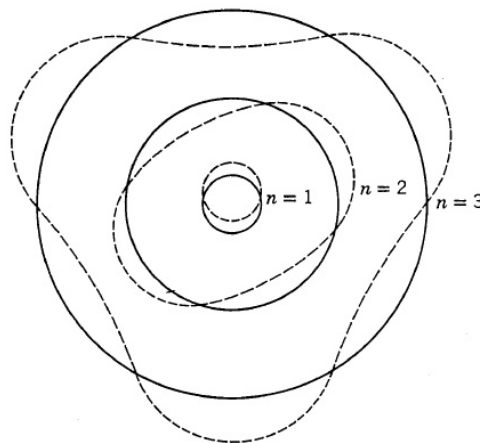
$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (1.13)$$

onde  $n$  é um número inteiro. Sendo assim, as ressonâncias advindas da vibração das cordas são quantizadas (BROWN et al., 2021). Porém, não necessariamente essas ondas estacionárias estão presas a uma dimensão, podemos aplicar isso a um tambor, por exemplo, onde o comprimento de onda se dá como:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n} \quad (1.14)$$

De Broglie estipulou que os elétrons se comportariam como ondas estacionárias circulares no átomo. Essa onda estacionária, Fig. 1.10, poderia existir somente se a circunferência do círculo fosse um número inteiro múltiplo do comprimento de onda, de modo que as ondas que se propagam estivessem todas em fase, aumentando a amplitude e causando interferência construtiva. Também, se o contrário ocorresse, as ondas propagadas estariam fora de fase, diminuindo a amplitude e causando interferência destrutiva. As ondas não ressonantes irão interferir com elas mesmas. Essa ideia de de Broglie explicou as órbitas e níveis energéticos permitidos de Bohr de uma maneira elegante (BROWN et al., 2021).

Figura 1.10 - Ondas estacionárias circulares.



Fonte: Eisberg; Resnick, p. 130, 1979.

Algumas das ideias de de Broglie continuaram a ser usadas na mecânica quântica (MQ) moderna, como o conceito de onda associada ao elétron e o número de nós que aumenta conforme o nível energético aumenta. Infelizmente, o seu modelo e o de Bohr contêm um ponto em comum que agora sabemos estar incorreto: no modelo aceito, atualmente, o elétron não está sempre a mesma distância do núcleo, quando em uma dada órbita (BROWN et al., 2021). Por suas contribuições sobre a natureza ondulatória da matéria, Louis de Broglie recebeu, em 1929, o prêmio Nobel em física.

### 1.5 O princípio da incerteza

Uma onda viaja no espaço livremente, sem pontos fixos, sendo difícil identificar com precisão a sua posição. De maneira análoga, seria difícil descrever a posição de uma partícula que apresenta comportamento ondulatório. Quando a luz passa por uma fenda muito pequena, um padrão de difração aparece. Portanto, segundo a ideia de de Broglie, deve ocorrer a difração do elétron quando passar por uma fenda com tamanho na magnitude do comprimento de onda do elétron. Esse fenômeno foi descrito, matematicamente, pelo físico alemão, Werner Heisenberg, em 1927.

Heisenberg trabalhava com medições espectrais para entender melhor os detalhes atômicos. A importância da espectroscopia se tornou válida ao ponto em que era possível fazer medições precisas, capazes de grande refinamento. Heisenberg estava interessado em uma aplicação mais ampla da espectroscopia, seguindo os estudos feitos com o átomo de hidrogênio. Durante um retiro para se recuperar de uma febre forte, Heisenberg fez sua grande descoberta. Seus cálculos eram muito complexos mas a base deles eram entidades matemáticas chamadas de matrizes. Essa descoberta teve um grande impacto na física, sendo que as propriedades matriciais são ligadas a quantidades que podem ser medidas simultaneamente na MQ. Logo, essa descoberta ficou conhecida como mecânica matricial.

A matemática, por trás das matrizes, ainda era exótica para os físicos do início do século XX, quando a maioria dos trabalhos matemáticos eram associados aos movimentos das ondas, que envolviam equações diferenciais parciais (POLKINGHORN, 2011).

Uma das suas mais importantes contribuições foi explicar, matematicamente, a impossibilidade de conseguir medir duas grandezas simultaneamente, o que era considerado



como um problema de medição. O princípio da incerteza de Heisenberg afirma que há uma incerteza inerente no ato de medir uma variável de uma partícula. Esse princípio é, geralmente, aplicado quando se pretende medir a posição  $x$  e o momento  $p$  de uma partícula, a implicação está no fato de quanto maior a precisão na medida da posição, maior a incerteza no valor do momento da partícula, e vice-versa. A mesma ideia pode ser aplicada à energia  $E$  e tempo  $t$ , ou seja, não é possível medir com precisão a energia em um tempo definido, se temos o valor exato da energia a incerteza no tempo será infinita (BROWN et al., 2021). Essa ideia, nada intuitiva, pode ser descrita, matematicamente, da seguinte forma, para posição e momento

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.15)$$

onde  $\Delta$  se refere à incerteza na variável em questão, e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida.

Para melhor compreender o significado e implicação dessa incrível relação matemática, podemos imaginar o que realmente está envolvido no processo de medição de uma partícula. O ato de observar um objeto qualquer no dia a dia, por exemplo, se dá pela reflexão da luz, vinda de uma fonte, na superfície do objeto em direção aos nossos olhos. No meio microscópico, o processo se dá da mesma forma, porém com algumas implicações muito interessantes. Quando se trabalha com partículas com massas muito pequenas, fenômenos anormais começam a ocorrer. Como vimos anteriormente, Einstein postulou que mesmo um fóton não possuindo massa ele possui momento, fazendo com que quando a partícula com que estamos trabalhando tenha uma massa muito pequena, esse momento do fóton seja transferido à partícula na forma de energia cinética. Nesse sentido, ao tentarmos medir sua posição, o ato de observar a partícula influenciou no seu momento, e o contrário também ocorre, se observarmos seu momento, a sua posição se tornará incerta (BROWN et al., 2021).

Por isso, essa abordagem é bastante contra intuitiva. Na física clássica, Newton diz que a imprecisão nas medidas é referente ao equipamento utilizado, sendo possível sempre aprimorá-lo. Já, na física quântica, não importa o quão refinado seja o método e o equipamento, o princípio da incerteza é um estado fundamental da teoria quântica. O princípio da incerteza de Heisenberg foi um dos fatores que acarretaram para o refutamento do modelo atômico de Bohr, pois o modelo afirmava que era possível saber em que órbita o elétron se encontrava e qual a sua energia. De acordo com a teoria atômica atual, os elétrons não

orbitam o núcleo de uma maneira harmoniosa como os planetas orbitam o Sol. Só podemos realizar aproximações de onde o elétron pode se encontrar dentro da nuvem de probabilidade eletrônica. Esse modelo da nuvem de elétrons foi desenvolvido por vários cientistas, mas, principalmente, por Erwin Schrödinger (GAZZINELLI, 2013, p. 88).

No próximo capítulo vamos entrar mais a fundo na teoria quântica através de uma breve revisão matemática sobre números complexos e probabilidades.

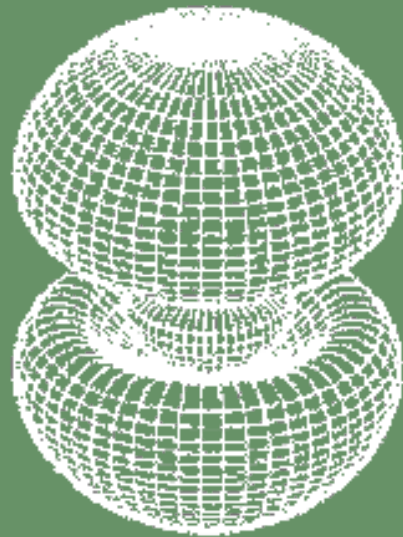


INTRODUÇÃO AO  
ESTUDO DA MECÂNICA  
QUÂNTICA

---

2

---



A teoria quântica é essencialmente matemática, contendo modelos físicos que nos ajudam a compreender melhor a sua natureza. Os modelos científicos são usados em todos os campos de ensino como uma forma de explicar e prever o comportamento de objetos reais. A importância desses modelos, não só no caso da teoria quântica, é que eles promovem um entendimento parcial do conteúdo apresentado, exigindo pouco ou nada de conhecimento matemático (ROGERS, 2012). Esse aspecto educacional é pertinente para que o saber seja melhor e mais difundido, diminuindo o analfabetismo científico social. Porém, se quisermos realmente entender a teoria, não podemos deixar de lado uma boa noção da matemática envolvida. Não se consegue apreciar, verdadeiramente, o conteúdo a menos que conheçamos a matemática da teoria quântica. Não conseguimos, também, apreciar a beleza da estrutura lógica presente nela, sem ter um bom conhecimento da sua matemática.

Para que se possa ter uma boa compreensão do material que será apresentado, é importante ressaltar o que é esperado que o estudante já saiba como, por exemplo: conhecimentos básicos de trigonometria, números complexos e geometria analítica, integração e diferenciação, equações diferenciais ordinárias e diferenciações parciais. Com esse conhecimento, o aluno será capaz de entender completamente todo o conteúdo abordado aqui, só dependendo dele próprio estar preparado para refletir profundamente sobre as ideias não muito familiares introduzidas pela teoria (GEORGE, 1972).

A física utilizada para descrever estados macroscópicos não consegue interpretar os conceitos apresentados pela teoria quântica, ou seja, não podemos derivar as equações dos movimentos de partículas subatômicas a partir das equações de Newton, por exemplo. É necessária a formulação de novos postulados que, a princípio, podem parecer arbitrários. Porém, servem de base para o equacionamento de novas fórmulas matemáticas, capazes de fundamentar os experimentos oriundos da teoria.

Existem vários métodos para a formulação da MQ, que chegam à mesma conclusão: Erwin Schrödinger, um físico de Viena, utilizou métodos da mecânica ondulatória para formular a teoria. Ele propôs que uma partícula pode ser descrita por sua função de onda, que é uma função da posição.; Werner Heisenberg usou o método das matrizes; Paul Dirac, um físico Inglês, usou um método completamente simbólico para a sua formulação, os bra-kets. Todos esses três métodos chegaram aos mesmos resultados (GEORGE, 1972).

Como mencionado anteriormente, a MQ, em si, é quase que puramente matemática, por isso, é muito importante criar uma base sólida nos fundamentos matemáticos que a envolvem. Nesse sentido, para o nosso propósito, iremos fazer uma breve revisão sobre números complexos e os fundamentos de probabilidade, para que possamos melhor interpretar a teoria quântica.

Antes de prosseguirmos, é pertinente apontar alguns conceitos chave que, por hora, podem gerar mais dúvidas, mas são importantes pelo fato de adicionarem conhecimentos para que possamos dar sentido ao conteúdo, no decorrer do nosso estudo. Veremos que:

A função de onda  $\Psi(x, y, z, t)$  é uma função complexa que, naturalmente, é trabalhada em três dimensões. Uma função de onda, segundo Schrödinger, descreve as propriedades de uma partícula. O valor da função em cada posição é um número complexo, e o quadrado do valor absoluto dessa função representa a densidade de probabilidade  $|\Psi|^2$  da partícula ser encontrada se a sua posição for calculada.

Os operadores atuam em  $\Psi$  e conectam  $\Psi$  a quantidades observáveis, utilizando um acento circunflexo para sua representação como, por exemplo, um operador qualquer  $\hat{Q}$ . Operadores representam quantidades físicas observáveis, como energia cinética, momento angular, etc., aplicando elas na função de onda.

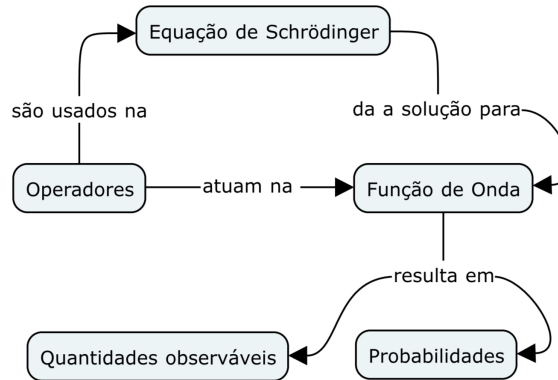
A equação de Schrödinger, na sua forma aplicável a sistemas que dependem tanto da energia quanto do tempo, é dada como

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi = (\hat{K}E + \hat{U})\Psi \quad (2.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x)\Psi \quad (2.2)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano que representa a energia total do sistema;  $\hat{K}E$  representa a energia cinética do sistema;  $\hat{U}$  representa a energia potencial do sistema. A Fig. 2.1 mostra a relação entre os conceitos chave e no que eles resultam.

Figura 2.1- Mapa conceitual dos pontos principais da equação de Schrödinger.



Fonte: Autor, 2021.

Observamos na figura a cima, que os operadores atuam na função de onda e são usados na equação de Schrödinger. Esta, por sua vez, da a solução para a função de onda, que resulta em probabilidades e quantidades observáveis.

## 2.1 Revisão matemática

### 2.1.1 Números complexos

É importante reservarmos esse espaço para uma revisão e discussão dos números complexos, pois as equações fundamentais que são a base da MQ possuem, em sua formulação, elementos complexos. Nesse sentido, apresentamos, primeiramente, suas características e propriedades.

A definição básica de um número complexo se dá na forma

$$Z = x + iy \quad (2.3)$$

onde  $Z$  representa um número complexo, composto por uma parte real  $x$  e parte imaginária  $iy$ , onde  $i$  se apresenta como

$$i = \sqrt{-1} \quad \text{ou} \quad i^2 = -1 \quad (2.4)$$

As duas variáveis  $x$  e  $y$  são reais, sendo a ação de  $i$  que a torna imaginária. O valor de  $Z$  será totalmente real se  $y = 0$  e totalmente imaginária se  $x = 0$  (CARLSON, 2013).

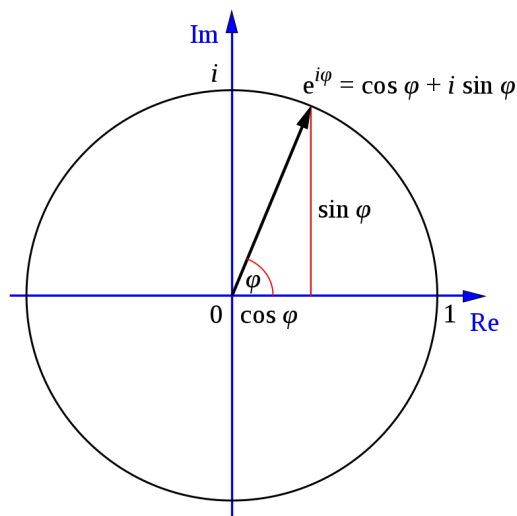
Um dos fatores que fazem os números complexos serem usados bastante na física é o de que a sua interpretação geométrica representa direções, em duas dimensões e várias de suas

operações tem significado geométrico direto. Isso é muito útil para criar modelos de fenômenos periódicos, especialmente os que apresentam diferenças de fase (KARAM, 2020). Uma fórmula bastante utilizada, quando se trabalha com números complexos é a de Euler, que descreve a relação entre funções trigonométricas e funções exponenciais complexas,

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (2.5)$$

A interpretação geométrica da fórmula de Euler é dada na Fig. 2.2.

Figura 2.2 - Representação trigonométrica da fórmula de Euler, com  $|Z| = 1$ .



Fonte: [https://en.wikipedia.org/wiki/Euler%27s\\_formula](https://en.wikipedia.org/wiki/Euler%27s_formula). Acesso em: 8 mar. 2022.

Os números complexos se apresentam, também, na forma polar como

$$|Z| = x + iy = \sqrt{x^2 + y^2}(\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (2.6)$$

onde  $x + iy$  estão na forma retangular e  $\varphi = \arctan(y/x)$  (CARLSON, 2013).

Sabendo essas propriedades, podemos expressar algumas operações básicas dos números complexos.

Adição (subtração)

$$(a + ib) + (c + id) = (a + c) + i(b + d) \quad (2.7)$$

Multiplicação (distribuição)

$$(a + ib)(c + id) = (ac - bd) + i(ad + bc) \quad (2.8)$$

Divisão (racionalização)

$$\frac{a + ib}{c + id} = \frac{a + ib}{c + id} \frac{c - id}{c - id} = \frac{(ac + bd) + i(bc - ad)}{c^2 + d^2} \quad (2.9)$$

É sempre importante lembrar do valor de  $i^2 = -1$  que aparece, muitas vezes, nos cálculos, pois sua natureza negativa altera constantemente o sinal das operações.

Podemos, ainda, definir o conjugado complexo de um número complexo, sendo representado por um asterisco ao seu lado,

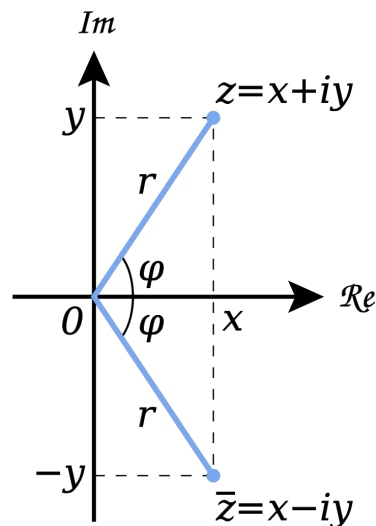
$$Z^* = (x + iy)^* = x - iy \quad (2.10)$$

e a sua magnitude ao quadrado sendo o produto do número com o seu conjugado complexo, ou a soma dos quadrados das partes reais e imaginárias (CARLSON, 2013).

$$|Z|^2 = ZZ^* = \text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2 \quad (2.11)$$

A relação entre a forma retangular e polar dos números complexos, assim como seu conjugado complexo, pode ser expressada de maneira trigonométrica, conforme a Fig. 2.3.

Figura 2.3 - Representação trigonométrica dos números complexos.



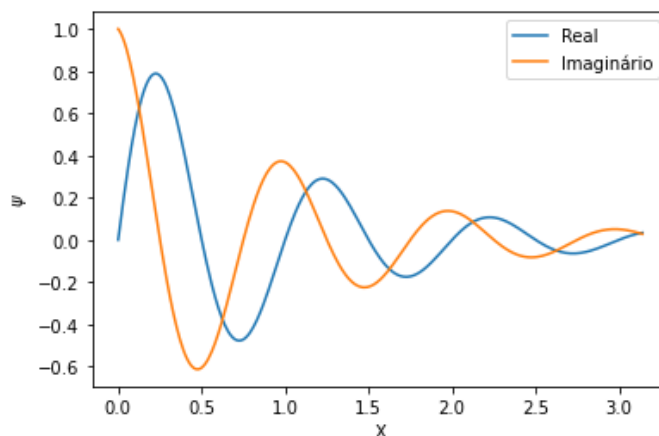
Fonte: [https://en.wikipedia.org/wiki/Complex\\_number](https://en.wikipedia.org/wiki/Complex_number). Acesso em: 8 mar. 2022.

Outro ponto importante para abordarmos são as funções complexas no âmbito da MQ. A teoria das funções complexas pode ser bastante difícil de compreender, porém na mecânica



quântica, elas se apresentam de forma mais amigável. Iremos, geralmente, trabalhar somente com a função de onda com uma variável  $\Psi(x)$ , onde  $\Psi(x)$  é uma função complexa e  $(x)$  é a parte real. Uma maneira de visualizarmos isso se apresenta na Fig. 2.4.

Figura 2.4 - Representação de uma função complexa.



Fonte: Autor, 2022.

Resumindo, tenha em mente que os números complexos possuem duas partes, uma real e uma imaginária. Podem ser representados em um plano cartesiano por  $x$  e  $y$  e, nesse mesmo plano cartesiano, na forma polar, com a distância do polo chamada de coordenada radial e um ângulo chamado de coordenada angular (CARLSON, 2013).

A MQ faz o uso dos números complexos de uma maneira mais fundamental do que normalmente é tratada na matemática, em que pôde-se tratar uma quantidade física como sendo real e complexa, mas somente dar importância, significado físico à parte real. Os números complexos são excelentes ferramentas para tornar os cálculos mais fáceis de se trabalhar, porém nenhum sentido físico está acoplado às variáveis complexas. O uso mais fundamental nos números complexos pela MQ está no fato de utilizar quantidades complexas, por exemplo funções de onda de um tipo especial, que não podem ser separadas em partes puramente reais ou imaginárias. Além disso, essas quantidades não possuem significados físicos acoplados a elas, mas a outras operações que irão produzir valores reais como, por exemplo, o quadrado da função de onda que veremos a seguir (KARAM, 2020). Veremos, também, no capítulo de interpretação da  $\Psi$ , uma maneira muito interessante de demonstrar a importância dos números complexos na base fundamental da teoria quântica.

Como os números complexos têm papel fundamental no aprendizado da MQ, apesar de que não iremos entrar muito a fundo no seu desenvolvimento com a equação de

Schrödinger, proponho uma série de exemplos para que essa parte da revisão seja bem fixada, e que no futuro seja algo que possa ser revisitado.

### 2.1.2 Exemplos de números complexos

1. Se  $w = 3 + 4i$  e  $z = -1 + 2i$ , encontre:

a)  $w + z$

$$(3 + 4i) + (-1 + 2i) = 2 + 6i$$

b)  $wz$

$$(3 + 4i)(-1 + 2i) = (-3 - 8) + i(6 - 4) = -11 + 2i$$

c)  $w/z$

$$\frac{(3 + 4i)}{(-1 + 2i)} \frac{(-1 - 2i)}{(-1 - 2i)} = \frac{(-3 + 8) + (-6 - 4i)}{(1 + 4) + (-2i + 2i)} = \frac{5 - 10i}{5} = 1 - 2i$$

d)  $|w|$

$$\sqrt{3^2 + 4^2} = 5$$

2. Simplifique a expressão (separar a parte real e imaginária):

$$\frac{(x + iy)(ic) + d}{f + ig}$$

Resolução:

$$xic + yci^2 = xic - yc + d = \frac{(d - yc) + xic}{f + ig}$$

$$= \frac{(d - yc) + xic}{f + ig} \frac{f - ig^*}{f - ig^*}$$

$$\frac{\text{Real} \leftarrow [(f(d - yc) + xcg)] + [i(g(d - yc) + xcf)] \rightarrow \text{Img}}{[f^2 + g^2] \rightarrow \text{Real}}$$

3. Resolva a equação para  $x$ :

$$\frac{(x + iy)(ic) + d}{f + ig} = 0$$

Resolução:

$$xic + yci^2 = xic - yc + d = \frac{(d - yc) + xic}{f + ig} = 0$$

$$\frac{(d - yc) + xic}{f + ig} = 0 + 0i$$

A expressão  $+i0$  é posta pois a resposta também contém partes reais e imaginárias. Sendo assim, para que a equação satisfaça essa igualdade, tanto a parte real quanto a imaginária devem ser 0,

$$(d - yc) = 0 \quad xic = 0$$

a não ser que  $c = 0$ , então,

$$x = 0$$

4. Encontre as raízes cúbicas de 1:

$$Z^3 = 1 \rightarrow (x + iy) = 1$$

Resolução:

$$x^3 + 3x^2(iy) + 3x(iy)^2 + (iy)^3 = 1$$

$$(x^3 - 3xy^2) + i(3x^2y - y^3) = 1 + 0i$$

$$\text{Real} \rightarrow x^3 - 3xy^2 = 1 \tag{2.12}$$

$$\text{Img} \rightarrow 3x^2y - y^3 = 0$$

$$y(3x^2 - y^2) = 0 \tag{2.13}$$

Para que a Eq. (2.13) seja verdadeira, ou  $y = 0$  ou  $3x^2 - y^2 = 0$ , então, nos facilita utilizar  $y = 0$ . Substituindo temos,

$$x^3 - 3x(0^2) = 1$$

$$x^3 = 1 \rightarrow x = 1$$

Ou seja, nosso primeiro valor de  $Z$  é:

$$Z = 1$$

Utilizando a Eq. (2.13), podemos resolver os parênteses

$$3x^2 = y^2 \quad (2.14)$$

Substituindo  $y^2$  na Eq. (2.12) fica,

$$\begin{aligned} x^3 - 3x(3x^2) &= 1 \\ -8x^3 &= 1 \\ x &= -\frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Substituindo a Eq. (2.15) na Eq. (2.14), resulta em

$$\begin{aligned} 3 \left( -\frac{1}{2} \right)^2 &= y^2 \\ y &= \pm \sqrt{\frac{3}{4}}i \end{aligned}$$

Obtemos, então, as raízes cúbicas de  $Z$  com valor:

$$Z = 1, \quad Z = -\frac{1}{2}, \quad Z = \pm \sqrt{\frac{3}{4}}i$$

### 2.1.3 Probabilidade

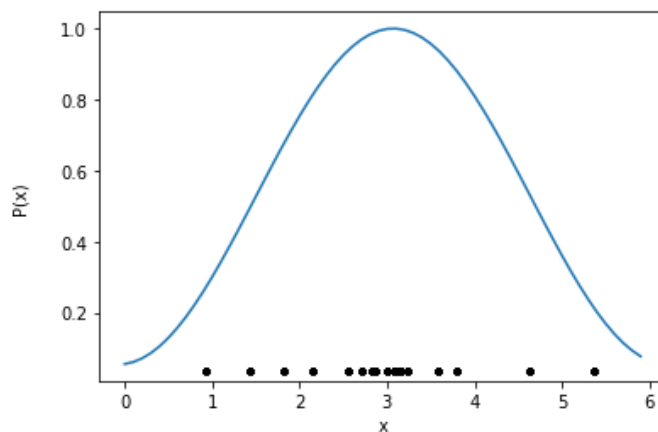
A probabilidade é muito importante em várias áreas da física. Quando realizamos um processo de medição, é impossível obter um valor exato, um número infinitamente preciso, isso porque qualquer instrumento tem uma resolução finita. Isso não diz respeito somente à mecânica quântica, pois até uma régua tem imprecisões. Porém, classicamente, essa incerteza na medida não afeta drasticamente o resultado. Já, quando se trata de medidas que exigem um grande grau de precisão, é muito mais confiável designar uma gama de valores do que um valor exato, ou seja, podemos ter muito mais certeza sobre a medição se definirmos um pequeno intervalo de valores do que escolher exatamente um valor (CARLSON, 2013).

A física clássica e a MQ diferem no sentido de que quando trabalhamos com objetos quânticos os resultados, geralmente, são probabilísticos. Antes de discutirmos as características probabilísticas da teoria, vamos voltar um pouco e discutir sobre probabilidade

no geral, para que se entenda a essência que envolve essa parte da matemática e, também, apresentar algumas notações importantes.

Tenhamos como exemplo um experimento onde uma bolinha é largada do topo de uma pequena rampa, sem velocidade inicial, e queremos medir a sua posição quando cai no chão. Se as condições fossem todas as vezes idênticas, a bolinha deverá cair exatamente no mesmo lugar. Porém, sabemos que podem haver imprecisões, tanto ao soltar a bolinha, quanto na altura exata em que ela foi solta. Essas imprecisões fazem com que ela não caia sempre no mesmo lugar, ou seja, as posições onde ela cai representam uma distribuição, que podemos chamar de distribuição probabilística  $P(x)$ , segundo a Fig. 2.5,

Figura 2.5 - Distribuição probabilística do lançamento de uma bolinha e suas posições.



Fonte: Autor, 2022.

onde a amplitude da curva representa a maior probabilidade de encontrarmos a bolinha após o lançamento (CARLSON, 2013). Veremos, mais a diante, a relação entre  $\Psi(x)$  e o conceito de probabilidade. Nesse sentido, sugerimos alguns exemplos e exercícios para relembrar/introduzir alguns conceitos de probabilidade.

#### 2.1.4 Distribuições probabilísticas

Podemos definir dois tipos de probabilidade como: probabilidade discreta e probabilidade contínua. A distribuição discreta descreve quantidades aleatórias (dados de interesse) que podem assumir valores particulares sendo os valores são finitos.

1- Digamos que temos em posse alguns valores de um determinado evento:

*Dados:* 0, 0, 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5.

Podemos organizar, no quadro 2.1, esses dados de uma forma que relacione os seus valores com a probabilidade de ocorrerem:

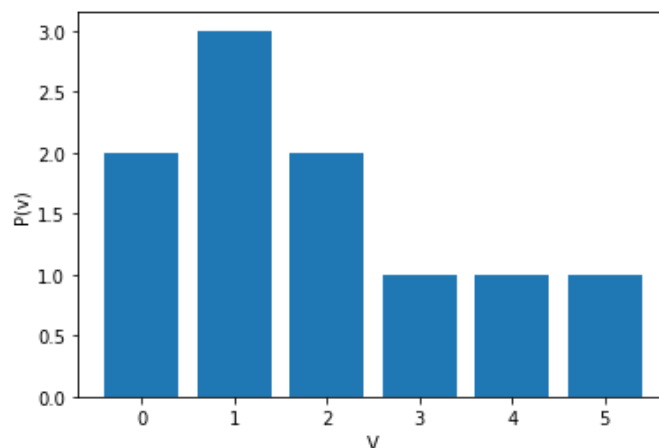
Quadro 2.1- Relação entre valor e probabilidade.

<b>Valores</b>	0	1	2	3	4	5
<b>Probabilidade</b>	2/10	3/10	2/10	1/10	1/10	1/10

Fonte: Autor, 2021.

Colocando esses valores em um gráfico, temos uma visão melhor de como essa distribuição se dá. Observe a Fig. 2.6, onde  $P(v)$  representa a probabilidade e  $V$  os valores:

Figura 2.6 - Distribuição de probabilidade dos dados.



Fonte: Autor, 2022.

Se temos somente um determinado conjunto de valores como, por exemplo, os números inteiros do evento, estamos lidando com uma distribuição probabilística discreta, onde a soma das probabilidades é igual a 1, como mostra a tabela onde, se somarmos as probabilidades, temos  $10/10 = 1$  (CARLSON, 2013).

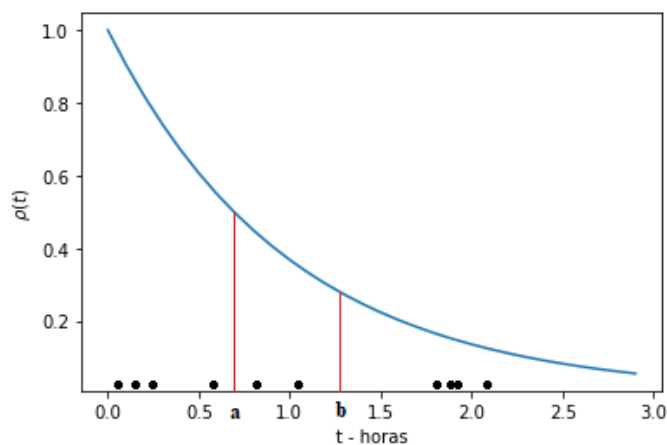
O outro tipo é a distribuição contínua, que representa quantidades aleatórias contínuas que podem tomar um número infinito de valores. Por exemplo:

2- Foram coletados dados de pessoas que ficaram aguardando um tempo em uma chamada quando ligaram para um serviço técnico, em horas:

*Dados:* 0.072, 0.117, 0.232, 0.549, 0.799, 1.099, 1.740, 1.836, 1.888, 2.161

Podemos representar essa distribuição conforme a Fig. 2.7,

Figura 2.7 - Gráfico da distribuição de probabilidade contínua dos dados informados.



Fonte: Autor, 2022.

onde  $\rho(t)$  é denominado densidade de probabilidade. Essa distribuição é chamada de contínua pois os valores de  $t$ , que representam as horas, são contínuos, podendo se estender, hipoteticamente, para o infinito (CARLSON, 2013). O que distingue essa distribuição de uma distribuição discreta é que, se quisermos medir  $\rho(t)$  na posição 1, por exemplo, teremos que  $\rho(1) = 0$ , ou seja, a probabilidade de termos exatamente o valor em 1 é zero. Podemos pensar da seguinte maneira: se perguntarmos para uma pessoa aleatória, na rua, se a sua idade é 18 anos, 3 meses, 4 dias, 5 horas, 3 minutos..., a probabilidade de termos uma resposta exata é zero. Estamos sendo muito específicos. Por isso, devemos assumir uma gama maior de valores para que tenhamos uma probabilidade maior de obter um resultado não nulo. Dessa forma, se definirmos dois pontos  $(a, b)$  podemos calcular a probabilidade de encontrar um valor de  $t$  dentro desse intervalo, por meio da Eq. (2.16).

$$P(a < t \leq b) = \int_a^b \rho(t) dt \quad (2.16)$$

Assim como na distribuição discreta, a distribuição contínua precisa que a soma de suas probabilidades resultem em 1. Porém, nesse caso não há uma simples soma a ser feita por isso, ela se dá na forma de uma integral,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t) dt = 1 \quad (2.17)$$

Se possuímos uma gama contínua de resultados, temos de usar a probabilidade contínua e integrar os valores para obter suas propriedades (CARLSON, 2013).

### 2.1.5 Propriedades das distribuições probabilísticas

Após entendido o conceito de probabilidade, podemos introduzir algumas propriedades, tanto das distribuições discretas, quanto das distribuições contínuas.

Para distribuições probabilísticas discretas temos a primeira propriedade, que diz respeito à mediana. Observe os dados abaixo:

*Dados discretos:* 0, 0, 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5.

*Dados contínuos:*  $\rho(x) = e^{-x}$

A mediana nos indica um valor que se encontra no meio da amostra de dados, ou seja, como temos dez unidades, a mediana se encontra no meio desse valor. Segundo os dados, a mediana se encontra entre 1 e 2. Geralmente, em uma distribuição discreta, quando não se tem um valor exato do número de dados para a mediana, é comum colocar um número que fique entre as duas metades, sendo nosso valor 1,5, ou seja, para a metade dos dados à esquerda este número é maior enquanto que para a metade à direita é menor (CARLSON, 2013).

Já, em uma distribuição contínua, a mediana pode ser expressa de modo que a probabilidade resulte em uma metade, por exemplo, se integrarmos de menos infinito, que é o menor limite que pôde-se ter, até o valor da mediana teríamos 0,5, esse valor representa a metade mencionada. Observe a Eq. (2.18)

$$\int_{-\infty}^{\text{mediana}} \rho(x) dx = 0,5 \quad (2.18)$$

Então, utilizando os dados, temos que

$$\int_0^m e^{-x} dx = -e^{-x} \Big|_0^m = 0,5$$

simplificando,

$$1 - e^{-m} = 0.5$$

e resolvendo para  $m$ , temos

$$m = \ln 2$$



O limite foi colocado em 0 seguindo a condição de que é 0 se  $x < 0$ , também o valor de  $\rho(x)$  é definido como 0 se  $x < 0$  e  $e^{-x}$  se  $x > 0$  (CARLSON, 2013).

A segunda propriedade é a média. Ela representa a soma das unidades de valor, tendo sobre si os valores multiplicados pela probabilidade de obtermos tal valor. Para distribuições discretas podemos descrever, matematicamente, como

$$\mu = \sum_i x_i P(x = x_i) \quad (2.19)$$

Utilizando essa fórmula nos dados discretos, podemos encontrar a média da seguinte maneira  
*Dados discretos:* 0, 0, 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5.

*Dados contínuos:*  $\rho(x) = e^{-x}$

$$\mu = 0 \cdot \frac{2}{10} + 1 \cdot \frac{3}{10} + 2 \cdot \frac{2}{10} + 3 \cdot \frac{1}{10} + 4 \cdot \frac{1}{10} + 5 \cdot \frac{1}{10}$$

$$\mu = 1,9$$

Essa representação é a mesma que conhecemos em estatística como a soma de todos os valores divididos pela quantidade total de valores. O fato da média se apresentar dessa maneira é porque um valor vezes a sua probabilidade é algo que aparece repetidamente no decorrer de estudos de estatística e de MQ (CARLSON, 2013).

Já, nas distribuições contínuas, a média se dá não por uma soma, mas por uma integral de todos os valores possíveis,

$$\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx \quad (2.20)$$

Utilizando os dados contínuos podemos resolver a equação para encontrar a média:

$$\mu = \int_0^{+\infty} x e^{-x} dx$$

Ao se deparar com uma equação desse tipo, o que vem primeiro a cabeça sobre como resolvê-la é integração por partes. Então

$$-x e^{-x} \Big|_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} e^{-x} dx$$

simplificando,

$$\mu = 1$$

Muitas vezes, a média pode ser chamada de *valor esperado*, ou *expectância*, ocorrendo com bastante frequência na MQ. É muito útil quando temos de aplicar a expectância a funções, por exemplo, de uma função qualquer  $f(x)$ .

Podemos representar o valor esperado da função  $f$  com o símbolo “ $\langle f \rangle$ ”. A forma como o valor esperado de uma função se apresenta para distribuições discretas é quase igual à média,

$$\langle f \rangle = \sum_i f(x_i) P(x = x_i) \quad (2.21)$$

Digamos que nossa função seja  $f(x) = x^2$ . Para os dados discretos podemos resolver da seguinte forma:

$$\langle f \rangle = 0^2 \cdot \frac{2}{10} + 1^2 \frac{3}{10} + 2^2 \frac{2}{10} + 3^2 \frac{1}{10} + 4^2 \frac{1}{10} + 5^2 \frac{1}{10}$$

$$\langle f \rangle = 6,1$$

A expectância pode aparecer como  $\langle x^2 \rangle$  ao invés de utilizar a descrição da função, é a mesma coisa (CARLSON, 2013).

Para o caso da distribuição contínua, a expectância é a integral entre todos os valores, do produto entre a função e a densidade de probabilidade, ou seja,

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \rho(x) dx \quad (2.22)$$

Aplicando essa fórmula à  $f(x) = x^2$ , ficamos,

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_0^{+\infty} x^2 e^{-x} dx \\ &= -x^2 e^{-x} \Big|_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} 2x e^{-x} dx \end{aligned}$$

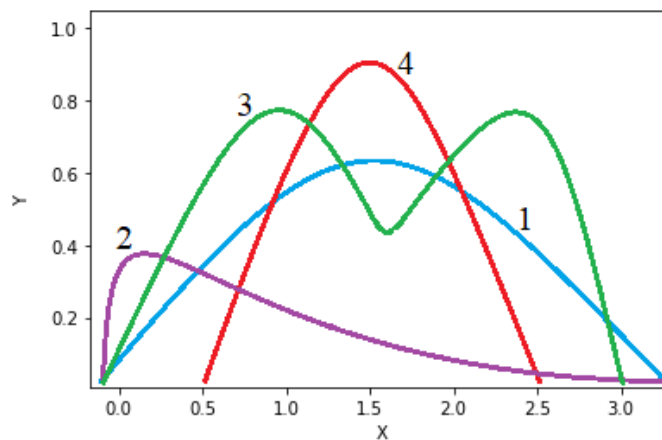
$$= \int_0^{+\infty} x e^{-x} dx$$

$$\langle x^2 \rangle = 2$$

### 2.1.6 Variância em distribuições probabilísticas

Nesta seção, serão apresentadas as formas que uma distribuição pode assumir e a sua relação com o ato de encontrar o resultado. Podemos representar as formas de uma distribuição probabilística conforme a Fig. 2.8

Figura 2.8 - Representação das formas que a distribuição probabilística pode apresentar.

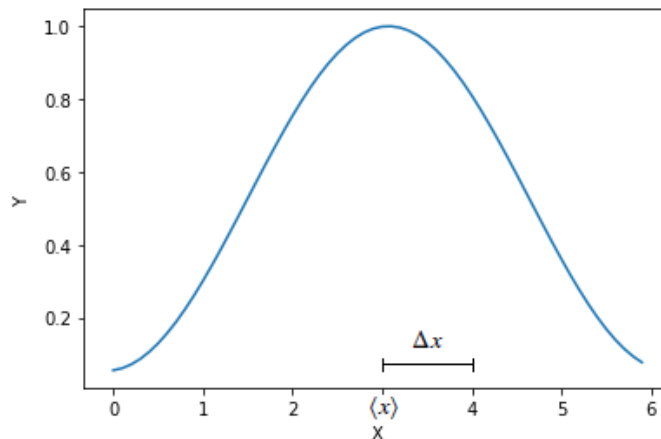


Fonte: Autor, 2022.

As diferentes curvas representam diferentes formas da distribuição. Podemos nomeá-las da seguinte maneira: 1- Curva larga; 2- Curva assimétrica; 3- Curva bimodal; 4- Curva estreita. O fator importante que temos que levar em conta é que a certeza, ou incerteza, da posição do nosso resultado, está relacionada com as formas das curvas. Vamos supor que as curvas 1 e 4 representem a probabilidade de encontrarmos um elétron em um átomo. A incerteza na posição do elétron é muito maior na curva 1 do que na curva 4, ou seja, quanto mais larga a curva, mais incerteza temos e quanto mais estreita a curva, mais certeza temos do nosso resultado (CARLSON, 2013).

Em estatística, o fator que determina a largura de uma curva é chamado de variância, ou seja, a variância é um modo de medir a largura de uma curva. Observe a Fig. 2.9

Figura 2.9 - Distribuição probabilística.



Fonte: Autor, 2022.

A figura acima representa uma distribuição qualquer, tendo o valor esperado representado por  $\langle x \rangle$ . Supondo que o valor se encontra à direita do valor esperado e quisermos encontrar o desvio desse ponto da nossa média,  $\Delta x$  nos dirá a largura dessa curva (CARLSON, 2013). Podemos encontrar o valor do desvio médio se elevarmos a sua expectância ao quadrado, assim obtendo, o que em estatística é chamado de, variância.

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \sigma^2 \quad (2.23)$$

Para demonstrar como é calculado o desvio da média ao quadrado, observe os dados discretos abaixo:

a) *Dados:* 1, 2, 3

b) *Dados:* 0, 2, 4

Os dados do item “a” estão muito mais próximos do que os do item “b”, como pode ser observado. Para efetuar o cálculo da variância temos de calcular a expectância (média) dos itens:

a)

$$\langle x \rangle = 2$$

Resolução:

$$\Delta x = -1, 0, 1$$

$$\Delta x^2 = 1, 0, 1$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2}{3}$$

b)

$$\langle x \rangle = 2$$

Resolução:

$$\Delta x = -2, 0, 2$$

$$\Delta x^2 = 4, 0, 4$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{8}{3}$$

Essa é uma maneira de interpretar a variância, porém, não é o modo mais prático, nem mais fácil, de calculá-la. Um método mais simples é calcular a expectância de um valor ao quadrado subtraindo a expectância ao quadrado do mesmo valor, ou seja, pode ser calculada como  $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$  (CARLSON, 2013).

Podemos ver, com facilidade, como podemos chegar nessa fórmula realizando algumas operações algébricas como, por exemplo, no caso de termos uma distribuição contínua. A expectância se dá na forma,

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x^2 \rho(x) dx \quad (2.24)$$

sendo  $\Delta x = x - \langle x \rangle$ , podemos substituir  $\Delta x^2$ ,

$$\begin{aligned} &= \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) \rho(x) dx \end{aligned}$$

dividindo a integral em três partes, ficamos com

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \rho(x) dx - \int_{-\infty}^{\infty} 2x\langle x \rangle \rho(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} \langle x \rangle^2 \rho(x) dx$$

resolvendo-se as integrais, temos que

$$\langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Sendo assim, com os conceitos trazidos nessa breve revisão de probabilidades, o aluno estará equipado com fundamentos matemáticos básicos para seguir adiante e compreender melhor a natureza da MQ (CARLSON, 2013). Antes de entrarmos na parte probabilística da teoria, é interessante expor as ideias de Schrödinger de uma maneira clássica, construindo a partir de ideias já conhecidas pelo estudante, como veremos a seguir.

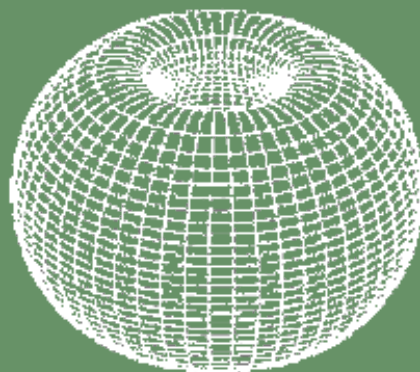


# FUNDAMENTOS DA FUNÇÃO DE ONDA

---

# 3

---



No início do capítulo anterior, foram apresentados, brevemente, os principais métodos para compreender a teoria quântica. Sendo assim, optamos por utilizar o método de Schrödinger que, mesmo perdendo em alguns aspectos para os outros métodos, é mais do que o suficiente para introduzir a MQ e apreciar toda sua estrutura matemática, sendo o método mais fácil de se compreender porque permite fazer analogias com conceitos familiares, como as vibrações de uma corda, por exemplo (GEORGE, 1972). Dessa forma, vamos “derivar” a ES a partir de postulados que foram baseados em resultados experimentais.

Essa “derivação” deve ser interpretada com cautela, pois simplifica bastante a teoria e assume muitos pré conceitos, ou seja, é um argumento totalmente heurístico sobre a ES. A ES é um postulado por si só e não pode ser derivada sem falhas (PISANTY, 2015). Isso será melhor demonstrado no capítulo 5. Só se pode oferecer alguma justificativa para sua forma, que é o que estamos tentando fazer.

### 3.1 Derivação da Equação de Schrödinger, através de métodos clássicos

Da mesma maneira que quando aplicamos a segunda Lei de Newton em um sistema obtemos a sua posição em qualquer tempo proposto, dadas as condições iniciais apropriadas, como  $\Psi(x,0)$ , a ES dependente do tempo nos dá  $\Psi(x,t)$  para todo o tempo futuro (GRIFFITHS, 2005).

Ao longo deste material, iremos trabalhar com uma forma mais simples da ES, representando um sistema estacionário, sua forma mais geral em três dimensões e, também, será demonstrado a sua forma dependente do tempo, conforme a Eq. (2.2). É importante ressaltar, novamente que, mesmo falando historicamente sobre a derivação da ES, mostrando as contribuições anteriores que levaram Schrödinger a formular a equação, matematicamente falando, não há como derivá-la sem levar em conta experimentos e postulados da MQ, ela é, simplesmente, fundamental na teoria. Segundo Richard P. Feynman:

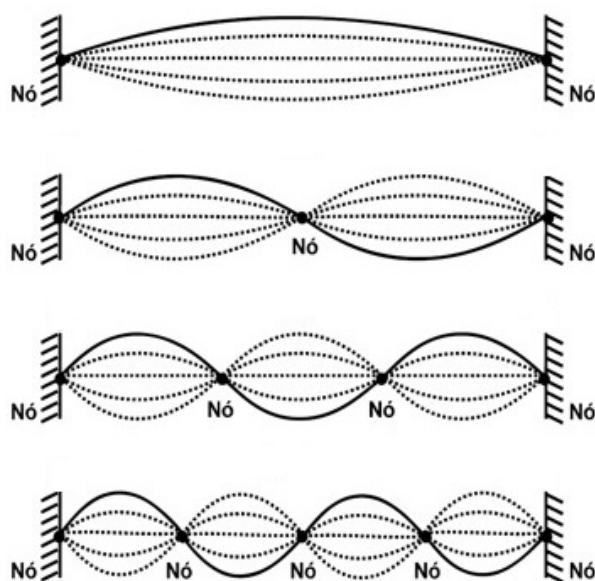
De onde tiramos isso? Não é possível derivá-la de nada que conhecemos. Saiu de dentro da mente de Schrödinger[...] Quando Schrödinger a escreveu pela primeira vez, ele derivou com base em alguns argumentos heurísticos e algumas idéias intuitivas brilhantes. Alguns dos argumentos que ele usou eram até falsos, mas isso não importa; a única coisa importante é que a equação final nos dá a correta descrição da natureza (1964, tradução livre).



Dessa maneira, podemos derivar a equação usando postulados que são comprovados experimentalmente, como a natureza ondulatória das partículas. Portanto, vamos utilizar um exemplo clássico de ondas estacionárias, para ficar mais fácil de compreender a relação da mecânica ondulatória com a MQ.

Se uma corda que tem suas duas extremidades presas é movida, como em um violão, por exemplo, ela irá oscilar, porém não vai assumir todas as formas de ondas possíveis, pelo fato de ter suas extremidades presas. Por esse motivo, esse sistema de uma corda presa, é chamado de onda estacionária. Podemos observar, na Fig. 3.1, que, dependendo da energia que damos a esse sistema, tocando a corda mais forte ou mais fraco, ela apresenta padrões que se repetem periodicamente, e apresenta pontos onde se mantém estacionária.

Figura 3.1 - Estados energéticos de uma onda estacionária.



Fonte: <https://proenem.com.br/enem/fisica/ondas-estacionarias/>. Acesso em: 15 mar. 2022.

Esses pontos são chamados de nós, sendo os tipos de ondas caracterizadas pelo número de nós que contém. É o mesmo princípio que de Broglie utilizou para explicar o modelo de Bohr (GEORGE, 1972).

Sendo assim, podemos descrever essa onda matematicamente, buscando como uma abordagem fundamental uma função que descreva seu movimento. Sabemos que as magnitudes dos comprimentos de onda  $\lambda$  permitidas para esse sistema são dadas pela Eq. (1.15).

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

onde  $L$  é o comprimento da corda e  $n$  é um valor inteiro não nulo. Schrödinger utilizou a ocorrência natural dos nós, na teoria ondulatória clássica, para fundamentar o desenvolvimento da MQ em métodos ondulatórios, causando a própria matemática a mostrá-los naturalmente (GEORGE, 1972).

Prosseguindo com o pensamento ondulatório clássico, para que possamos compreender o movimento de uma onda, devemos tentar encontrar uma função matemática que descreva esse movimento. O movimento pode ser descrito por uma função  $\Psi$  que nos dá o deslocamento de todas as partes da onda. Podemos representar  $\Psi$  da seguinte forma,

$$\Psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t \quad (3.1)$$

onde  $A$  é igual a amplitude máxima da onda;  $x$  é a distância da origem;  $\nu$  é a frequência das vibrações;  $\lambda$  é, como sabemos, o comprimento de onda. Em um tempo específico  $t$  a função irá assumir a forma

$$\Psi_m = A_m \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (3.2)$$

onde  $\Psi_m$  nos dá, agora, o deslocamento instantâneo das várias partes da onda, como se fosse uma foto, capturando um exato momento da configuração da onda (GEORGE, 1972).

Como o nosso objetivo é aplicar os conceitos ondulatórios às ideias da MQ, podemos obter uma equação com esse propósito. A função apresentada na Eq. (3.1) é uma solução de uma equação que pode ser obtida diferenciando duas vezes a Eq. (3.1) com respeito a  $x$ , ou seja,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t \quad (3.3)$$

substituindo a Eq. (3.1) na Eq. (3.3), podemos simplificar bastante a expressão, ficando

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi = 0 \quad (3.4)$$

Como em nosso estudo trabalharemos somente com sistemas independentes do tempo, podemos assumir que  $\Psi$ , na Eq. (3.4) é, também, independente do tempo, ou seja, podemos reescrever a equação de forma ordinária, substituindo a diferenciação parcial, ficando,

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi = 0 \quad (3.5)$$

Essa última equação foi obtida através da nossa análise clássica do movimento ondulatório e é a que vamos aplicar à MQ (GEORGE, 1972).

Recordamos que partículas de matéria possuem propriedades análogas às das ondas. De Broglie nos mostrou essa relação com sua brilhante relação  $\lambda = h/p$ . Substituindo essa relação na Eq. (3.5), obtemos

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2}\Psi = 0 \quad (3.6)$$

Aqui podemos definir um caminho melhor para seguir, indo de encontro ao intuito do material, ou seja, sendo um dos nossos objetivos determinar o comportamento de partículas elementares (elétrons) em átomos hidrogenoides, é mais interessante trabalharmos com energias totais do que somente o momento. Por isso, vamos considerar que a energia total  $E$  é a soma da energia cinética  $T$  do sistema e da energia potencial  $U$  do sistema. Nesse sentido, se considerarmos uma partícula com massa  $m$ , temos a equação

$$E = T + U = \frac{mv^2}{2} + U = \frac{p^2}{2m} + U \quad (3.7)$$

Na equação acima, adicionamos o  $p$  para substituir  $mv^2$ , porém como somente a velocidade está ao quadrado, devemos elevar o momento ao quadrado e dividir pela massa  $m$  para preservar a linearidade da equação. Isolando o momento, chegaremos à seguinte equação,

$$E = \frac{p^2}{2m} + U$$

$$p^2 = 2m(E - U) \quad (3.8)$$

substituindo a Eq. (3.8) na Eq. (3.6), obtemos

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\Psi = 0 \quad (3.9)$$

Como o valor  $h/2\pi$  aparece tantas vezes em nossos cálculos, podemos escrevê-lo como  $\hbar$ , chamado de constante de Planck reduzida. Sendo assim, a Eq. (3.9) fica

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0 \quad (3.10)$$

Essa equação é mais conhecida como a ES para um sistema estacionário, onde a energia não depende do tempo. A forma como chegamos à essa equação é válida pois utilizamos somente postulados com base em evidências experimentais (GEORGE, 1972).

### 3.2 Interpretando a função de onda ( $\Psi$ )

Quando Schrödinger propôs sua equação, ainda não estava bem definido o que  $\Psi$  realmente significava. Para uma onda,  $\Psi$  representa a sua forma, ou seja, representa sua amplitude em todas as posições. Para melhor entender, podemos chamar  $\Psi$  de *função de onda*, obviamente por descrever um sistema de mecânica ondulatória. Porém, não podemos esquecer que ela está sendo aplicada a uma partícula com características de onda.

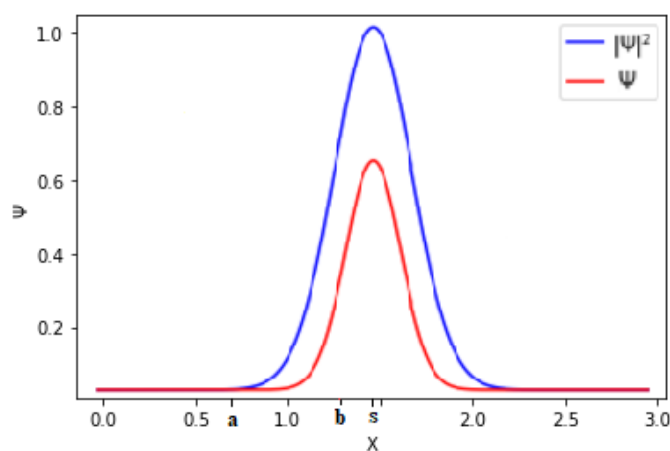
O que, então, poderia significar essa função de onda foi a grande questão entre alguns físicos na época. Schrödinger queria descrever todas as partículas como superposição de ondas, porém isso não estava correto, muitas de suas colocações não faziam sentido. Ele estava confuso, hora descrevendo  $\Psi$  como sendo a posição da partícula, hora como sendo a densidade da carga eletrônica (POLKINGHORNE, 2011, p. 140-144). Essa questão era intrigante pelo fato de que na física clássica, uma partícula, geralmente, representa algo pontual e uma onda como algo disperso no espaço. Porém, agora, tinha-se algo com essas duas propriedades, o que levantava questionamentos. Felizmente, um outro grande físico, Max Born, discordava de Schrödinger. Born propôs o que é, atualmente, aceito como a melhor interpretação física da Função de onda  $\Psi$ . Para ele  $\Psi$  está relacionada à probabilidade de achar tais partículas no espaço (GEORGE, 1972). Como o nosso estudo tem como meta a descrição atômica, podemos chamar essas partículas de elétrons.

Entretanto, o próprio  $\Psi$  não pode representar a probabilidade, pois isso restringiria a nossa função a ser real, positiva ou zero. Quando se resolve a equação de onda, ela pode assumir tanto valores positivos como negativos. Mas, para que ela interprete sistemas reais, como o átomo, todos os valores devem ser positivos e reais. Uma característica muito

importante é a de  $\Psi$  ser uma função complexa, ou seja, ela possui tanto valores reais, quanto imaginários. A definição correta de  $\Psi$  ainda não é certa, não sabemos o que ela, realmente representa. Só sabemos que ela nos dá valores matemáticos que representam um sistema; não é uma grandeza física (GRIFFITHS, 2005).

Nesse sentido, Max Born propôs que a probabilidade  $P(x)$  fosse dada pelo valor absoluto do quadrado da função de onda  $|\Psi(x, t)|^2$ . Podemos compreender melhor observando a figura.

Figura 3.2 - Gráfico da função de onda.



Fonte: Autor, 2022.

A Fig. 3.2 representa uma função de onda qualquer, em função de  $x$ . Essa função não muda com o tempo, já que estamos trabalhando com sistemas estacionários. Como dito anteriormente, somente  $\Psi$  não pode representar uma probabilidade, porque nossa função possui valores negativos e não existem probabilidades negativas. Por isso, se o valor absoluto de  $\Psi$  for elevado ao quadrado, podemos encontrar  $P(x)$  em um intervalo de  $x$ . Podemos observar, também, que a probabilidade será zero nos pontos onde a curva intersecta o eixo  $x$  e varia conforme a amplitude da função de onda se apresenta. Quanto maiores os valores de  $|\Psi|^2$ , maior será a probabilidade de encontrarmos o elétron naquela região. Temos de lembrar, também, que somente uma medição desse evento não confirma os resultados, ou seja, é necessário analisar inúmeros valores de  $|\Psi|^2$  em inúmeros instantes, para que se possa ter uma maior certeza das probabilidades obtidas (CARLSON, 2013).

Podemos definir ainda melhor como encontrar  $P(x)$ , escolhendo um intervalo arbitrário  $x(a, b)$ , assim, basta calcularmos a área entre os pontos embaixo da curva  $|\Psi|^2$  na Fig. 3.2, da seguinte maneira:

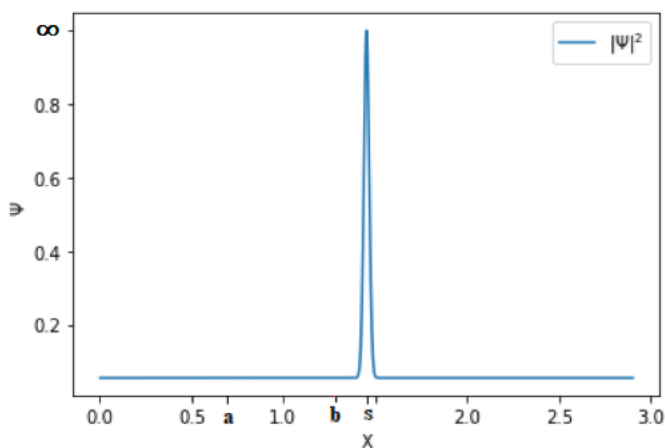
$$P(x) = \int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (3.11)$$

Supondo que a Fig. 3.2 represente uma função de onda de um elétron, a resolução da Eq. (3.11) nos dá a probabilidade de encontrar o elétron entre  $(a, b)$  em um dado instante de tempo  $(t)$ . Se aplicarmos a toda função de onda, fica claro que é muito mais provável encontrarmos o elétron entre  $(a, b)$  do que em qualquer outro ponto. De maneira mais precisa, podemos determinar que a probabilidade é dada pelo produto da função de onda e o seu conjugado complexo,  $\Psi^* \Psi$ , permitindo que  $\Psi$  seja uma função complexa (GEORGE, 1972).

Essa interpretação estatística causa uma indeterminação dos valores na MQ. Mesmo que você saiba todas as propriedades do sistema, obtendo  $|\Psi|^2$ , sempre haverá incerteza no seu resultado. Tudo o que a teoria quântica oferece é uma interpretação estatística dos possíveis resultados. É essa indeterminação que assombra físicos e filósofos, que sempre se questionam se isso é parte da natureza ou simplesmente um erro na teoria.

Continuando com o exemplo do elétron, digamos que foram feitas medições e o encontramos, com uma alta probabilidade, em um ponto  $S$ , Fig. 3.3.

Figura 3.3 - Colapso da Função de onda devido à medição.



Fonte: Autor, 2022.

Se os valores são sempre estatísticos, onde se encontrava o elétron antes da nossa medição? Esteve ele sempre ali, ou se materializou perante nossa observação? Existem algumas implicações filosóficas que fazem questionamentos parecidos e se apresentam de três maneiras:

A posição realista nos diz que o elétron esteve sempre em  $S$  e que foi a teoria que falhou em nos dizer, precisamente, de antemão. Isso implica em uma teoria incompleta e que  $|\Psi|^2$  não consegue descrever a partícula sozinha, gerando a necessidade de uma variável, que não sabemos, para prover uma descrição completa da partícula (GRIFFITHS, 2005).

A posição ortodoxa afirma que o elétron nunca esteve em lugar algum e que o ato da medição fez com que se manifesta-se no ponto  $S$ . Como e por que a partícula resolveu aparecer nesse ponto é algo que não se tem resposta. Essa visão, de que o ato de observar o evento acaba influenciando em seu resultado, é mais conhecida como a interpretação de Copenhague sendo, atualmente, amplamente aceita entre os físicos (GRIFFITHS, 2005).

A posição agnóstica, simplesmente, se recusa a responder, pelo simples fato de que não há sentido em fazer suposições sobre o estado da partícula antes da sua medição. É incoerente se preocupar com algo que, por sua natureza, não pode ser testado (GRIFFITHS, 2005).

É evidente que, mesmo havendo várias interpretações, os resultados obtidos são legítimos. Se, após encontrarmos  $|\Psi|^2$  para um elétron, realizarmos o mesmo experimento logo em seguida para o mesmo elétron, deveríamos ter o mesmo resultado, comprovando a primeira observação. E isso é realmente observado. Por mais que quando encontramos a posição do elétron e a sua função de onda colapse em um único ponto de probabilidade absoluta, logo ela irá se espalhar novamente de acordo com a ES. Então, a próxima medição deve ser feita rapidamente. Tudo isso nos mostra que existem dois processos físicos ocorrendo: um em que a função de onda evolui de acordo com a ES, e outro em que, devido à medição,  $|\Psi|^2$  colapsa abruptamente (GRIFFITHS, 2005).

### 3.3 Restrições e normalização da função de onda

Anteriormente, falamos sobre o que  $\Psi$  significa e agora devemos impor algumas restrições, já que representa uma função matemática, mas descreve um sistema físico, portanto, precisa ser uma função fisicamente aceitável (GEORGE, 1972). Para que a integração seja possível,  $\Psi$  precisa ter algumas propriedades. Se temos um sistema de, por exemplo, um elétron, nossa função de onda está associada com a sua posição. Sabemos que a probabilidade de encontrarmos o elétron, em uma dimensão, é dada por  $\Psi^* \Psi dx$ , sendo

assim,  $\Psi$  precisa, necessariamente, ser finita em todos os lugares, ter valor e ser uma função quadrada integrável, ou seja, uma função real ou complexa, que possa ser medida e que a integral do seu valor absoluto ao quadrado seja finita. Assim como  $\Psi$  deve tender a 0 enquanto  $x$  tende a  $\pm\infty$  (CARLSON, 2013).

Quando calculamos onde podemos encontrar o elétron, queremos saber com a maior precisão possível a sua posição, ou seja, queremos uma probabilidade de 100% de o encontrarmos. Para isso, calculamos a área embaixo de toda a curva da função  $|\Psi|^2$  e não somente entre  $(a, b)$ , como visto na Fig. 3.2. Portanto, podemos dizer que a probabilidade de encontrar a sua posição é 1. Temos que encontrá-lo em algum lugar. A área total embaixo da curva deve ser igual a 1. Podemos descrever essa ideia, matematicamente, da seguinte maneira:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = 1 \quad (3.12)$$

Dentro dessas condições, podemos dizer que a função de onda está *normalizada*. Normalizar uma função de onda pode ser descrito como o ato de multiplicar a função por um valor para que a função se iguale a 1, tornando a soma de todas as probabilidades igual a 100%. Se essa condição for atendida, é possível converter qualquer função em algo que é normalizado, simplesmente, multiplicando ou dividindo por uma constante. É importante notar que nem todas as funções podem ser normalizadas, por exemplo funções onde  $\Psi = 0$  e, também, se temos uma função com uma curva que possui área infinita, não é possível normalizá-la, já que quaisquer constantes que multipliquem infinidades não serão iguais a 1 (GEORGE, 1972).

Mas, por que é necessário realizar a normalização da função de onda? Não deveríamos obter a função correta ao analisarmos o sistema? A função de onda, por si só, não nos ajuda em nada, o que dá significado físico a ela é a interpretação estatística de Born. A função de onda é determinada pela equação de onda. Por isso, algo precisa ser feito para que exista uma ligação entre ela e a interpretação estatística. Felizmente, podemos resolver isso multiplicando a função de onda por uma constante, a constante de normalização. Multiplicar ou dividir a ES por uma constante não afeta o seu resultado. Vamos observar novamente a Eq. (2.2):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) \Psi$$



Se substituirmos  $\Psi$  por  $A\Psi$ , a equação inteira pode ser dividida por  $A$ , então nada realmente acontece. Nesse sentido, se  $\Psi$  é solução da ES,  $A\Psi$  também é; somente se  $A$  for uma constante que não dependa do tempo ou espaço. Com essa constante, é possível ligar a equação de onda às regras de Born, de modo que agora são compatíveis. O processo para encontrar essa constante é denominado *normalização* (CARLSON, 2013). Para checar se nossa função precisa ser normalizada, devemos efetuar a integral, apresentada na Eq. (3.12) e observar se o resultado obtido é ou não condizente com as restrições, ou seja, se é, ou não, igual a 1. Podemos entender melhor esse processo com alguns exercícios.

### 3.3.1 Exercícios de normalização

1- Verifique se  $\Psi(x) = \text{sen}(2\pi x)$  está normalizada entre 0 e 1; se não, encontre  $A$ :

Resolução:

Substituído na relação de normalização obtemos:

Como a função é real, o conjugado complexo continua com o mesmo sinal

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx &= \int_0^1 [\text{sen}(2\pi x)] [\text{sen}(2\pi x)] dx \\ &= \int_0^1 \text{sen}^2(2\pi x) dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2 u du \\ &= \frac{1}{2\pi}(\pi) = \frac{1}{2} \neq 1 \end{aligned}$$

Isso significa que nossa função não está normalizada e, por isso, precisamos multiplicá-la por uma constante, ou seja,  $\Psi(x) = A \text{sen}(2\pi x)$ . Para encontrarmos  $A$  utilizamos, novamente, a relação de normalização e substituímos nossa nova função, ficando:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = \int_0^1 [A \text{sen}(2\pi x)] [A \text{sen}(2\pi x)] dx$$

$$= A^2 \int_0^1 \sin^2(2\pi x) dx$$

então,

$$= \frac{A^2}{2} = 1$$

logo,

$$A^2 = 2 \rightarrow A = \sqrt{2}$$

Por fim, obtemos a função de onda  $\Psi(x) = \sqrt{2} \sin(2\pi x)$  normalizada e pronta para ser calculada.

2- Normalize  $\Psi(x) = x(L - x)$  entre 0 e  $L$ , ou seja, encontre  $A$ :

Resolução:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx &= \int_0^L [Ax(L-x)][Ax(L-x)] dx \\ &= A^2 \int_0^L x^2(L-x)^2 dx \\ &= A^2 \int_0^L x^4 - 2Lx^3 + L^2x^2 dx \\ &= A^2 \left[ \frac{x^5}{5} - \frac{2Lx^4}{4} + \frac{L^2x^3}{3} \right]_0^L \\ &= \frac{A^2L^5}{30} = 1 \rightarrow \left[ A = \sqrt{\frac{30}{L^5}} \right] \end{aligned}$$

3- Normalize a seguinte função de onda:

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } |x| > 1 \\ Ae^{ix}(1-x^2) & \text{por outro lado} \end{cases}$$

Resolução:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = \int_{-1}^1 [Ae^{-ix}(1-x^2)][Ae^{ix}(1-x^2)] dx$$

$$\begin{aligned}
&= A^2 \int_{-1}^1 (1 - 2x^2 + x^4) dx \\
&= A^2 \left[ x - \frac{2}{3}x^3 + \frac{x^5}{5} \right]_{-1}^1 \\
&= A^2 \frac{16}{15} = 1 \quad \rightarrow \quad \left[ A = \sqrt{\frac{16}{15}} \right]
\end{aligned}$$

4- Em um tempo  $t = 0$  uma partícula é representada pela função de onda abaixo:

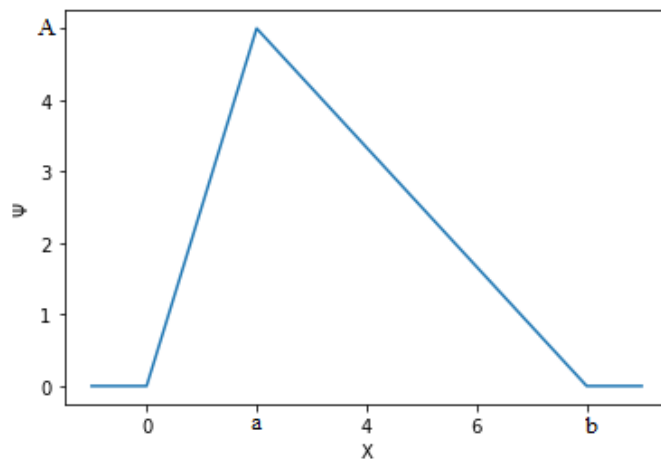
$$\Psi(x, 0) = \begin{cases} A \frac{x}{a} & \text{se } 0 \leq x \leq a \\ A \frac{(b-x)}{(b-a)} & \text{se } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{por outro lado} \end{cases}$$

a) Normalize  $\Psi$ .

Resolução:

$$\begin{aligned}
&= \int_0^a \left( A \frac{x}{a} \right) \left( A \frac{x}{a} \right) dx + \int_a^b \left( A \frac{(b-x)}{(b-a)} \right) \left( A \frac{(b-x)}{(b-a)} \right) dx \\
&= \frac{A^2}{a^2} \int_0^a x^2 dx + \frac{A^2}{(b-a)^2} \int_a^b (b-x)^2 dx \\
&= A^2 \left\{ \frac{1}{a^2} \left( \frac{x^3}{3} \right) \Big|_0^a + \frac{1}{(b-a)^2} \left( -\frac{(b-x)^3}{3} \right) \Big|_a^b \right\} \\
&= A^2 \left[ \frac{a}{3} + \frac{b-a}{3} \right] \\
&= A^2 \frac{b}{3} = 1 \quad \rightarrow \quad \left[ A = \sqrt{\frac{3}{b}} \right]
\end{aligned}$$

b) Observe o gráfico abaixo. Qual a probabilidade da partícula ser encontrada à esquerda de  $a$ ? Confira seus resultados nos casos de limite  $b = a$  e  $b = 2a$ .

Figura 3.4 - Gráfico representando  $\Psi(x,0)$  como função de  $x$ .

Fonte: Autor, 2022.

Resolução:

$$P = \int_0^a |\Psi|^2 dx$$

$$P = \int_0^a \left( A \frac{x}{a} \right) \left( A \frac{x}{a} \right) dx$$

$$= \frac{A^2}{a^2} \int_0^a x^2 dx$$

$$= A^2 \frac{a}{3} = 1 \quad \rightarrow \quad \left[ P = \frac{a}{b} \right]$$

$$\begin{cases} P = 1 & \text{se } b = a \\ P = \frac{1}{2} & \text{se } b = 2a \end{cases}$$

Isso conclui as idéias introdutórias sobre o que se caracteriza uma função de onda. Podemos, agora, dar início às demonstrações práticas do uso da função de onda aplicando-a a um problema clássico de uma partícula presa em uma caixa tridimensional, em conjunto com a ES que derivamos, no início capítulo.

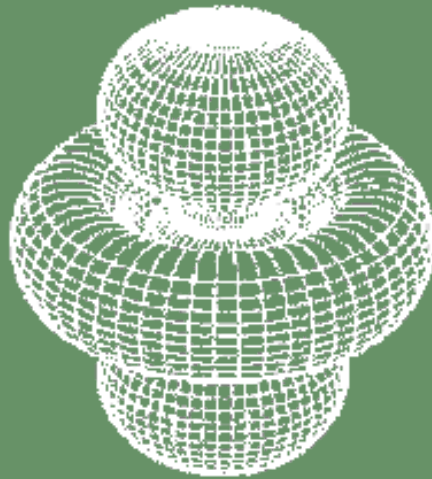


# O PROBLEMA DE UMA PARTÍCULA EM UMA CAIXA

---

# 4

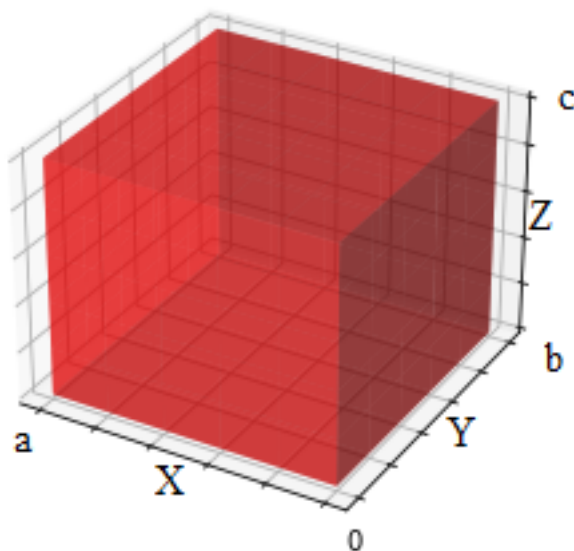
---



Infelizmente, não existem muitos problemas reais de MQ que podem ser resolvidos no papel. A maioria deles requer métodos e processos matemáticos longos e complicados. Felizmente, existem alguns poucos modelos ideais que demonstram com elegância a matemática e os resultados obtidos quando aplicamos as regras da teoria quântica.

Nesta seção, iremos montar e resolver a ES para o problema de uma partícula confinada a uma caixa tridimensional e do seu resultado encontrar a equação de quantização da energia, que irá aparecer, naturalmente, conforme realizarmos as operações algébricas. Iremos observar o que acontece no caso de uma partícula ser livre e, também, o que acontece quando a massa dessa partícula começa a entrar no reino macroscópico. Este problema pode ser transcrito em termos de prática real, onde se assemelha, por exemplo, a uma molécula de gás confinada a um espaço. Temos, em um plano retangular tridimensional, um cubo de lados iguais  $a$ ,  $b$  e  $c$  e, portanto, volume  $abc$ , conforme observado na Fig. 4.1. A partícula que estamos interessados tem massa  $m$ . A energia potencial dentro da caixa é zero e em todo seu entorno é infinita (GEORGE, 1972).

Figura 4.1 - Plano retangular demonstrando um cubo em três dimensões.



Fonte: Autor, 2022.

A ES para o sistema é a mesma que derivamos no capítulo 3. Porém, como estamos trabalhando com mais dimensões, devemos ajustá-la, ficando

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0 \quad (4.1)$$

Vamos, primeiramente, encontrar  $\Psi$  para a região fora da caixa onde  $U = \infty$ . Substituindo  $U$ , temos

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \infty)\Psi = 0 \quad (4.2)$$

Considerando que infinito é muito maior do que  $E$ , podemos rearranjar a equação

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \infty \Psi \quad (4.3)$$

Dessa maneira,  $\Psi = 0$ , porque não existe nenhuma função finita, com um valor mensurável, que satisfaça a Eq. (4.3). Ou seja, se calculássemos  $|\Psi|^2$ , a probabilidade seria zero, o que tornaria impossível encontrar a partícula fora da região determinada pela caixa. Nesse sentido, como fora da caixa a função é zero, nas bordas da caixa, essa função deve tender a zero para que as duas funções, dentro e fora da caixa, sejam fisicamente aceitáveis, se unindo uniformemente (GEORGE, 1972).

Vamos, agora, considerar a região delimitada pela caixa. A ES que descreve essa região pode ser descrita como

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - 0)\Psi = 0 \quad (4.4)$$

Essa equação representa uma *equação diferencial parcial*, que pode ser resolvida pelo método da *separação de variáveis*. Poderíamos pular as partes onde é necessário resolver esse tipo de equação dando somente a sua forma final. Porém, perderíamos um perfeito momento para relembrar e relacionar conceitos, que são aprendidos em aulas de cálculo, com esse exemplo físico e prático. Por isso, optamos por apresentar o processo completo de resolução e simplificação das equações.

Para separar as variáveis em equações independentes, podemos considerar que a solução para a Eq. (4.4) se dê na forma

$$\Psi = X_{(x)} Y_{(y)} Z_{(z)} \quad (4.5)$$

onde  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são funções únicas de suas respectivas dimensões. Sendo assim, podemos fazer a substituição da Eq. (4.5) na Eq. (4.4), derivando  $\Psi$  em relação às suas respectivas funções, obtendo

$$Y_{(y)} Z_{(z)} \frac{d^2 X}{dx^2} + X_{(x)} Z_{(z)} \frac{d^2 Y}{dy^2} + X_{(x)} Y_{(y)} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} X_{(x)} Y_{(y)} Z_{(z)} = 0 \quad (4.6)$$

Note que agora podemos escrever como derivadas ordinárias. Nesse sentido, podemos simplificar a Eq. (4.6) simplesmente dividindo-a por

$$X_{(x)} Y_{(y)} Z_{(z)} \frac{2m}{\hbar^2} \quad (4.7)$$

Isso irá eliminar as constantes, fazendo com que seja possível separar as variáveis.

Vamos observar o passo a passo de como manipular, efetivamente, essas equações. Efetuando a simplificação, obtemos

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + E = 0 \quad (4.8)$$

Isso é uma identidade, ou seja, é real para todos os valores de  $x$ ,  $y$  e  $z$ , por isso, podemos separar cada variável em equações próprias. Para satisfazer essa separação, devemos separar a energia total  $E$  para cada dimensão, ou seja,

$$E_{tot} = E_x + E_y + E_z \quad (4.9)$$

Nesse sentido, realizando as seguintes manipulações algébricas, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + E_x = 0 &\rightarrow \frac{d^2 X}{dx^2} = -E_x \frac{2m}{\hbar^2} X \rightarrow \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} X = 0 \\ \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} X &= 0 \end{aligned} \quad (4.10a)$$

para  $x$ ;

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + E_y = 0 &\rightarrow \frac{d^2 Y}{dy^2} = -E_y \frac{2m}{\hbar^2} Y \rightarrow \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} Y = 0 \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} Y &= 0 \end{aligned} \quad (4.10b)$$

para  $y$ ; e



$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + E_z = 0 &\rightarrow \frac{d^2 Z}{dz^2} = -E_z \frac{2m}{\hbar^2} Z \rightarrow \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2m E_z}{\hbar^2} Z = 0 \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2m E_z}{\hbar^2} Z &= 0 \end{aligned} \quad (4.10c)$$

para  $z$ .

Conseguimos separar as variáveis com sucesso. Essas equações estão, agora, na forma de *equações diferenciais ordinárias (EDOs) lineares homogêneas de segunda ordem*. Vamos resolver somente a Eq. (4.10a) já que, devido à simetria do problema, os valores para as outras equações serão similares. Você já deve estar familiarizado com equações desse tipo. A solução geral para essa classe de EDOs se dá na forma

$$\Phi_{(x)} = e^{\alpha x} (A \sin(\beta x) + B \cos(\beta x)) \quad (4.11)$$

Uma maneira muito fácil de resolver essa EDO é substituir a diferencial por uma constante qualquer, de mesma ordem que a equação, tornando-a uma equação de segundo grau. Nossa equação é

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m E_x}{\hbar^2} X = 0 \quad (4.10a)$$

Substituindo  $\frac{d^2 X}{dx^2}$  por  $\lambda^2$  temos

$$\lambda^2 + \frac{2m E_x}{\hbar^2} = 0$$

$$\lambda = \sqrt{-\frac{2m E_x}{\hbar^2}}$$

Para essa EDO, quando as raízes forem negativas, ou seja,  $\Delta < 0$ ,  $\lambda = \alpha \pm \beta i$ , onde  $\beta = \pm \sqrt{2m E_x / \hbar^2}$ , então  $\lambda$  será:

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{2m E_x}{\hbar^2}} i \quad (4.12)$$

Substituindo esse resultado na Eq. (4.11) e resolvendo, obtemos a função

$$X_{(x)} = A \operatorname{sen} \left( \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} x \right) + B \cos \left( \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} x \right) \quad (4.13)$$

Para continuarmos, precisamos analisar as *condições de contorno* do sistema. As condições de contorno nada mais são do que restrições, ou realmente condições, para que a partícula exista dentro do espaço da caixa (GEORGE, 1972). Como discutimos anteriormente, a função de onda para a partícula deve se aproximar à zero nas bordas da caixa, sendo assim, para cada dimensão, as condições de contorno são:

$$\begin{cases} X_{(x)} = 0 & \text{quando } x = 0 \text{ e } x = a \\ Y_{(y)} = 0 & \text{quando } y = 0 \text{ e } y = b \\ Z_{(z)} = 0 & \text{quando } z = 0 \text{ e } z = c \end{cases}$$

Em posse dessas condições, vamos aplicá-las à Eq. (4.13) para encontrar o valor das constantes. Para  $x = 0$  temos

$$X_{(0)} = A \operatorname{sen}(\beta 0) + B \cos(\beta 0) = 0$$

$$B = 0 \quad (4.14)$$

Para  $x = a$  temos

$$X_{(a)} = A \operatorname{sen}(\beta a) + B \cos(\beta a) = 0$$

conhecemos o valor de  $B$ , então

$$A \operatorname{sen}(\beta a) = 0 \quad (4.15)$$

Devemos tomar cuidado nesse ponto, pois se considerarmos que  $A$  é zero e já tendo o valor de  $B$  que também é zero, ao substituirmos esses valores na Eq. (4.13), a nossa função será zero e portanto, não temos mais nada com o que trabalhar, não existe uma função de onda. Por isso, se  $A \neq 0$ , então  $\beta a$  deve ser igual à um valor que, calculado seu seno, seja zero. Portanto  $\beta a = n\pi$ .

Logo, já sabemos o valor de  $\beta$ , então

$$\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} a = n_x \pi \quad \rightarrow \quad \left( \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} \right)^2 = \left( \frac{n_x \pi}{a} \right)^2$$

Eliminando a raiz e isolando  $E_x$  temos,

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2} = \frac{n_x^2\pi^2}{a^2}$$

$$E_x = \frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad (4.16)$$

onde  $n_x$  é um número inteiro, ou seja,  $\pm 1, \pm 2, \pm 3\dots$ , porém diferente de zero. Podemos observar aqui a beleza na manipulação da ES para esse problema. A Eq. (4.16) nos mostra que a energia é quantizada. Essa quantização da energia existe porque condicionamos a existência da partícula para dentro da caixa, através das condições de contorno. Embora estejamos trabalhando em somente uma dimensão, a equação para o estado energético da partícula aparece naturalmente enquanto resolvemos a equação principal. Esse  $n_x$  é o mesmo  $n$  abordado no capítulo 3, que representa os *nós* observados na Fig. 3.1, que posteriormente foi utilizado por de Broglie para representar os níveis de energia para o modelo de Bohr. Os valores  $n_x, n_y$  e  $n_z$  são chamados de *números quânticos*. A Eq. (4.16) representa a parte quântica da MQ! (GEORGE, 1972).

Continuando, substituindo a Eq. (4.16) na Eq. (4.13) e fazendo as devidas simplificações, lembrando que  $B = 0$ , temos

$$X_{(x)} = A \operatorname{sen} \left( \sqrt{\frac{2mn_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2\hbar^2}} \right) + 0$$

$$X_{(x)} = A \operatorname{sen} \left( \frac{n_x\pi x}{a} \right) \quad (4.17)$$

Se quisermos encontrar a partícula em algum lugar dentro da caixa,  $X$  não pode ser zero em todos os lugares, por isso  $n_x$  não pode ser zero, como foi afirmado anteriormente. Isso implica que o menor nível de energia permitido não é 0. O menor nível de energia pode ser dado substituindo  $n_x = 1$  na Eq. (4.17), fazendo isso temos

$$E_x = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad (4.18)$$

Essa é outra importante relação, chamada de *estado fundamental de energia*, que surge dos resultados quando se resolve a ES para uma partícula em uma caixa.

Vamos continuar nossos cálculos, tentando encontrar  $A$ . Se analisarmos a Eq. (4.17), veremos que ela representa a função de onda para  $x$ , porém ainda não está normalizada. Para normalizarmos essa função, devemos lembrar a condição de normalização expressa pela Eq. (3.12). Fazendo a substituição e pondo os limites da caixa, temos

$$\int_0^a A^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) dx = 1 \quad (4.19)$$

Integrando para  $x$  e fazendo a substituição de  $k = \frac{n_x \pi x}{a}$ , para facilitar a conta, obtemos

$$\begin{aligned} A^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2(kx) dx = 1 &\quad \rightarrow \quad A^2 \left[ \int_0^a 1 - \frac{\cos(2kx)}{2} dx \right] = 1 \\ A^2 \left[ \int_0^a \frac{1}{2} dx - \frac{1}{2} \int_0^a \frac{\cos(u)}{2k} du \right] &\quad \rightarrow \quad A^2 \left[ \frac{1}{2}x - \frac{1}{4k} \operatorname{sen}(2kx) \right]_0^a \\ \frac{A^2}{2} \left[ a - \frac{1}{2k} \operatorname{sen}(2ka) \right] &\quad \rightarrow \quad \frac{A^2}{2} a = 1 \end{aligned}$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (4.20)$$

Encontramos a nossa constante de normalização  $A$ . Substituindo a Eq. (4.20) na Eq. (4.17) obtemos a equação de onda propriamente normalizada para o eixo  $x$  da nossa caixa. Se seguirmos todos esses passos para as outras dimensões vamos obter:

$$X_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \quad (4.21a)$$

$$Y_{(y)} = \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad (4.21b)$$

$$Z_{(z)} = \sqrt{\frac{2}{c}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (4.21c)$$

Agora, basta substituir essas equações na Eq. (4.5) para obtermos a equação de onda completa. Fazendo isso temos

$$\Psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \left[ \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \right] \quad (4.22)$$

Essa equação representa o comportamento da partícula em qualquer lugar dentro da caixa. Não podemos esquecer que decomparamos a energia em três eixos, sendo assim, agrupando a energia de todas as dimensões, encontramos, então, a equação que representa a energia total da partícula, em qualquer lugar dentro da caixa (GEORGE, 1972).

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x}{a^2} + \frac{n_y}{b^2} + \frac{n_z}{c^2} \right) \quad (4.23)$$

Encerramos, assim, a resolução do problema para uma partícula presa em uma caixa tridimensional. Um aspecto importante que pode ser observado nesse problema é que  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  podem possuir quaisquer valores inteiros. Se as dimensões da caixa são iguais, como um cubo, então, as energias que obtemos quando  $n_x = 1$ ,  $n_y = 1$  e  $n_z = 2$ , são as mesmas que se  $n_x = 2$ ,  $n_y = 1$  e  $n_z = 1$ , ou qualquer outra colocação e isso pode ser observado se substituirmos esses valores na Eq. (4.23). Quando obtemos valores para a energia de diferentes funções de onda e seus valores são iguais entre si, chamamos essas funções de *degeneradas*. No nosso exemplo, essa degeneração é tripla, pois temos três funções que correspondem a mesma energia (GEORGE, 1972). Vamos, agora, elaborar dois cenários nos quais, no primeiro, a partícula está livre, ou seja, permitimos que as dimensões da caixa sejam infinitas e, no segundo cenário, examinamos as consequências dessa partícula deixar o reino quântico e entrar no mundo macroscópico, ou seja, permitir que sua massa aumente significativamente.

No primeiro caso vamos considerar que os lados  $a$ ,  $b$  e  $c$  têm medidas infinitas, e por isso a partícula se encontra livre nesse espaço. Vamos observar a Eq. (4.22). Se os lados da caixa tendem ao infinito, então o volume da caixa,  $abc$ , também tende ao infinito. Se o volume é infinito, então, a função de onda  $\Psi$  é zero. Portanto, se tentarmos encontrar a partícula em um ponto finito nesse espaço infinito, a probabilidade  $|\Psi|^2$  será zero. Esse resultado é fisicamente aceitável, visto que, conforme o espaço em que a partícula pode se encontrar aumenta, a chance de encontrarmos ela diminui, ela pode estar em muitos lugares (GEORGE, 1972). Agora, se observarmos a Eq. (4.23), conforme  $a$ ,  $b$  e  $c$  tendem ao infinito os níveis de energia ficam cada vez menores, mais próximos uns dos outros, chegando a um

ponto onde eles se fundem em um só contínuo. Nesse sentido, a energia da partícula deixa de ser quantizada, não estando mais sujeita à influência das condições de contorno de um espaço finito.

No segundo caso, vamos observar o que acontece quando lidamos com partículas que possuem massas muito grandes, como a de uma maçã ou um planeta. Novamente, olhamos para a Eq. (4.23). Se o  $m$  for muito grande, as diferenças entre os níveis de energia se tornam muito pequenas, formando um contínuo. Se a massa é infinita, a energia não é mais quantizada, por isso, para objetos macroscópicos, os efeitos da MQ são irrelevantes (GEORGE, 1972).

Por fim, podemos concluir o estudo desse problema tendo alguns conceitos muito interessantes, como o fato da quantização da energia, números quânticos e estados fundamentais de energia aparecerem naturalmente da matemática da MQ. Mesmo que esse problema seja considerado simples, em termos do que realmente é possível calcular com a teoria, não podemos esquecer que não é pelo fato de ser simples que não é trabalhoso. Existem vários conceitos novos que requerem a atenção do aluno, assim como o processo de relembrar conteúdos estudados, às vezes, anos atrás, que tornam o problema mais complexo. Como um exercício de fixação o aluno pode tentar encontrar a energia e a função de onda para somente uma dimensão. Desse modo, é mais fácil abordar esse problema e, mesmo assim, a ideia central é estabelecida.

Nesse sentido, podemos seguir para o próximo tópico, onde iremos discutir grande parte dos conteúdos que compõe esse material como, por exemplo, os postulados fundamentais da MQ, formalismos, algumas propriedades da função de onda e o processo de comutação de operadores. Esses tópicos nos darão as ferramentas necessárias para que possamos entender a harmonia dos orbitais e como a ES consegue interpretá-los.

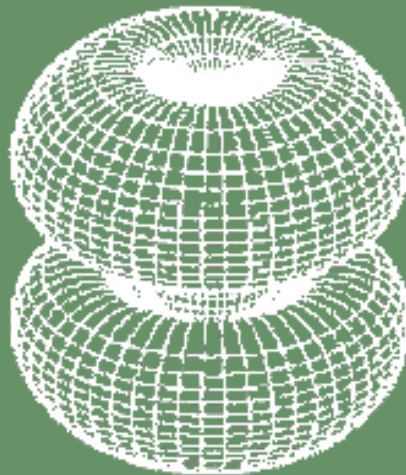


# PRINCÍPIOS GERAIS DA MECÂNICA QUÂNTICA

---

# 5

---



No capítulo 3, vimos como derivar a ES da mecânica ondulatória e as relações de de Broglie, assim como demonstramos que para um sistema simples, como o da partícula em uma caixa, no capítulo 4, a ES pode ser resolvida com exatidão. Nesse sentido, vamos, agora, retornar nossa atenção para a teoria geral da MQ. Nesse caso, vamos entender como é possível encontrar a ES de postulados que, à primeira vista parecem arbitrários, mas que se provam verdadeiros pelos resultados positivos que apresentam experimentalmente ao se analisar sistemas de cunho físico. O modo como esses postulados estão organizados aparecem de várias maneiras dependendo do intuito do autor. Mas, todos levam ao mesmo entendimento, sendo os conceitos que não forem abordados dentro deles, tratados como consequências desses postulados.

### 5.1 Postulados da Mecânica Quântica

Para a apresentação dos postulados vamos considerar um sistema de partículas que, classicamente, podem ser descritas em um tempo  $t$  se tivermos valores de suas coordenadas  $q_k$  e momento  $p_k$ . De acordo com George (1972), Griffiths (2005) e Jaffe (1996), os postulados podem ser apresentados da seguinte maneira:

**1º Postulado** - Podemos descrever completamente o estado de um sistema quântico pela função de onda  $\Psi(q, t)$ . Esta função de onda representa o sistema em todas as dimensões espaciais mais a dimensão temporal. Como já vimos, esta função de onda pode ser descrita em termos físicos como  $\Psi^* \Psi dq$ , representando a probabilidade de encontrar o valor de  $q_1$  entre  $q_1$  e  $q_1 + dq_1$ ,  $q_2$  entre  $q_2$  e  $dq_2$ , etc., em um tempo específico  $t$ . Para que esses valores representem quantidades reais,  $\Psi(q, t)$  deve ser, necessariamente, finita em todos os lugares, ter valor mensurável e ser uma função quadrada integrável. Sendo a sua probabilidade resultante igual a 1.

**2º Postulado** - Todas as quantidades físicas que podem ser medidas de modo clássico, como energia, momento, posição, etc., são denominadas quantidades físicas observáveis, *observáveis* para simplificar. Todas as observáveis possuem um operador linear e Hermitiano a elas associado. Operadores, como o próprio nome impõe, são entidades que operam sobre uma função matemática alterando, ou não, o seu estado. Todas as observáveis de um sistema podem ser representadas por um operador matemático. Os operadores são representados por



uma letra maiúscula e sobre eles é colocado um acento circunflexo. Como, por exemplo, um operador qualquer  $\hat{Q}$ .

Para representar um operador correspondente a uma observável escrevemos, primeiramente, a representação clássica observável em termos de  $q_k$  e  $p_k$ , deixando intacta as coordenadas espaciais e substituindo o momento  $p_k$  por  $\hat{p}_k = (\hbar/i)(\partial/\partial q_k)$ . Um operador muito importante e, constantemente, utilizado na teoria é o operador Laplaciano, que é representado por  $\nabla^2$ . Esse operador é, também, observado em eletromagnetismo nas equações de Maxwell. Ele representa a segunda derivada de uma função em relação às coordenadas espaciais. O Laplaciano em coordenadas cartesianas é,

$$\nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (5.1)$$

Falamos sobre os operadores serem lineares e Hermitianos, explicaremos essa última propriedade mais a diante. Um operador linear qualquer tem as seguintes propriedades

$$\hat{Q}(f_1 + f_2) = \hat{Q}f_1 + \hat{Q}f_2$$

$$\hat{Q}kf = k\hat{Q}f$$

onde  $\hat{Q}$  é um operador,  $f$  é uma função e  $k$  uma constante.

Um exemplo de operador linear pode ser observado no diferencial,

$$\frac{d}{dx}[f(x) + g(x)] = \frac{d}{dx}f(x) + \frac{d}{dx}g(x)$$

Porém, nem todos os operadores são lineares, como por exemplo a raiz quadrada,

$$\sqrt{f_1 + f_2} \neq \sqrt{f_1} + \sqrt{f_2}$$

Antes de prosseguir para o próximo postulado, vamos olhar um exemplo de como criar um operador e os principais operadores da MQ. Um operador importante, usado com frequência e que já é bem conhecido para nós, é o operador Hamiltoniano. Em mecânica clássica, a energia total de um sistema é dada por uma função de Hamilton  $H$ ,

$$H = T + U$$

onde  $T$  é a energia cinética total e  $U$  representa a energia potencial total do sistema. Se

tentarmos representar uma única partícula de massa  $m$  em termos de momento linear e coordenadas espaciais, temos

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z, t)$$

para construirmos o operador quântico, basta substituímos o momento e deixarmos as coordenadas, conforme dito no início do postulado, ou seja,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[ \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + U(x, y, z, t)$$

simplificando,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{dx^2} + \frac{\partial^2}{dy^2} + \frac{\partial^2}{dz^2} \right) + U(x, y, z, t) \quad (5.2)$$

se substituímos as derivadas das coordenadas pelo operador Laplaciano, ficamos com

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \quad (5.3)$$

Esse é o operador Hamiltoniano, responsável por representar a energia total do sistema. Abaixo, podemos observar os principais operadores utilizados na teoria quântica:

Energia total:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \quad (5.3)$$

Energia potencial:

$$\hat{U} = U(x, y, z) \quad (5.4)$$

Energia cinética:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (5.5)$$

Posição:

$$\hat{R} = \hat{X}_{\vec{i}} + \hat{Y}_{\vec{j}} + \hat{Z}_{\vec{k}} \quad (5.6)$$

Momento linear:

$$\hat{P} = -i\hbar\nabla \quad (5.7)$$

Momento angular:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (5.8a)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (5.8b)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.8c)$$

**3º Postulado** - Quando se realiza a medição de um observável associado a um operador, o único resultado possível a ser obtido é um dos autovalores do operador correspondente. Em outras palavras, quando calculamos os valores  $a_\gamma$  de um observável que tem a ele associado um operador  $\hat{Q}$ , os resultados obtidos devem satisfazer a equação

$$\hat{Q}\Psi_\gamma = a_\gamma\Psi_\gamma \quad (5.9)$$

onde  $\Psi_\gamma$  é a função de onda para o estado em que medimos  $a_\gamma$ .

Como podemos observar, a Eq. (5.9) nos mostra que, quando um operador  $\hat{Q}$  age em uma função  $\Psi_\gamma$ , resulta na própria função multiplicada por uma constante  $a_\gamma$ . É dito que  $\Psi_\gamma$  são *autofunções* do operador  $\hat{Q}$  e que os valores  $a_\gamma$  são *autovalores* correspondentes ao operador. Já, os estados em que o sistema se encontra, que são representados pelas autofunções, são denominados *autoestados*.

Este postulado nos diz, então, que ao calcularmos uma observável  $a$ , só iremos obter um valor preciso se, e somente se, o sistema em que estamos efetuando a medição é um autoestado do operador que corresponde à observável  $a$ . A autofunção pode ser descrita como uma função apropriada, pois satisfaz uma equação em conjunto com certas condições de contorno.

Assim como quantidades físicas observáveis devem possuir expectância em termos de valores reais, os operadores que representam essas observáveis precisam nos dar autovalores reais. Os operadores que utilizamos em MQ pertencem a uma classe de operadores chamada de Hermitianos, onde os operadores que são seu próprio conjugado hermitiano são chamados

de *Operadores Hermitianos*. Um operador é dito hermitiano se satisfaz a relação entre às funções  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ :

$$\int \Psi_1^* \hat{Q} \Psi_2 dq = \int \Psi_2 \hat{Q}^* \Psi_1^* dq \quad (5.10)$$

**4º Postulado** - Em primeiro lugar, se duas autofunções representadas por  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  correspondem aos autovalores  $a_1$  e  $a_2$ , então a função  $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ , sendo  $c_1$  e  $c_2$  constantes, representa um estado do sistema para o qual, a probabilidade de observar  $a_1$  e  $a_2$  é  $c_1^* c_1$  e  $c_2^* c_2$  respectivamente. Vimos, no capítulo 4, que para encontrarmos a função de onda para um sistema, é necessária a resolução de uma equação diferencial linear, ou seja, a autofunção para o sistema. Como propriedade da álgebra linear, sabemos que se  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são soluções de uma equação diferencial linear, por isso podemos obter outros resultados se fizermos combinações lineares com essas funções. Essa propriedade é conhecida como o *princípio da superposição*.

Nesse sentido, apesar de  $\Psi$  representar um estado do sistema, não necessariamente significa que esse estado é um autoestado. Se aplicarmos um operador na equação da função, temos

$$\hat{Q}\Psi = \hat{Q}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) \quad (5.11)$$

porém sabemos que

$$\hat{Q}\Psi_1 = a_1\Psi_1 \quad \text{e} \quad \hat{Q}\Psi_2 = a_2\Psi_2$$

então,

$$\hat{Q}\Psi = c_1 a_1 \Psi_1 + c_2 a_2 \Psi_2 \quad (5.12)$$

Portanto, isso mostra que nem sempre  $\Psi$  é uma autofunção de  $\hat{Q}$ , ou seja, não podemos, de forma geral, escrever

$$\hat{Q}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = a(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) \quad (5.13)$$

Se  $a_1 = a_2$ , podemos, sim, escrever uma equação na forma igual a Eq. (5.13). Nesse caso, se autovalores que correspondem a diferentes autofunções são iguais, chamamos essas funções de degeneradas (GEORGE, 1972). Sendo assim, podemos, então, concluir que a combinação linear de autofunções degeneradas de um operador  $\hat{Q}$  são, também, autofunções desse operador  $\hat{Q}$ .

Em segundo lugar, se um sistema está em um estado descrito por uma função de onda normalizada, então, podemos encontrar o *valor médio da observável*, em outras palavras, o *valor esperado*. Para calcular o valor esperado de qualquer grandeza  $Q$ , deve-se substituir o momento,  $p$ , por  $(\hbar/i)(\partial/\partial q)$ , na equação de normalização e inserir o operador resultante entre o conjugado complexo da função de onda e a função de onda:

$$\langle \hat{Q}q, p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{Q} \left( x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \right) \Psi dq \quad (5.14a)$$

A expressão que define o valor médio de uma observável é muito importante, pois é uma ferramenta de transposição da linguagem da MQ para um sistema fisicamente real (GEORGE, 1972). Podemos representar, seguindo o exemplo acima, o valor esperado da posição, da energia cinética e do momento, respectivamente, como:

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (5.14b)$$

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx \quad (5.14c)$$

$$\langle P \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \quad (5.14d)$$

As equações acima nos mostram um resultado que obteríamos se realizássemos a média de um grande número de medições de uma observável (GRIFFITHS, 2005).

**5º Postulado** - A normalização de um estado não é afetada pela evolução do tempo, sendo a evolução temporal descrita por uma função  $\Psi(q, t)$  que deve satisfazer a equação

$$\hat{H}\Psi(q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (5.15)$$

Essa equação é chamada de *Equação de Schrödinger Dependente do Tempo*. Essa equação nos permite prever qualquer estado do sistema. Posteriormente, vamos analisar como extrair a ES independente do tempo deste e outros postulados. A própria ES é um postulado fundamental da teoria.

Encerramos, aqui, a descrição dos postulados que são a base da MQ, lembrando que esses postulados são tidos como verdadeiros, dadas as respostas positivas encontradas em

experimentos, que corroboram para sua veracidade. Vamos agora, analisar importantes consequências que surgem ao interpretarmos esses postulados fundamentais.

A teoria quântica pode ser descrita quase que como uma analogia à álgebra linear. Já vimos o início dessa álgebra quando falamos sobre números complexos. Nesse sentido, vamos entender os conceitos decorrentes dos postulados, que tem muita semelhança com a álgebra linear.

## 5.2 Notação de Dirac

Nos primórdios do desenvolvimento da teoria quântica, haviam dois grandes métodos matemáticos: a mecânica matricial de Heisenberg e a mecânica ondulatória de Schrödinger. Porém, mesmo que as duas abordagens sejam, formalmente, equivalentes, cada uma tem suas peculiaridades em certas aplicações. O método de Heisenberg é baseado em matrizes e álgebra vetorial, enquanto o de Schrödinger se utiliza de cálculo diferencial e integral. Nesse sentido, surge Paul Dirac, que criou um formalismo poderoso para representar o sistema que está sendo calculado de maneira não arbitrária, ou seja, utilizando a chamada notação de Dirac, ou notação bra-ket " $\langle | \rangle$ ". Assim, é possível manipular e trabalhar com o sistema e somente depois decidir que método utilizar para resolvê-lo. Em álgebra linear, a notação bra-ket é utilizada de forma análoga à indicação de um vetor  $\vec{a}$  por exemplo. Dessa maneira, a notação é utilizada para diferenciar elementos vetoriais de escalares (GEORGE, 1972).

Na notação de Dirac, o que sabemos é posto em um ket  $| \rangle$ . Então, por exemplo,  $| x \rangle$  representa a posição  $x$  da partícula no sistema. De modo análogo,  $| \Psi \rangle$  representa um sistema no estado  $\Psi$  e é, então, denominado vetor de estado. A notação bra  $\langle |$  representa o estado final, o que será mostrado em relação ao ket  $| \rangle$ . Por exemplo, comumente escrevemos  $\Psi(x)$  para representar uma função de onda, nessa nova notação, a função toma a forma  $\langle x | \Psi \rangle$ , ou seja, representa o valor da função  $\Psi$  em um determinado valor de  $x$ . A condição de normalização também pode ser expressa por meio de bra-kets. Bra corresponde, também, ao conjugado complexo da função de onda,  $\Psi^*(x) = \langle \Psi | x \rangle$  (GEORGE, 1972). Desse modo, a condição de normalização fica

$$\int \Psi^*(x) \Psi(x) = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

Repare que é possível abreviar bastante com essa notação, não sendo necessária a utilização dos sinais de integral nem a dependência em  $x$ , nesse caso. Quando aplicamos os operadores em funções, temos, nessa nova formatação:

$$\int \Psi_1^* \hat{Q} \Psi_2 dx = \langle \Psi_1 | \hat{Q} | \Psi_2 \rangle$$

Podemos, também, representar a Eq. (5.10) que nos diz a condição de hermiticidade, como sendo

$$\int \Psi_2 \hat{Q}^* \Psi_1^* dq = \langle \Psi_2 | \hat{Q} | \Psi_1 \rangle^* = \langle \Psi_1 | \hat{Q} | \Psi_2 \rangle$$

O que vimos até aqui é o suficiente para entendermos como traduzir a notação que é, normalmente, utilizada em textos da teoria e para prosseguirmos nesse estudo (GEORGE, 1972).

### 5.3 Ortogonalidade, ortonormalidade e completude da função de onda

Vamos analisar algumas propriedades importantes intrínsecas de operadores e funções de onda. A primeira delas é a *ortogonalidade*. Duas funções de onda,  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , são ditas ortogonais se

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^* \Psi_2 dq = 0 \quad (5.16)$$

As autofunções de um operador Hermitiano são ortogonais se possuem autovalores diferentes. Podemos interpretar isso fisicamente. Se duas funções de onda são ortogonais, significa que quando fizermos uma medição, para achar o valor esperado da posição por exemplo, a partícula deve estar em uma delas, ou seja, se um estado é encontrado, a partícula está totalmente nesse estado e não no outro. Autoestados ortogonais de uma observável correspondem a diferentes resultados possíveis de uma medição dessa observável (GEORGE, 1972).

Segundo Fitzpatrick (2021), podemos provar que duas autofunções,  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , são ortogonais através da seguinte forma:

Substituindo as autofunções na Eq. (5.9) do terceiro postulado, temos

$$\hat{Q}\Psi_1 = a_1\Psi_1 \quad (5.17)$$

$$\hat{Q}\Psi_2 = a_2\Psi_2 \quad (5.18)$$

Calculando o conjugado complexo da Eq. (5.17) e lembrando que os autovalores de operadores Hermitianos são sempre reais, ou seja,  $a_1 \neq a_2$ ,

$$\hat{Q}^*\Psi_1^* = a_1\Psi_1^* \quad (5.19)$$

Multiplicando a Eq. (5.19) por  $\Psi_2$  e a Eq. (5.18) por  $\Psi_1^*$ , temos

$$\Psi_2\hat{Q}^*\Psi_1^* = \Psi_2 a_1\Psi_1^* \quad (5.20)$$

$$\Psi_1^*\hat{Q}\Psi_2 = \Psi_1^* a_2\Psi_2 \quad (5.21)$$

Agora, integrando as duas equações sobre todo o espaço e subtraindo uma da outra,

$$\int \Psi_2\hat{Q}^*\Psi_1^* d\tau - \int \Psi_1^*\hat{Q}\Psi_2 d\tau = (a_1 - a_2) \int \Psi_2\Psi_1^* d\tau \quad (5.22)$$

O lado esquerdo da equação é zero, pois  $\hat{Q}$  é um operador Hermitiano, nos dando

$$(a_1 - a_2) \int \Psi_2\Psi_1^* d\tau = 0 \quad (5.23)$$

Se  $a_1 \neq a_2$ , então, a integral deve ser zero. Isso prova que autofunções não degeneradas do mesmo operador são ortogonais.

Quando normalizamos as funções de onda que são ortogonais, dizemos que elas são *ortonormais*. Essa propriedade pode ser expressa pelo símbolo matemático delta de Kronecker, onde

$$\int \Psi_i^* \Psi_j dq = \delta_{ij} \quad (5.24)$$

O símbolo  $\delta_{ij}$  aparece, naturalmente, em várias áreas da física e matemática, como um meio de expressar, de modo compacto, a sua definição abaixo,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j, \\ 1 & \text{se } i = j. \end{cases} \quad (5.25)$$

Se um conjunto de funções existe, são ortogonais entre si e normalizadas, chamamos esse conjunto de ortonormal. Além disso, se não há nenhuma outra função com as mesmas



condições de contorno e que seja ortogonal a uma das funções do conjunto, chamamos esse conjunto de *conjunto ortonormal completo*. Isso significa que nenhuma das funções contém componentes das outras, além de não ser possível encontrar mais nenhuma função ortogonal no sistema analisado (GEORGE, 1972).

#### 5.4 Comutação de operadores

Dizemos que dois operadores comutam se a ordem em que eles operam não modifica o resultado. Por exemplo, considerando dois operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ , se a ordem em que eles operam na função  $\Psi$  não faz diferença, ou seja, se  $\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}\hat{A}\Psi$ , os operadores *comutam* (GEORGE, 1972).

Para entendermos melhor o significado de comutação, vamos observar um exemplo de dois operadores que comutam, sendo eles os operadores da energia cinética e do momento que, por motivos de simplicidade, serão expressos em uma dimensão. Se a ordem de operação não interfere no resultado, então

$$\hat{T}_x \hat{P}_x - \hat{P}_x \hat{T}_x = 0$$

ou de forma abreviada

$$\left[ \hat{T}_x, \hat{P}_x \right] = 0 \quad (5.26)$$

onde os colchetes representam a comutação. Para provarmos a propriedade desses operadores, vamos substituir seus valores conforme visto no exemplo após o postulado 2. Nesse sentido,

$$\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.27)$$

Então, para comutarem, os operadores obedecem a regra

$$\hat{T}_x(\hat{P}_x(\Psi)) = \hat{P}_x(\hat{T}_x(\Psi)) \quad (5.28)$$

substituindo e resolvendo a parte esquerda da equação,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (\Psi) \right) \Rightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-i\hbar) \left( \frac{\partial^3}{\partial x^3} (\Psi) \right)$$

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\Psi) \right) \\ & \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\Psi) \right) \end{aligned} \quad (5.29)$$

Podemos ver que eles, realmente, comutam, pois a Eq. (5.29) é igual a parte direita da Eq. (5.28), ou seja, igual a  $\hat{P}_x(\hat{T}_x(\Psi))$  (GRIFFITHS, 2005).

Porém, existem operadores que não comutam como, por exemplo, os operadores do momento e da posição

$$[\hat{P}_x, \hat{X}] \neq 0 \quad (5.30)$$

Prova:

$$\begin{aligned} \hat{P}_x(\hat{X}(\Psi)) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x(\Psi)) \Rightarrow -i\hbar \left( x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi \frac{\partial x}{\partial x} \right) \\ &= -i\hbar \left( x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi \right) \end{aligned} \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \hat{X}(\hat{P}_x(\Psi)) &= x \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (\Psi) \right) \\ &= -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Podemos observar que, se invertermos a ordem desses operadores, o resultado é afetado. Esses operadores não comutam. Quando temos dois ou mais operadores em sequência, *devemos operar da direita para a esquerda*, como observado nos exemplos acima. Essa ordem é muito importante (GRIFFITHS, 2005).

Essa propriedade de comutação é de extrema importância e consequência no estudo da MQ. Operadores que comutam possuem o mesmo conjunto de autofunções. Por exemplo, se

$$[\hat{T}_x, \hat{P}_x] = 0 \quad (5.26)$$

então,

$$\text{Mesmo conjunto de } \Psi_n \text{ para todos os } n \begin{cases} (\hat{T}_x)\Psi_n = E_n\Psi_n \\ \hat{P}\Psi_n = p_n\Psi_n \end{cases} \quad (5.33)$$

ou seja, se encontrarmos as autofunções para o operador da energia cinética, essas autofunções serão as mesmas para o operador do momento, sendo o contrário também válido.

Uma outra consequência muito importante que surge da comutação de operadores é a de que se temos duas observáveis das quais os operadores não comutam, não podemos medi-las simultaneamente com precisão infinita. Podemos observar essa consequência no Princípio da Incerteza, onde o operador da incerteza na posição não comuta com o operador da incerteza no momento,

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.34)$$

Obtemos a prova desse princípio no exemplo anterior. Isso demonstra que é impossível saber com total precisão os valores das observáveis ligadas aos operadores no princípio da incerteza.

### 5.5 Equação de Schrödinger para estados estacionários

Agora que estabelecemos os postulados e suas principais consequências, podemos apresentar um último ponto, o surgimento da *Equação de Schrödinger Independente do Tempo*. Essa é a equação mais importante no nosso estudo, pois com ela iremos descrever o comportamento do elétron no átomo de hidrogênio.

Vamos olhar para os postulados 2, 3 e 5. O postulado 3 nos diz que, ao calcularmos os autovalores  $a_\gamma$  de uma observável que possui um operador  $\hat{Q}$  associado, devem satisfazer a relação

$$\hat{Q}\Psi_\gamma = a_\gamma\Psi_\gamma \quad (5.9)$$

Temos interesse em calcular a energia total do sistema  $\Psi$ , representada por  $E$ , então, o operador associado à observável é o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , ou seja, podemos substituí-lo na Eq. (5.9), ficando

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (5.35)$$

onde  $q$  representa as coordenadas espaciais e  $t$  a coordenada temporal (GEORGE, 1972).

O postulado 5 nos diz que a evolução temporal de um sistema é descrita pelo operador Hamiltoniano

$$\hat{H}\Psi(q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (5.15)$$

Para que as Eq. (5.35) e Eq. (5.15) sejam consistentes, precisamos isolar a variável espacial da temporal, já que nosso objetivo é encontrar uma equação que descreva um sistema em estado estacionário. Para isso, vamos utilizar, mais uma vez, nossa ferramenta matemática de separação de variáveis em uma EDO, da mesma maneira que aplicamos no capítulo 4 com o problema da partícula em uma caixa. Sendo assim, escrevemos

$$\Psi(q, t) = \psi_{(x)} \phi_{(t)} \quad (5.36)$$

O postulado 2 nos mostra a forma do operador Hamiltoniano. Então, podemos substituir seu valor na Eq. (5.15)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(q, t) + U\Psi(q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (5.37)$$

podemos substituir a Eq. (5.36) na Eq. (5.37)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_{(x)} \phi_{(t)} + U\psi_{(x)} \phi_{(t)} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi_{(x)} \phi_{(t)} \quad (5.38)$$

Agora, devemos dividir pelo valor que multiplicamos, ou seja, dividimos por  $\Psi(q, t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_{(x)}} \frac{d^2 \psi_{(x)}}{dx^2} + U = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\phi_{(t)}} \frac{d\phi_{(t)}}{dt} \quad (5.39)$$

Perceba que deixamos de usar derivadas parciais e utilizamos as normais, pois agora as variáveis estão isoladas. A Eq. (5.39) só é verdadeira se os dois lados forem constantes. Caso contrário, seria possível modificar  $t$  no lado direito sem modificar o lado esquerdo da equação. Sendo assim, podemos separar os dois lados da Eq. (5.39) igualando-a a uma constante, que chamaremos de  $E$ . Então, para o lado esquerdo temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{(x)}}{dx^2} + U = E\psi_{(x)} \quad (5.40)$$

ou

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (5.41)$$

A Eq. (5.41) é a *Equação de Schrödinger para Estados Estacionários*, onde a função de onda é independente do tempo (GEORGE, 1972).

Vamos, agora, trabalhar no lado direito da Eq. (5.39). Igualando à constante, temos

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d\phi_{(t)}}{dt} = E\phi_{(t)} \quad (5.42)$$

Esta equação é uma EDO de primeira ordem e para resolvê-la precisamos deixá-la na forma proposta pelo teorema fundamental do cálculo, onde

$$\frac{d}{dx} + P(x) \cdot y = Q(x)$$

fazendo os devidos ajustes, substituímos

$$\frac{d\phi_{(t)}}{dt} + \frac{iE\phi_{(t)}}{\hbar} = 0 \quad (5.43)$$

A solução geral para uma EDO de primeira ordem é dada por

$$Y = Ce^{-\int P(x) dx} + e^{-\int P(x) dx} \times \int e^{\int P(x) dx} Q(x) dx$$

substituindo a Eq. (5.43) na equação acima, temos

$$\phi_{(t)} = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (5.44)$$

a constante  $C$  pode ser incorporada pois só estamos interessados no produto entre  $\psi_{(x)}$  e  $\phi_{(t)}$ . A Eq. (5.44) representa a parte temporal da função de onda (GEORGE, 1972).

Um estado é dito estacionário se for representado pela união da Eq. (5.36) e Eq. (5.44),

$$\Psi(q, t) = \psi_{(x)} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (5.45)$$

e, portanto, a densidade de probabilidade é independente do tempo, conforme demonstrado abaixo

$$|\Psi(q, t)|^2 = \Psi_{(x)}^* e^{\frac{iEt}{\hbar}} \Psi_{(x)} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = |\Psi(q)|^2 \quad (5.46)$$

onde os exponenciais são conjugados complexos um do outro, igualando a 1 (GEORGE, 1972).

Até o presente momento, nós já encontramos a ES no capítulo 3, a partir da equação de onda, observações comprovadas por experimentos e assumindo vários parâmetros que, agora, esclarecemos nos postulados. Nesse capítulo, vimos os postulados que deram origem à teoria quântica e vimos que a ES é um postulado fundamental, que forma a base da teoria. Os postulados gerais e as relações de comutação entre os operadores, vistos aqui, nos permitem construir um modelo quântico da natureza.

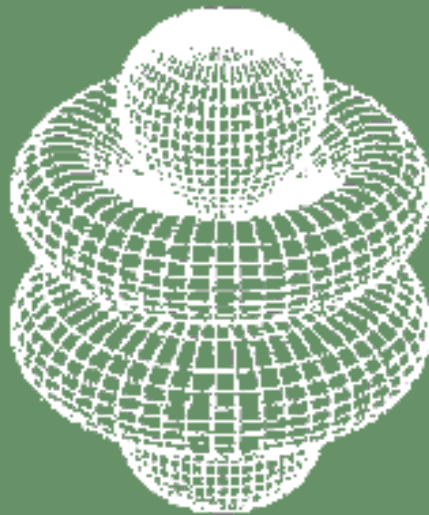


# MOMENTO ANGULAR

---

# 6

---



O momento angular, como estudado em física clássica, é uma grandeza que se mantém constante, ou seja, é conservada enquanto o sistema evolui, até que alguma força externa aja no sistema. Ele desempenha um papel muito importante, tanto na mecânica clássica, no estudo dos movimentos planetários por exemplo, quanto na MQ, como na descrição de um elétron orbitando um núcleo, o spin e os momentos magnéticos de partículas fundamentais. O momento angular é algo que pode ser medido em um sistema e portanto é uma observável, por isso, segundo os postulados gerais, possui um operador associado. O momento angular se apresenta em duas partes, o momento angular orbital e o momento angular spin, onde um é específico sobre a análise do momento em referência a um ponto de rotação e o outro se refere à análise do momento tendo seu centro de massa como referência, respectivamente (GEORGE, 1972). Porém, antes de prosseguirmos, para entrarmos nesse assunto com mais compreensão, acreditamos ser importante reservar este espaço para discutir e relembrar um pouco sobre análise vetorial, mais especificamente produto de vetores. Essa ferramenta matemática será a base para obtermos a expressão que representa o operador do momento angular.

### 6.1 Análise vetorial

Para o produto vetorial entre dois vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , escrevemos o vetor  $\vec{C}$  como

$$\vec{C} = \vec{A} \times \vec{B}$$

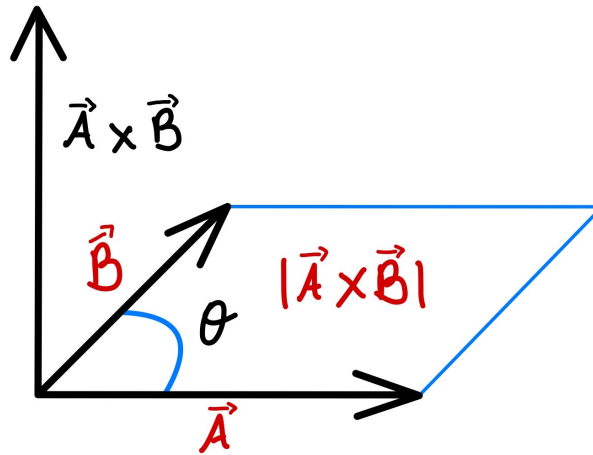
e sua magnitude é dada por

$$|\vec{C}| = |\vec{A} \times \vec{B}| = |\vec{A}| |\vec{B}| \sin \theta$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , sendo  $\vec{C}$  perpendicular ao plano que contém  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ . A figura abaixo nos mostra essa definição (GEORGE, 1972).



Figura 6.1- Diagrama representando o produto de vetores.



(Fonte: Autor, 2021).

Sendo o produto vetorial dos vetores um vetor por si próprio, deve possuir componentes para a sua magnitude e direção ao longo do sistema de coordenadas. As expressões gerais para essas componentes podem ser descritas como

$$\vec{A} = A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}$$

$$\vec{B} = B_x \vec{i} + B_y \vec{j} + B_z \vec{k}$$

onde  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  e  $\vec{k}$  são vetores mutuamente perpendiculares e paralelos ao eixo de coordenadas.  $A_x A_y A_z$  e  $B_x B_y B_z$  são os componentes de  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ , paralelos ao eixo. Com os componentes definidos podemos expressar nosso vetor como

$$\begin{aligned} \vec{A} \times \vec{B} &= (A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}) \times (B_x \vec{i} + B_y \vec{j} + B_z \vec{k}) \\ &= A_x B_x \vec{i} \times \vec{i} + A_x B_y \vec{i} \times \vec{j} + A_x B_z \vec{i} \times \vec{k} \\ &\quad + A_y B_x \vec{j} \times \vec{i} + A_y B_y \vec{j} \times \vec{j} + A_y B_z \vec{j} \times \vec{k} \\ &\quad + A_z B_x \vec{k} \times \vec{i} + A_z B_y \vec{k} \times \vec{j} + A_z B_z \vec{k} \times \vec{k} \\ &= (A_y B_z - A_z B_y) \vec{i} + (A_z B_x - A_x B_z) \vec{j} + (A_x B_y - A_y B_x) \vec{k} \end{aligned}$$

onde  $\vec{i} \times \vec{i} = \vec{j} \times \vec{j} = \vec{k} \times \vec{k} = 0$ , pois  $\sin \theta = 0$  (GEORGE, 1972). Portanto, podemos escrever os componentes do vetor final como

$$C_x = A_y B_z - A_z B_y$$

$$C_y = A_z B_x - A_x B_z$$

$$C_z = A_x B_y - A_y B_x$$

Com isso encerramos essa breve revisão do produto de vetores, podendo, agora, dar início à construção dos operadores do momento angular.

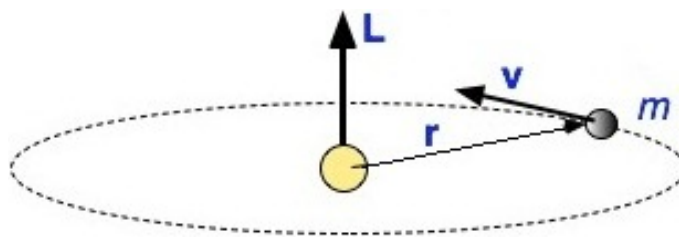
## 6.2 Operadores do momento angular

Nos postulados vimos que para chegarmos até um operador, precisamos, primeiramente, analisar o equivalente clássico de nossa observável. Na mecânica clássica, o momento angular é um vetor que possui direção e magnitude. Para um melhor entendimento, vamos começar com um exemplo clássico de momento angular orbital. Se considerarmos que um planeta de massa  $m$  se move ao redor de um ponto fixo, uma estrela, como representado na Fig. 6.2, o momento angular  $\vec{L}$  se dá na forma

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$$

onde  $\vec{r}$  é um vetor, cuja magnitude representa a distância da massa  $m$  até o ponto fixo, o Sol.  $\vec{v}$  é um vetor que representa a velocidade linear da massa  $m$  do planeta (DAS, 2018).

Figura 6.2- Representação da magnitude e direção do momento angular orbital.



Fonte: <https://qph.cf2.quoracdn.net/main-qimg-7bb7c40b0b959de1dcf73944dfb566c6>. Acesso em: 23 abril 2022.

Podemos reformular a equação, já que  $m\vec{v}$  representa o momento linear  $\vec{p}$ , ou seja,

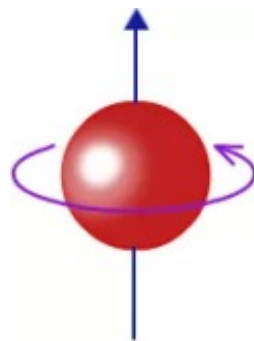
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

É importante observar que a direção do momento é perpendicular ao plano de translação do planeta ao redor do Sol. O fator relevante que podemos extrair dessa discussão é

que o momento angular é uma grandeza vetorial e, por isso, têm duas componentes, a magnitude e a direção, usadas para as componentes do tipo  $x$ ,  $y$  e  $z$  do vetor. Porém, o nosso sistema não restringe essas duas componentes, ou seja, elas podem apresentar qualquer valor. A distância pode variar em qualquer quantidade, assim como, a velocidade do planeta pode variar. Em outras palavras, a magnitude e a direção do momento angular orbital podem assumir valores contínuos, os valores não são quantizados. Sistemas clássicos não são quantizados, não possuem valores discretos, podendo assumir quaisquer valores (DAS, 2018).

Agora, vamos observar somente o planeta e seu movimento de rotação, na Fig. 6.3. Nesse caso, as mesmas propriedades podem ser observadas, magnitude e direção. Da mesma maneira, os valores que as componentes podem apresentar são infinitos, não possuindo restrições de direção, velocidade angular e, conseqüentemente, momento. Nesse sentido, o momento angular do spin não é quantizado classicamente.

Figura 6.3- Representação clássica da rotação, spin, de um planeta.

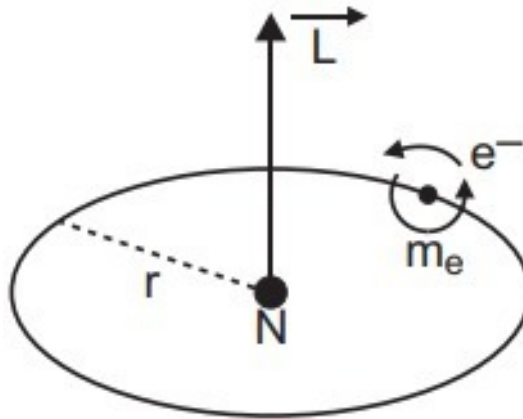


Fonte: <https://qph.fs.quoracdn.net/main-qimg-eaa42b780b8d2bc7ff5abff82b2c222a>. Acesso em: 23 abril 2022.

Levando em consideração essa análise introdutória, vamos aplicar isso a um sistema quântico, como o de um elétron se movendo ao redor de um núcleo. Vamos observar que o elétron possui muitas restrições, tanto na magnitude e direção do momento angular orbital, quanto na magnitude e direção do momento angular intrínseco.

Em outras palavras, o sistema e suas partes são quantizados. Um elétron que se move ao redor de um núcleo, Fig. 6.4, possui momento angular  $\vec{L}$ ,

Figura 6.4- Representação de um elétron ao redor de um núcleo.



Fonte: [https://www.sarthaks.com/?qa=blog&qa\\_blobid=5421638272210364891](https://www.sarthaks.com/?qa=blog&qa_blobid=5421638272210364891).  
Acesso em: 23 abril 2022.

e sua magnitude é restrita pela equação abaixo

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

onde  $l$  pode assumir os valores  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$  e esses valores representam os orbitais atômicos  $s, p, d, \dots$ , respectivamente. Pelos valores definidos de  $l$  e pela equação acima, a magnitude do momento angular orbital apresenta valores discretos, quantias exatas que obedecem à restrição. Se substituirmos os valores de  $l$ , temos que o momento angular orbital é respectivamente,  $0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \dots$  (DAS, 2018).

Mas e quanto à direção do momento? Teremos a resposta após analisarmos essas implicações. Vamos deixar claro que essa representação clássica do elétron, na figura acima, é só para meios explicativos. Sabemos que o elétron se apresenta em uma nuvem de probabilidade em torno do núcleo. Nesse capítulo, vamos aprender as ferramentas para dar forma à essa nuvem probabilística. Nesse sentido, vamos entender como surgem essas restrições.

Vamos aplicar os elementos de análise vetorial no momento angular. Se considerarmos  $\vec{r}$  como  $x, y$  e  $z$ , podemos escrever:

$$L_x = yp_z - zp_y \quad (6.1a)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \quad (6.1b)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (6.1c)$$

Essas expressões representam o momento angular clássico nos três eixos espaciais. Utilizando as regras para a criação de operadores, do postulado 2, obtemos, instantaneamente, os operadores do momento angular (GEORGE, 1972),

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (5.8a)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (5.8b)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.8c)$$

O próximo passo é verificar se os operadores comutam, ou não, e, com isso, definir se podemos saber com precisão os valores de todas as componentes associadas. Para isso, aplicamos a regra da comutação nos operadores  $\hat{L}_x$  e  $\hat{L}_y$ , utilizando a Eq. (5.8c)

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\ &= -\hbar^2 \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \hbar^2 \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= \hbar^2 \left( -yz \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - y \frac{\partial}{\partial x} + yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} - zx \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right. \\ &\quad \left. + zy \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= \hbar^2 \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \hat{L}_z \end{aligned} \quad (6.2)$$

Da mesma maneira, se aplicarmos as regras da comutação aos outros operadores, teremos resultados simétricos. Podemos expressar a comutação dos operadores da seguinte maneira

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z \quad (6.3a)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x \quad (6.3b)$$

$$\left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y \quad (6.3c)$$

Podemos ver, claramente que os operadores não comutam. Isso significa que não podemos saber mais do que uma componente do momento angular com precisão. Podemos saber uma componente e a média do valor das outras. Apesar de os operadores não comutarem, o operador do momento angular total ao quadrado comuta com os outros (GEORGE, 1972). O quadrado do momento angular total é dado pelo seu próprio produto escalar  $\vec{L} \cdot \vec{L}$ , na forma

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (6.4)$$

Para provar a comutação, vamos verificar se o quadrado do momento angular total comuta com a componente  $\hat{L}_z$ , sendo que qualquer componente pode ser escolhida. Para que comutem,

$$\left[ \hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = 0 \quad (6.5)$$

$$\left[ \hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = \left[ \hat{L}_x^2, \hat{L}_z \right] + \left[ \hat{L}_y^2, \hat{L}_z \right] + \left[ \hat{L}_z^2, \hat{L}_z \right] \quad (6.6)$$

O ultimo termo pode ser eliminado, pois  $\hat{L}_z^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_z^2 = \hat{L}_z^3 - \hat{L}_z^3 = 0$ . Nesse sentido, vamos expandir os outros comutadores para que possamos entender como o cálculo é feito. Reescrevendo a Eq. (6.6) temos,

$$\left[ \hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = \hat{L}_x^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y^2 \quad (6.7)$$

Podemos simplificar a equação acima adicionando e subtraindo os termos. Para os dois primeiros termos temos,

$$\begin{aligned} \left[ \hat{L}^2, \hat{L}_z \right] &= \hat{L}_x \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_x \\ &= \hat{L}_x (\hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x) + \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_x \end{aligned}$$

a expressão em parênteses se refere à Eq. (6.3c), onde aqui, se apresenta inversa, ou seja, podemos escrevê-la negativa, ficando

$$= -i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_x$$

Continuando com os dois últimos termos,

$$= -i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + (\hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z)\hat{L}_x$$

a expressão em parênteses também se refere à Eq. (6.3c), ficando,

$$= -i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x$$

$$= -i\hbar(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{L}_x) \quad (6.8)$$

O mesmo processo pode ser feito para os dois últimos termos da Eq. (6.7)

$$\hat{L}_y^2\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y^2 = i\hbar(\hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_x\hat{L}_y) \quad (6.9)$$

se adicionarmos as Eq. (6.8) e Eq. (6.9), temos

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] = 0 \quad (6.10a)$$

Por simetria, podemos obter o valor para as outras componentes,

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_y\right] = 0 \quad (6.10b)$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = 0 \quad (6.10c)$$

Portanto, o momento angular total  $\hat{L}^2$  e as componentes  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  e  $\hat{L}_z$  comutam. Isso significa que é possível medir  $\hat{L}^2$  com precisão e, conseqüentemente, a magnitude do momento angular total, mais uma componente. Essas regras de comutação não nos permitem saber  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  e  $\hat{L}_z$  simultaneamente, tal qual explicado no capítulo 5 (GEORGE, 1972).

Agora que analisamos a forma dos operadores do momento angular, podemos nos preocupar em encontrar os seus autoestados. Desses autoestados vamos, principalmente, nos focar nos autovalores dos operadores do momento angular. As suas autofunções serão exploradas posteriormente na aplicação da ES para o átomo de hidrogênio.

### 6.3 Autovalores dos operadores do momento angular

Apesar de o processo, a seguir, conter vários detalhes que demandam atenção, vamos encontrar resultados muito interessantes e essenciais para o desenvolvimento da MQ. Será possível demonstrar que dois dos números quânticos mais básicos surgem da estrutura lógica

da teoria. Para obtermos os autovalores, vamos utilizar as relações de comutação dos operadores, que obtivemos anteriormente para, assim, determinar os autovalores como consequências dessas relações.

Seguindo o caminho proposto por Freeman (2018) e George (1972), vamos utilizar os mesmos símbolos utilizados em harmônicos esféricos para demonstrar as autofunções. Por enquanto, vamos aceitar essa escolha. Porém, mais tarde, veremos o porque dela, quando examinarmos sistemas com simetria esférica, onde serão muito úteis. Nesse sentido, vamos observar o postulado 3. Ele nos diz que quando calculamos uma observável, o resultado deve ser um autovalor do operador correspondente e que satisfaça a equação

$$\hat{Q}\Psi_\gamma = a_\gamma\Psi_\gamma \quad (5.9)$$

Lembramos, também, que operadores que comutam possuem as mesmas autofunções correspondentes, então podemos concluir que

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = k_l Y_{l,m} \quad (6.11)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = k_m Y_{l,m} \quad (6.12)$$

onde  $k_l$  e  $k_m$  são os autovalores dos operadores do momento angular e são constantes. Novamente, por motivos de convenção, vamos trabalhar com o operador na componente  $\hat{L}_z$ , sendo que qualquer outra componente pode ser escolhida sem que isso afete os cálculos (GEORGE, 1972).

Observamos, então, que as nossas autofunções  $Y_{l,m}$  já são conhecidas, muito antes da teoria quântica, como harmônicos esféricos. A utilização dessa nomenclatura para nossas autofunções irá nos ajudar a compreender melhor o conceito de momento angular e, posteriormente, a sua aplicação orbital.

Retornando ao raciocínio, operando a Eq. (6.12) em ambos os lados com  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}_z \hat{L}_z Y_{l,m} = k_m \hat{L}_z Y_{l,m}$$

$$\hat{L}_z^2 Y_{l,m} = k_m k_m Y_{l,m} = k_m^2 Y_{l,m} \quad (6.13)$$

A componente  $\hat{L}_z^2$  se da pela Eq. (6.4)

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



então,

$$\begin{aligned}\hat{L}_z^2 Y_{l,m} &= \left[ \hat{L}^2 - (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) \right] Y_{l,m} \\ \hat{L}_z^2 Y_{l,m} &= k_l Y_{l,m} - (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_{l,m}\end{aligned}\quad (6.14)$$

Substituindo na Eq. (6.13), temos

$$k_l Y_{l,m} - (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_{l,m} = k_m^2 Y_{l,m} \quad (6.15)$$

então,

$$(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_{l,m} = (k_l - k_m^2) Y_{l,m} \quad (6.16)$$

A expressão  $(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2)$  é um operador que atua na autofunção  $Y_{l,m}$ , tendo a ele associado uma observável  $(L_x^2 + L_y^2)$ , porém essa observável não pode ser negativa. Portanto, segundo a Eq. (6.16) o autovalor é  $(k_l - k_m^2)$ , então, para ser positivo,

$$k_l \geq k_m^2 \quad (6.17)$$

Esse resultado tem consequências que observaremos mais adiante (GEORGE,1972).

Para continuarmos, será necessário introduzir o conceito de um novo tipo de operador, chamado de operador escada, ou também, operador de criação e aniquilação, definido como

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (6.18)$$

O operador escada se apresenta em pares, sendo  $\hat{L}_-$  para “descer a escada, ou aniquilar” e  $\hat{L}_+$  para “subir a escada, ou criar”. Esses operadores não são Hermitianos e, por isso, não representam nenhuma quantidade física observável. Porém, eles são utilizados para determinar níveis de energia quantizados de Hamiltonianos, através do método de fatorização, desenvolvido por Schrödinger em 1940. A ideia é criar uma série de Hamiltonianos auxiliares e usar somente álgebra para resolver os autovalores da energia. Essencialmente, qualquer problema padrão em MQ pode se utilizar desse método para a sua resolução, nesse caso o usaremos para encontrar os autoestados do momento angular (FREEMAN, 2018).

Podemos mostrar, então, a comutação do operador escada com o momento angular e suas componentes,

$$\begin{aligned}
& \left[ \hat{L}^2, \hat{L}_\pm \right] = \left[ \hat{L}_y^2, \hat{L}_x \right] \pm i \left[ \hat{L}_x^2, \hat{L}_y \right] + \left[ \hat{L}_z^2, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \right] \\
& = \pm i \left( \hat{L}_x \left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] + \left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] \hat{L}_x \right) + \hat{L}_y \left[ \hat{L}_y, \hat{L}_x \right] + \left[ \hat{L}_y, \hat{L}_x \right] \hat{L}_y \\
& \quad + \hat{L}_z \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \right] + \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \right] + \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \pm \hat{L}_y \right] \hat{L}_z \\
& = \hbar \left( \mp \hat{L}_x \hat{L}_z \mp \hat{L}_z \hat{L}_x - i\hat{L}_y \hat{L}_z - i\hat{L}_z \hat{L}_y + i\hat{L}_z \hat{L}_y \right. \\
& \quad \left. \pm \hat{L}_z \hat{L}_x + i\hat{L}_y \hat{L}_z \pm \hat{L}_x \hat{L}_z \right) \\
& = 0
\end{aligned} \tag{6.19}$$

ou seja, o operador escada comuta com o operador do momento angular total. Vamos aplicar o mesmo raciocínio para a componente  $\hat{L}_z$  do momento angular

$$\begin{aligned}
& \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_\pm \right] = \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \right] \\
& = \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] \pm i \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_y \right] \\
& = \pm \hbar \hat{L}_\pm
\end{aligned} \tag{6.20}$$

O operador escada não comuta com a componente  $\hat{L}_z$  e, por simetria, não comuta com as componentes  $\hat{L}_x$  e  $\hat{L}_y$  (FREEMAN, 2018).

Vamos considerar a relação entre o operador de criação  $\hat{L}_+$  e o operador da componente  $\hat{L}_z$ . A expressão se dá na forma

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_z\hat{L}_x + i\hat{L}_z\hat{L}_y \tag{6.21}$$

podemos substituir os valores do lado direito da Eq. (6.21) com as relações das Eq. (6.3)

$$\hat{L}_z\hat{L}_x = i\hbar\hat{L}_y + \hat{L}_x\hat{L}_z$$

$$\hat{L}_z\hat{L}_y = -i\hbar\hat{L}_x + \hat{L}_y\hat{L}_z$$

substituindo na Eq. (6.21),

$$\begin{aligned}
& i\hbar\hat{L}_y + \hat{L}_z\hat{L}_x + i(-i\hbar\hat{L}_x + \hat{L}_y\hat{L}_z) \\
& = i\hbar\hat{L}_y + \hat{L}_z\hat{L}_x - i^2\hbar\hat{L}_x + i\hat{L}_y\hat{L}_z \\
& = i\hbar\hat{L}_y + \hat{L}_z\hat{L}_x + i\hat{L}_y\hat{L}_z + \hbar\hat{L}_x
\end{aligned}$$

$$= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_z + \hbar) \quad (6.22)$$

Conseqüentemente, podemos obter, da mesma maneira, os valores com o operador de aniquilação  $\hat{L}_-$  (FREEMAN, 2018), ficando

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_z - \hbar) \quad (6.23)$$

Com essas novas equações, podemos prosseguir com as autofunções do momento angular.

Vamos operar com as autofunções  $Y_{l,m}$  nas novas equações. Fazendo isso podemos escrever

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,m} = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_z + \hbar)Y_{l,m} \quad (6.24)$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,m} = (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_z - \hbar)Y_{l,m} \quad (6.25)$$

Usando a relação que criamos com a Eq. (6.12) podemos reescrever as equações acima

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,m} = (k_m + \hbar)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,m} \quad (6.26)$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,m} = (k_m - \hbar)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,m} \quad (6.27)$$

As Eq. (6.26) e Eq. (6.27) são autofunções do operador  $\hat{L}_z$ . Em outras palavras,  $(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,m}$  e  $(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,m}$  são as funções e  $(k_m + \hbar)$  e  $(k_m - \hbar)$  são os respectivos autovalores. No entanto, vimos, anteriormente, que as componentes do momento angular  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  e  $\hat{L}_z$ , comutam com o momento angular total  $\hat{L}^2$ , por isso essas autofunções que encontramos devem corresponder ao autovalor  $k_l$  de  $\hat{L}^2$ . Portanto, podemos concluir que para o autovalor  $k_l$  do operador  $\hat{L}^2$  existem dois autovalores possíveis de  $\hat{L}_z$ , que são  $(k_m + \hbar)$  e  $(k_m - \hbar)$ . Porém, eles não representam todos os autovalores possíveis de  $\hat{L}_z$  que correspondem ao autovalor de  $k_l$  de  $\hat{L}^2$  (GEORGE, 1972). Se considerarmos  $(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)^2$  e  $(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)^2$ , podemos mostrar, pelo mesmo raciocínio anterior que

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)^2Y_{l,m} = (k_m + 2\hbar)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)^2Y_{l,m} \quad (6.28)$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)^2Y_{l,m} = (k_m - 2\hbar)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)^2Y_{l,m} \quad (6.29)$$

e, conseqüentemente, se tivermos operadores elevados à potencia três, quatro, etc,

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)^3 Y_{l,m} = (k_m + 3\hbar)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)^3 Y_{l,m} \quad (6.30)$$

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)^3 Y_{l,m} = (k_m - 3\hbar)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)^3 Y_{l,m} \quad (6.31)$$

A partir dessa discussão entre operadores e autofunções, podemos concluir que para cada autovalor  $k_l$  de  $\hat{L}^2$ , existem uma série de autovalores de  $\hat{L}_z$ , essa série sendo

$$\dots, k_m - 2\hbar, k_m - \hbar, k_m, k_m + \hbar, k_m + 2\hbar, \dots \quad (6.32)$$

Como a Eq. (6.17) nos diz que  $k_l \geq k_m^2$ , então, essa série deve ser finita em ambos os lados (GEORGE, 1972). Com o auxilio dos operadores escada (criação, aniquilação), toda vez que operamos na autofunção  $Y_{l,m}$  com  $(\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)$ , aumentamos ou diminuimos o autovalor por  $\hbar$ . A partir disso, podemos determinar a relação entre  $k_l$  e  $k_m$ .

Como os autovalores podem assumir valores diferentes, vamos denominar os menores autovalores da Eq. (6.32) como  $k'_m$  e os maiores valores como  $k''_m$  e, portanto, as autofunções correspondentes serão  $Y'_{l,m}$  e  $Y''_{l,m}$ , respectivamente. Nesse sentido, podemos escrever

$$\hat{L}^2 Y'_{l,m} = k'_m Y'_{l,m} \quad (6.33)$$

$$\hat{L}^2 Y''_{l,m} = k''_m Y''_{l,m} \quad (6.34)$$

Como dito,  $k''_m$  é o maior autovalor e, portanto,

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) Y''_{l,m} = 0 \quad (6.35)$$

Também,  $k'_m$  é o menor autovalor e, portanto,

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) Y'_{l,m} = 0 \quad (6.36)$$

Trabalhando, primeiramente, com a Eq. (6.35), vamos operar nela com  $(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)$ , ficando

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) Y''_{l,m} = 0 \quad (6.37)$$

$$(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i\hat{L}_x \hat{L}_y - i\hat{L}_y \hat{L}_x) Y''_{l,m} = 0 \quad (6.38)$$

Podemos escrever a equação acima substituindo os dois primeiros termos por  $\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2$ , segundo a Eq. (6.4), e os dois últimos por  $\hbar \hat{L}_z$ , segundo a Eq. (6.3a), ficando

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) Y''_{l,m} = 0 \quad (6.39)$$

Sabemos que  $\hat{L}^2$  e  $\hat{L}_z$  comutam, então podemos reescrever a Eq. (6.39) com as Eq. (6.34) e Eq. (6.11), ficando

$$(k_l - k_m''^2 - \hbar k_m'') Y''_{l,m} = 0 \quad (6.40)$$

Como  $Y''_{l,m}$  não pode ser zero, podemos trabalhar com os termos entre parênteses, resolvendo

$$k_l = k_m''^2 + \hbar k_m'' \quad (6.41)$$

Agora, aplicando os mesmos passos na Eq. (6.36), operando com  $(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)$ , temos, de maneira similar,

$$k_l = k_m'^2 - \hbar k_m' \quad (6.42)$$

Lembrando que  $k_m'' > k_m'$ , podemos ver que a Eq. (6.41) e Eq. (6.42) só são consistentes se  $k_m'' = -k_m'$  (GEORGE, 1972). Também, a Eq. (6.32) nos mostra que  $k_m''$  é maior que  $k_m'$  pelo fator de um número inteiro múltiplo de  $\hbar$ . Portanto, podemos escrever

$$k_m'' = k_m' + n\hbar \quad (6.43)$$

Substituindo pela condição de consistência

$$-k_m' = k_m' + n\hbar$$

$$-k_m' = \frac{n}{2}\hbar \quad (6.44)$$

Podemos observar que agora o valor de  $k_m'$  depende somente de  $n/2$ , que podemos dar o nome de  $l$ . Portanto, escrevemos a Eq. (6.44) como

$$-k_m' = l\hbar \quad (6.45)$$

sendo que  $l$  pode ter valores inteiros ou fracionários. Vamos substituir a Eq. (6.45) na Eq. (6.42)

$$k_l = l(l+1)\hbar^2 \quad (6.46)$$

Portanto,  $k_m$  pode ter uma série de valores que dependam somente de  $k_l$ . Sendo  $k_m''$  o maior termo da série, que é igual ao negativo do menor termo  $k_m'$ , podemos escrever uma nova série a partir da Eq. (6.45)

$$l\hbar, (l-1)\hbar, (l-2)\hbar, \dots, -(l-2)\hbar, -(l-1)\hbar, -l\hbar \quad (6.47)$$

Possuímos a expressão que representa  $k_l$  e para  $k_m$  podemos expressar sua forma geral como

$$k_m = m\hbar \quad (6.48)$$

onde  $m$  possui valores de  $(2l+1)$  sendo  $-l \leq m \leq +l$ . Se  $l$  for inteiro,  $m$  será inteiro também, assim como se  $l$  for fracionário,  $m$  também será fracionário (GEORGE, 1972). Voltando para as Eq. (6.11) e Eq. (6.12), que definem as autofunções e autovalores dos operados do momento angular, e substituindo-as pelas expressões que representam  $k_l$  e  $k_m$ , temos

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \quad (6.49)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} + m\hbar Y_{l,m} \quad (6.50)$$

Terminamos, por aqui, essa parte matemática do momento angular. Vamos, agora, examinar os resultados que obtivemos.

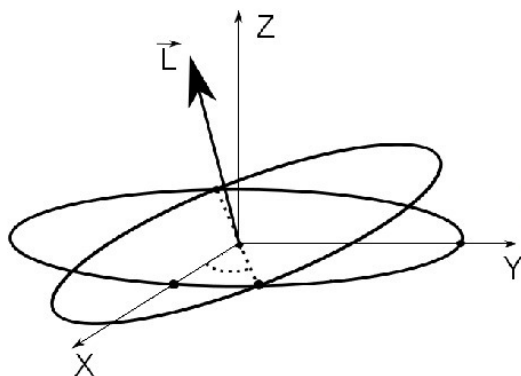
Vimos que  $\hat{L}^2$  tem valor de  $\hbar^2[l(l+1)]$ , então podemos escrever a magnitude do momento angular orbital, que é a parte que estamos interessados, como

$$|\vec{L}| = \sqrt{L^2} = \hbar[l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (6.51)$$

Como o momento angular é um vetor, as regras de comutação, que vimos anteriormente, nos mostram que só podemos saber o valor da magnitude e de uma componente no momento angular, já que  $\hat{L}^2$  comuta com  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  e  $\hat{L}_z$  (GEORGE, 1972). A partir disso, vamos olhar para o exemplo do elétron orbitando um núcleo e responder a pergunta do início do capítulo. Vimos que o momento angular orbital é quantizado e a equação que impõe essa restrição, Eq. (6.51). Porém, não analisamos se a direção do momento angular orbital é restrita ou não. A resposta é não!. Até mesmo a direção espacial em que o momento se encontra é restrita. Isso significa que os únicos valores de um eixo que podemos observar são dados por  $m\hbar$  e o valor máximo que  $m$  pode ter é dado por  $l$ , ou seja, o valor total de uma componente em qualquer direção é dado por  $l\hbar$ , ou seja,  $\hat{L}_z = l\hbar$ . Esse valor representa um valor menor do que o momento angular total. Essa restrição é chamada, também, de quantização espacial (DAS, 2018).

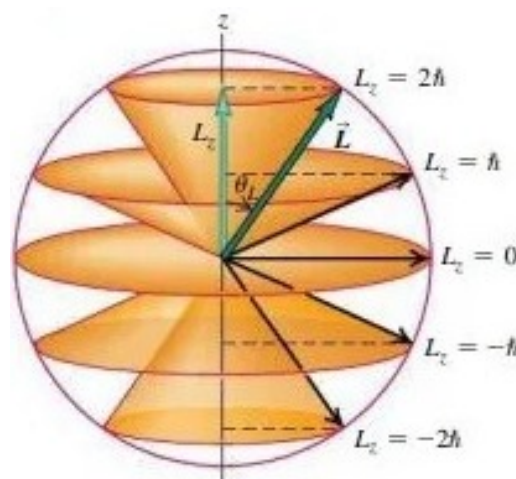
Para visualizar a quantização espacial, vamos considerar dois planos de inclinação para a posição, Fig 6.5, em referência ao eixo Z. A Fig. 6.6 representa, esquematicamente, um exemplo dessa quantização espacial com os valores permitidos.

Figura 6.5- Diagrama da quantização espacial do momento angular orbital.



Fonte: <https://www.researchgate.net/profile/Christoph-Lhotka/publication/262953083/figure/fig1/AS:340585694154769@1458213365368/Angular-momentum-vector-L-with-the-help-of-the-precession-angle-h-and-of-the-obliquity-I.png>. Acesso em: 23 abril 2022.

Figura 6.6- Representação da restrição da direção do momento angular orbital e o movimento de precessão.



Fonte: <https://holooly.com/wp-content/uploads/2021/11/3-64.jpg>. Acesso em: 23 abril 2022.

Para o orbital  $p$ :  $\hat{L}_z = -\hbar, 0, \hbar$ ;  $l = 1$ ; e  $m = -1, 0, 1$ . Essa figura é melhor interpretada se imaginarmos o movimento do elétron em três dimensões. Quando a direção é dada por  $\hat{L}_z = \hbar$ , o elétron pode estar em qualquer posição dentro do caminho da elipse que o momento está apontado, contanto que sua direção não mude. Uma maneira análoga seria o movimento de precessão de um giroscópio, por exemplo, que faz um movimento circular ao redor de um eixo imaginário. Esse fenômeno é chamado de precessão da órbita do elétron. O elétron está se movendo em uma órbita tal que seu momento angular apresenta precessão em torno do eixo Z, de tal maneira que a componente  $\hat{L}_z$  é igual a  $\hbar$ . Existem três possíveis valores dentro do orbital  $p$  para a direção do momento angular. Não somente a magnitude do momento angular orbital é quantizada, mas, também, a direção em que a componente aponta (DAS, 2018).

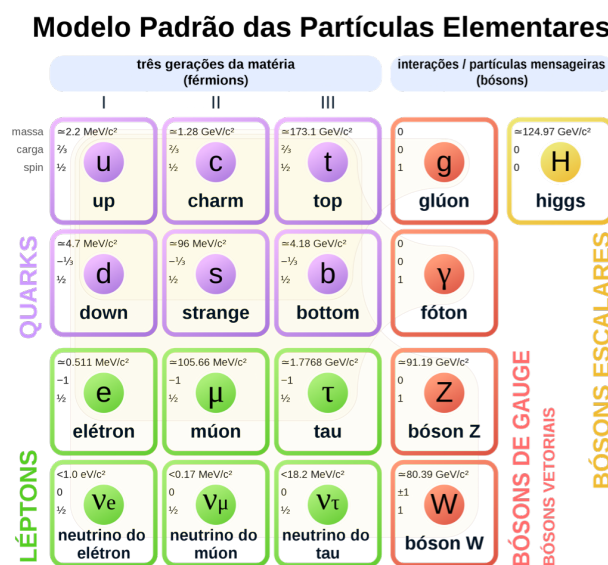
Nesse capítulo, vimos que, quando consideramos o momento angular orbital, aparecem dois números,  $l$  e  $m$ , comumente chamados de números quânticos do momento angular orbital. Esses dois números, quando é estudada a velha teoria de Bohr, são chamados de azimutal e magnético, respectivamente. O que vimos aqui é a evolução deles quando

consideramos o momento angular orbital. Vamos, então, explorar outro número quântico que aparece quando consideramos o momento angular intrínseco de uma partícula.

## 6.4 Spin

Algumas partículas possuem momento angular intrínseco que pode ser identificado pelo terceiro valor em cada partícula, conforme a Fig. 6.7.

Figura 6.7- Modelo padrão das partículas elementares.



Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Modelo\\_Padrão#/media/](https://pt.wikipedia.org/wiki/Modelo_Padrão#/media/)

Ficheiro:Standard\_Model\_of\_Elementary\_Particles-pt-br.svg, 2021. Acesso em: 15 nov 2021.

Podemos ver que o spin tem valor inteiro ou meio e que a maioria das partículas elementares possuem essa propriedade. A palavra que designa tal propriedade, “spin”, pode causar confusão, já que seu significado literal é “girar”, mesmo que as partículas, em si, não estejam girando. Essa nomenclatura é o mais próximo de uma analogia com o nosso entendimento do momento angular, como visto no início do capítulo, com a descrição clássica no fenômeno. Porém, não representa a verdadeira natureza desse fenômeno, na escala quântica

Seguindo as regras de criação de operadores, precisamos encontrar uma forma clássica que represente o spin para, assim, encontrarmos um operador que o represente. Porém, não existe nada classicamente análogo ao spin, ou seja, é um fenômeno essencialmente quântico.



Nesse sentido, devemos encontrar outro método para trabalharmos com o spin. Vamos utilizar um método desenvolvido por Wolfgang Pauli. Para isso, precisamos fazer algumas suposições arbitrárias, que são justificáveis pelo sucesso que elas apresentam ao tentar explicar observações experimentais (GEORGE, 1972).

Vamos, de início, supor que o spin pode ser trabalhado da mesma maneira que o momento angular orbital. Para isso, vamos definir operadores para o spin que são análogos aos operadores  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  e  $\hat{L}_z$ . A esses operadores damos o símbolo  $\hat{S}$  e assumimos que eles obedecem às mesmas regras de comutação do momento angular orbital. Então, podemos escrever, com base nos cálculos anteriores, a não comutação das componentes,

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i\hbar \hat{S}_z \quad (6.52a)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i\hbar \hat{S}_x \quad (6.52b)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = i\hbar \hat{S}_y \quad (6.52c)$$

e a comutação de  $\hat{S}^2$  com as componentes

$$[\hat{S}_x, \hat{S}^2] = \hat{S}_x \hat{S}^2 - \hat{S}^2 \hat{S}_x = 0 \quad (6.53a)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}^2] = \hat{S}_y \hat{S}^2 - \hat{S}^2 \hat{S}_y = 0 \quad (6.53b)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}^2] = \hat{S}_z \hat{S}^2 - \hat{S}^2 \hat{S}_z = 0 \quad (6.53c)$$

Nós vimos que os operadores do momento angular orbital podem apresentar vários autoestados associados. Porém, o experimento de Stern-Gerlach prova o contrário, o momento angular apresenta vários estados mas o spin se comporta de forma diferente. Esse experimento consiste na deflexão de um feixe de átomos de prata, neutros, através dos polos de um imã não homogêneo, mostrando que o operador do spin para um único elétron pode possuir somente dois autoestados associados. Nesse sentido, vamos assumir que para um único elétron, existam somente duas autofunções, denominadas  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$  (GEORGE, 1972).

Anteriormente, observamos dois números quânticos,  $l$  e  $m$ , e como eles estão ligados aos seus valores entre si. Os operadores do spin obedecem as mesmas regras de comutação que os operadores do momento angular orbital e, com isso, podemos obter seus autovalores,

para o qual se atribuímos a  $l$  outro nome,  $s$ ; para  $m$ :  $m_s$ ; e para seguirem com consistência os resultados experimentais, farão os números quânticos,  $s$  e  $m_s$ , assumirem valores de  $1/2$  e  $\pm 1/2$ , respectivamente. Os valores de  $m_s$  nos dão dois autoestados do spin para um único elétron.

Voltando à analogia com o momento angular orbital, com o auxílio das Eq. (6.49) e Eq. (6.50) e das afirmações acima, podemos escrever

$$\hat{S}^2\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad (6.54)$$

$$\hat{S}^2\beta = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad (6.55)$$

$$\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad (6.56)$$

$$\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (6.57)$$

sendo as autofunções  $\alpha$  e  $\beta$ , definidas por convenção (GEORGE, 1972). O número quântico do spin  $m_s$  descreve o momento angular do elétron, que também é quantizado. O elétron que se move ao redor de um núcleo tem momento angular intrínscido (spin) e momento angular orbital. Nesse sentido, como o momento angular é um vetor, o número quântico do spin  $s$  possui magnitude e direção. A expressão que representa a quantização do momento angular do spin é dada por

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (6.58)$$

onde  $s = 1/2$ . Como  $s$  apresenta um único valor, a quantização da magnitude do momento angular do spin é dada por  $|S| = \sqrt{3/2} \hbar$ , independente de o elétron estar ligado a um átomo, ou estar livre. De maneira análoga, a direção do spin também é quantizada, Fig. 6.8, porém, só possui dois graus de liberdade.

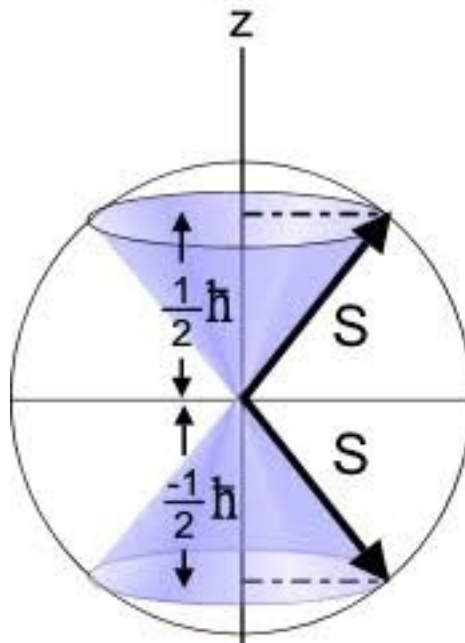
A expressão abaixo quantiza a direção do momento angular do spin,

$$\hat{S}_z = m_s\hbar \quad (6.59)$$

onde  $m_s$  possui valores de  $\pm s$ . Dessa forma, podemos esquematizar as duas direções possíveis

em que o elétron pode se encontrar, em relação à um eixo  $Z$ , podendo esse eixo ser um campo magnético, por exemplo (DAS, 2018).

Figura 6.8- Representação das duas posições do spin do elétron e sua precessão



Fonte: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRpi2xUelqD-VgSAPIyND7BuA6bp7jDiMAwXg&usqp=CAU>. Acesso em: 23 abril 2022.

Essas duas propriedades, quantização da magnitude e do espaço do momento angular do spin, são propriedades intrínsecas do elétron, assim como de outras partículas elementares com spin  $1/2$ , como nêutrons e prótons.

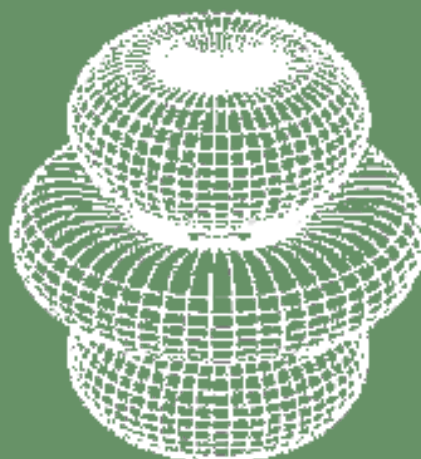


O MODELO  
MATEMÁTICO DOS  
ÁTOMOS

---

7

---



Este é o capítulo final deste material. Nele vamos aplicar todo o conhecimento que trabalhamos até aqui, na solução da ES em três dimensões para átomos do tipo hidrogênio, encontrando assim, as funções que determinam os estados energéticos de um elétron ao redor de um núcleo, assim como os seus níveis de energia. A partir da solução da ES para o átomo de hidrogênio, podemos aproximar a solução de todos os estados quânticos de elétrons de qualquer outro átomo. Essa equação nos permite prever, aproximadamente, o comportamento dos elétrons em todos os elementos da tabela periódica.

Antes de começarmos, vamos especificar os passos que serão seguidos para a resolução da ES:

1° - Resolver a ES dependente do tempo em três dimensões,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U \Psi \quad (5.15)$$

2° - Resolver a parte temporal da ES, tornando-a independente do tempo;

3° - Efetuar a conversão da ES de coordenadas cartesianas para coordenadas esféricas polares;

4° - Utilizar o método matemático de separação de variáveis para separar a parte radial da parte angular da ES, obtendo duas equações;

5° - Para resolver a equação angular vamos utilizar os polinômios de Legendre;

6° - Para resolver a equação radial vamos utilizar os polinômios de Laguerre;

7° - A partir de todos os passos, vamos juntar todas as soluções, resolvendo a ES independente do tempo obtendo, assim, as funções de onda para o átomo de hidrogênio.

Com esses passos, será possível observar as formas dos orbitais para diferentes configurações eletrônicas de um elétron em um átomo.

### 7.1 - A Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas

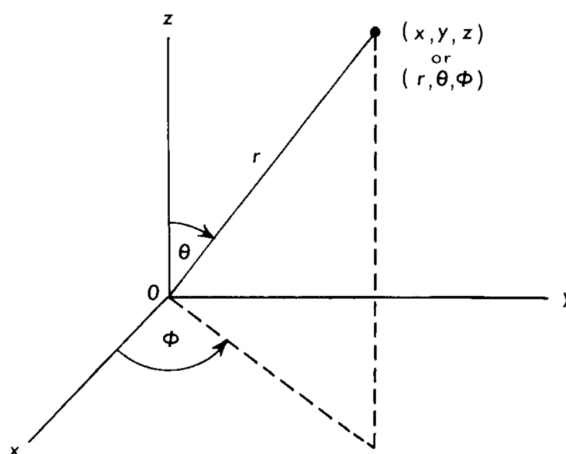
Observando os passos detalhados, podemos eliminar o 1° e 2° passo, já que foram trabalhados e resolvidos no capítulo 5, quando estudamos a ES para estados estacionários, onde resolvemos a parte temporal.

Sendo assim, podemos escrever a ES independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U \psi \quad (5.40)$$

Ainda não podemos resolvê-la porque ainda não temos o valor da energia potencial  $U$ . A função da energia potencial é uma função de uma distância, nesse caso, no sistema cartesiano,  $U(x, y, z)$ . Agora, se mudarmos do sistema de coordenadas cartesianas para coordenadas esféricas polares o nosso trabalho se tornará mais fácil, no que se refere à resolução da ES, isso porque ao invés de termos três variáveis,  $U(x, y, z)$ , podemos trabalhar somente com uma, um vetor  $U(\vec{r})$ . A relação entre coordenadas cartesianas e coordenadas esféricas polares pode ser observada na Fig. 7.1 (GEORGE, 1972).

Figura 7.1 - Relação entre coordenadas cartesianas e coordenadas esféricas.



Fonte: George, 1972, p. 76.

As relações matemáticas que descrevem a imagem acima se apresentam na forma

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (7.1)$$

Para efetuarmos essa troca de sistemas de coordenadas, precisamos modificar o Laplaciano da ES, transformá-lo em Laplaciano esférico.

Sendo assim, o Laplaciano em coordenadas esféricas polares é

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \quad (7.2)$$

Com isso, transformamos o Laplaciano. Agora podemos reescrever a ES em coordenadas esféricas polares, ficando

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] +$$

$$+ U \psi = E \psi \quad (7.3)$$

Essa equação depende, agora, somente de  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  (GRIFFITHS, 2005).

Podemos resolver essa nova equação através do método de separação de variáveis, o mesmo método que vimos em outros capítulos. Para fazer isso, a nossa solução se apresenta na forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (7.4)$$

Substituindo a Eq. 7.3 na Eq. 7.4, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) \right] +$$

$$+ U R Y = E R Y \quad (7.5)$$

Note que agora podemos escrever como derivadas ordinárias a parte radial. Sendo assim, podemos simplificar a Eq. 7.5 dividindo por

$$R(r) Y(\theta, \phi) - \frac{\hbar^2}{2m r^2} \quad (7.6)$$

Essa simplificação nos permitirá separar as variáveis. Expandindo a Eq. 7.5, para melhor observarmos essa simplificação, efetuamos a divisão, obtendo

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m r^2} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \frac{1}{R} \frac{1}{Y} \right) + \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m r^2 \sin \theta} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \frac{1}{Y} R \frac{1}{R} \right) \right) +$$

$$+ \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m r^2 \sin^2 \theta} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \frac{1}{Y} R \frac{1}{R} \right) \right) + \left( -\frac{2m r^2}{\hbar^2} U(r) R \frac{1}{R} \frac{1}{Y} \frac{1}{Y} \right) = E R \frac{1}{R} \frac{1}{Y} \frac{1}{Y}$$

cancelando os termos iguais, ficamos com o resultado

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \frac{1}{Y} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \frac{1}{Y} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} U(r) = E \quad (7.7)$$

Podemos melhorar a apresentação dessa equação, rearranjando os termos, ficando

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [U(r) - E] \right\} + \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right\} = 0 \quad (7.8)$$

Com isso separamos as duas variáveis. O primeiro colchete é em relação a  $r$  e o segundo colchete em relação aos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  (GRIFFITHS, 2005). Com essa separação, será mais fácil resolver essa equação. Vamos ver como, a seguir:

Os dois termos da Eq. 7.8 igualam a zero, por isso podemos igualar eles a uma constante, na qual sua soma resulte em zero. Por exemplo, se o primeiro colchete for igual à  $x$ , então, o segundo colchete deve ser igual à  $-x$ , ou quaisquer outros valores, desde que no fim o resultado seja zero. Sendo assim, podemos escrever a Eq. 7.8 como duas equações independentes igualadas a uma constante, da seguinte forma

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [U(r) - E] = l(l+1) \quad (7.9)$$

$$+ \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right\} = -l(l+1) \quad (7.10)$$

É importante notar que a derivação da ES para esse caso estudado antecipa soluções e resultados e, por isso, incorpora fatores de simplificação, como no caso da constante a cima. Isso é feito para simplificar o processo algébrico e o entendimento desse problema.  $l$  é um número quântico que aparece na solução como valores de  $l(l+1)$ , como já vimos no capítulo anterior, por isso foi introduzido antecipadamente, simplificando os cálculos e o raciocínio. Poderíamos resolver tudo sem nenhuma simplificação e chegaríamos aos mesmos resultados, porém, seria muito trabalhoso, fugindo do sentido deste trabalho, ao se aprofundar demais nas questões puramente matemáticas (GRIFFITHS, 2005).

## 7.2 - Resolução da parte angular

Conseguimos separar as duas variáveis, possibilitando, agora, a resolução individual de cada equação. A Eq. 7.9 não pode ser resolvida ainda, porque não sabemos o valor da



energia potencial  $U(r)$ . Portanto, no momento, vamos focar na Eq. 7.10 e resolvê-la, assim encontrando  $Y(\theta, \phi)$ . Dessa forma, podemos observar que existem duas variáveis,  $\theta$  e  $\phi$ , e para resolvê-las vamos utilizar, novamente, o método de separação das variáveis. Para facilitar a separação, vamos multiplicar a Eq. 7.10 pelo termo  $Y \text{sen}^2 \theta$ , simplificando alguns fatores,

$$\text{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \text{sen} \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = -l(l+1) \text{sen}^2 \theta Y \quad (7.11)$$

Da mesma maneira que aplicamos a separação de variáveis nos outros problemas, vamos primeiramente assumir uma solução que separa as variáveis, da seguinte forma

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (7.12)$$

substituindo na Eq. 7.11, temos

$$\text{sen} \theta \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \Phi(\phi) \right) + \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \Theta(\theta) = -l(l+1) \text{sen}^2 \theta \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

dividindo por  $\Theta(\theta) \Phi(\phi)$ , para eliminar os termos, ficamos com

$$\text{sen} \theta \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \frac{1}{\Theta} \Phi(\phi) \frac{1}{\Phi} \right) + \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \frac{1}{\Phi} \Theta(\theta) \frac{1}{\Theta} = -l(l+1) \text{sen}^2 \theta \Theta(\theta) \frac{1}{\Theta} \Phi(\phi) \frac{1}{\Phi}$$

simplificando os termos, podemos rearranjar a equação a cima de tal forma

$$\left\{ \frac{1}{\Theta} \left[ \text{sen} \theta \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \text{sen}^2 \theta \right\} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0 \quad (7.13)$$

Agora, o primeiro termo está somente em função de  $\theta$  e o segundo termo somente em função de  $\phi$ . Conseguimos separar as variáveis com sucesso. Nesse sentido, igual fizemos anteriormente, se a soma das duas partes se iguala a zero, podemos igualar as duas variáveis a uma constante. Essa constante de separação se apresenta na seguinte forma

$$\frac{1}{\Theta} \left[ \text{sen} \theta \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \text{sen}^2 \theta = m^2 \quad (7.14)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (7.15)$$

Novamente, em antecipação ao resultado, chamamos a constante de  $m$ , a qual, no

decorrer deste capítulo, iremos descobrir como sendo um número inteiro correspondente à um número quântico (GRIFFITHS, 2005).

Com isso, agora podemos resolver as Eq. 7.14 e Eq. 7.15 separadamente. A equação dependente de  $\phi$  é a mais simples de resolver. Podemos recordar que trabalhamos com um tipo parecido de equação no capítulo 5, na resolução da parte temporal da ES. Multiplicando os dois lados da Eq. 7.15 por  $\Phi$  ficamos com

$$\Phi \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi$$

simplificando e resolvendo,

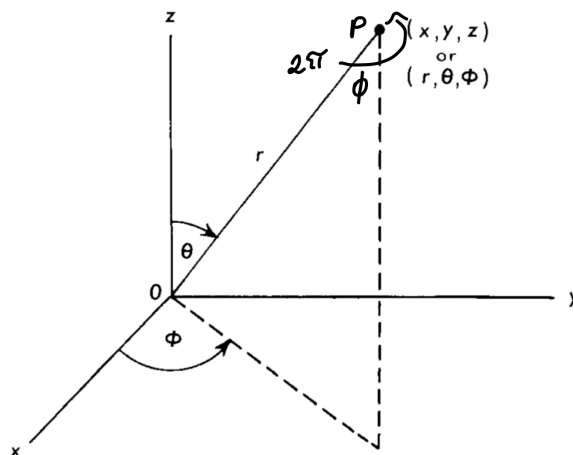
$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (7.16)$$

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (7.17)$$

A solução para essa equação foi obtida como foi visto no capítulo 5, incorporando a constante  $C$  (GRIFFITHS, 2005).

Vamos relembrar, que no início deste capítulo, vimos como as coordenadas esféricas se comportam em relação às coordenadas cartesianas, através da Fig. 7.1. Se efetuarmos a rotação do ponto  $P$  no valor de  $2\pi$  em relação a  $\phi$ , vamos chegar ao mesmo lugar onde o ponto estava anteriormente, ou seja, sabemos que, em trigonometria, uma volta completa no círculo trigonométrico é  $2\pi = 360$  graus.

Figura 7.2 - Representação da rotação do ponto  $P$  pelo fator  $2\pi$ .



Fonte: George, 1972, p. 76.

Dessa forma, podemos assumir uma nova representação de  $\Phi(\phi)$ , como sendo

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

ou ainda, substituindo essa relação na Eq. 7.17, temos

$$e^{im[\phi+2\pi]} = e^{im\phi} \quad (7.18)$$

ou

$$e^{2\pi im} = 1 \quad (7.19)$$

Nesse sentido  $m$  deve ser um número inteiro, ou seja,

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4... \quad (7.20)$$

Aqui encerramos a resolução da equação dependente do ângulo  $\phi$  (GRIFFITHS, 2005).

Agora, vamos voltar nossa atenção para a equação dependente de  $\theta$ . A equação abaixo, Eq. 7.21,

$$\text{sen}\theta \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [l(l+1) \text{sen}^2\theta - m^2]\Theta = 0 \quad (7.21)$$

é bastante complicada. Optamos por não resolver aqui porque, sendo uma equação trabalhosa, iria demandar muito tempo e desviar o foco do nosso raciocínio. Nesse sentido, a solução da Eq. 7.21 se dá na forma

$$\Theta(\theta) = A P_l^m(\cos\theta) \quad (7.22)$$

na qual  $A$  é uma constante e  $P_l^m$  é chamado de *função de Legendre associada*. Essa função é definida pela equação abaixo

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^m (\text{sen}\theta)^m \left( \frac{d}{d(\cos\theta)} \right)^m P_l(\cos\theta) \quad (7.23)$$

onde  $P_l(\cos\theta)$  é o  $l$ -ésimo elemento dos *polinômios de Legendre*, sendo definido pela *fórmula de Rodrigues*:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left( \frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (7.24)$$

Para que a fórmula acima faça sentido,  $l$  deve ser um número inteiro positivo, ou seja,

pela Eq. 7.23, podemos concluir que para quaisquer valores de  $l$ , existem  $(2l + 1)$  valores possíveis de  $m$ , como demonstrado abaixo (GRIFFITHS, 2005):

$$m \geq l \quad (7.25)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l \quad (7.26)$$

As equações, funções e polinômios de Legendre são muito importantes, por isso, é útil entender o que significam. Os polinômios de Legendre e os associados de Legendre são utilizados na determinação das funções potenciais da geometria esfericamente simétrica em matemática. Na física de reatores nucleares, possuem uma grande importância para as soluções de equações de transporte de nêutrons e na definição das funções de espalhamento adequadas de nêutrons, entre muitas outras aplicações. Por fim, as aplicações mais importantes para nós são na determinação das funções de onda dos elétrons nas órbitas de um átomo (GEORGE, 1972). Alguns dos primeiros polinômios de Legendre e funções associadas de Legendre se apresentam na Tabela 7.1:

Quadro 7.1 - Alguns dos primeiros polinômios de Legendre (a); Algumas das funções associadas de Legendre

$P_0 = 1$
$P_1 = x$
$P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
$P_3 = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
$P_4 = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

(a)

$P_0^0 = 1$	$P_2^0 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
$P_1^1 = \sin \theta$	$P_3^3 = 15 \sin \theta (1 - \cos^2 \theta)$
$P_1^0 = \cos \theta$	$P_3^2 = 15 \sin^2 \theta \cos \theta$
$P_2^2 = 3 \sin^2 \theta$	$P_3^1 = \frac{3}{2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
$P_2^1 = 3 \sin \theta \cos \theta$	$P_3^0 = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$

(b)

Fonte: Griffiths, 2005, p. 137,138.

Solucionamos a equação dependente de  $\theta$ . Agora podemos direcionar nossa atenção à parte que se refere ao volume em coordenadas esféricas. O volume, nesse sistema de coordenadas, é dado por

$$d^3r = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \quad (7.27)$$

utilizando a condição de normalização  $\int |\Psi|^2 d^3r = 1$ , temos

$$\int |\Psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \int |R|^2 r^2 dr \int |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

Por questões de praticidade  $R$  e  $Y$  são normalizados separadamente, resultando em

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad \text{e} \quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (7.28)$$

Com isso, podemos concluir com as funções de onda normalizadas da parte angular, chamadas, também, de harmônicos esféricos, Eq. 7.29. Alguns exemplos destes harmônicos podem ser observados na Tabela 7.3.

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta) \quad (7.29)$$

onde  $\epsilon = (-1)^m$ , para  $m \geq 0$  e  $\epsilon = 1$  para  $m \leq 0$  (GRIFFITHS, 2005).

Quadro 7.2 - Alguns dos primeiros harmônicos esféricos.

$Y_0^0 = \sqrt{\left(\frac{1}{4\pi}\right)}$	$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\left(\frac{15}{32\pi}\right)} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_1^0 = \sqrt{\left(\frac{3}{4\pi}\right)} \cos \theta$	$Y_3^0 = \sqrt{\left(\frac{7}{16\pi}\right)} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\left(\frac{3}{8\pi}\right)} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 1} = \mp \sqrt{\left(\frac{21}{64\pi}\right)} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
$Y_2^0 = \sqrt{\left(\frac{5}{16\pi}\right)} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_3^{\pm 2} = \sqrt{\left(\frac{105}{32\pi}\right)} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$

Fonte: Griffiths, 2005, p. 139.

Lembrando, que, como vimos no capítulo 6 sobre o momento angular orbital, os valores  $l$  e  $m$  são chamados número quântico azimutal e número quântico magnético, respectivamente.

Assim, encerramos a resolução da parte angular da ES. Vamos, na próxima seção, analisar a parte radial da ES.

### 7.3 - Resolução da parte radial

A parte radial da função de onda  $R(r)$  é dada pela equação abaixo

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [U(r) - E]R = l(l+1)R \quad (7.30)$$

Para termos uma visão mais clara sobre o que estamos lidando, podemos introduzir uma nova variável de simplificação,

$$u(r) = rR(r) \quad (7.31)$$

Isso significa que se estamos resolvendo em função de  $R$ , temos

$$R = \frac{u}{r}$$

derivando duas vezes, temos

$$\frac{dR}{dr} = \frac{\left[ r \left( \frac{du}{dr} \right) - u \right]}{r^2}$$

para a primeira derivada, e

$$\left( \frac{d}{dr} \right) \left[ r^2 \left( \frac{dR}{dr} \right) \right] = r \frac{d^2u}{dr^2}$$

para a segunda derivada. Derivamos duas vezes em relação à  $R$  porque temos duas derivadas no início da Eq. 7.30. Feito isso, podemos reescrever a Eq. 7.30 com novos termos, ficando

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[ U + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (7.32)$$

Essa equação é chamada de equação radial. A nova variável apresentada não tem nada a ver com a energia potencial é, por convenção, usado  $u(r)$ . Não podemos mais resolver essa equação sem antes sabermos a função da energia potencial e, portanto, precisamos aplicá-la a um sistema para encontrarmos o seu valor (GRIFFITHS, 2005).

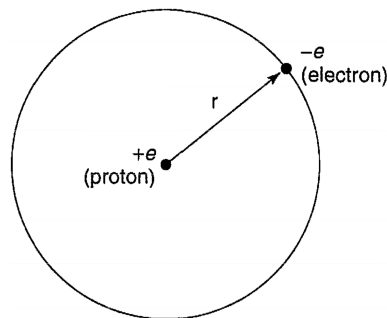
Até aqui, transformamos a ES dependente do tempo em independente do tempo e mudamos nosso sistema de coordenadas, facilitando o processo de separação da parte angular e radial da ES esférica. Agora, temos em nossa posse essas duas equações e com elas podemos investigar um sistema idealizado de um átomo do tipo hidrogênio e descobrir a função de onda que representa os estados possíveis do elétron. Na próxima seção veremos como fazer isso.

## 7.4 - O Átomo de Hidrogênio

Esta seção é o ponto final deste material. Aqui vamos aplicar os conhecimentos obtidos, em um problema ideal que serve de modelo físico para a realidade, o modelo atômico de átomos do tipo hidrogênio, ou seja,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ , etc., assim como para o próprio hidrogênio, que é o sistema que vamos calcular agora.

O átomo de hidrogênio consiste em um núcleo massivo de carga  $e$  e de um elétron, muito menos massivo, de carga  $-e$ , que orbita o núcleo, onde essas duas partículas estão ligadas pela atração mútua de cargas opostas (GEORGE, 1972). A figura abaixo ilustra esse sistema.

Figura 7.3 - Representação do átomo de hidrogênio.



Fonte: Griffiths, 2005, p. 145.

Podemos observar, na figura acima, que o próton e o elétron estão separados por uma distância  $r$ , com o núcleo na origem. Dessa maneira, podemos trabalhar com um sistema esférico, facilitando nossos cálculos. Primeiramente, precisamos definir o valor da energia potencial do sistema. A energia potencial é resultante da atração entre o núcleo e o elétron. A partir da Lei de Coulomb, a energia potencial se apresenta na seguinte forma

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (7.33)$$

Portanto a ES estacionária para esse sistema será

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) \psi = 0 \quad (7.34)$$

Como vamos trabalhar com essa equação, em coordenadas esféricas polares, podemos substituir o Laplaciano, como vimos no início desse capítulo. Fazendo a substituição temos,

$$\left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) \psi = 0 \quad (7.35)$$

A Eq. 7.35 é a ES estacionária em coordenadas esféricas polares para o átomo de hidrogênio (GEORGE, 1972).

A partir de agora, para resolver essa equação precisamos aplicar uma série de métodos matemáticos para isolar a parte radial e a parte angular. Já fizemos isso anteriormente, só precisamos substituir nossos resultados. Substituindo o potencial na equação radial, Eq. 7.32, temos,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (7.36)$$

O nosso objetivo aqui é resolver para  $u(r)$ , para, assim, determinar os níveis de energia permitidos  $E$  (GRIFFITHS, 1972). Novamente, para facilitar os cálculos, vamos introduzir uma nova variável  $k$ .

$$k = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (7.37)$$

Dividindo a Eq. 7.36 por  $k$ , temos

$$\frac{1}{k^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[ 1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} \frac{1}{(kr)} + \frac{l(l+1)}{(kr)^2} \right] u \quad (7.38)$$

Esse processo de simplificação é trabalhoso e requer bastante tempo para ser realizado. Aqui vamos apontar as equações chave e, a partir delas, continuar a resolução do problema, porém você é encorajado a resolvê-las e testar suas habilidades. Prosseguindo, podemos simplificar ainda mais a Eq. 7.38 introduzindo duas novas variáveis

$$\rho = kr \quad \rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} \quad (7.39)$$



Com isso, podemos reescrever a Eq. 7.38 de uma maneira mais limpa, utilizamos as variáveis a cima, ficando,

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[ 1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u \quad (7.40)$$

Agora, com uma equação mais simplificada, podemos resolvê-la.

Vamos assumir um limite para a Eq. 7.40. Enquanto  $\rho$  se aproxima de infinito, ou seja,  $\rho \rightarrow \infty$ , a parte contida nos colchetes irá se aproximar de zero. Podemos, então, considerar uma equação mais simples, mas somente dentro desse novo limite, ficando, aproximadamente

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = u \quad (7.41)$$

A Eq. 7.41 não nos é estranha, sendo uma equação diferencial ordinária de segunda ordem. A solução geral desse tipo de equação é

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho} \quad (7.42)$$

Porém, nosso limite imposto diz que  $e^{\rho}$  vai ao infinito, enquanto  $\rho$  tender ao infinito. Portanto,  $B = 0$ . Sendo assim, ficamos com

$$u(\rho) \approx Ae^{-\rho} \quad (7.43)$$

para  $\rho$  muito grandes. É evidente que estamos utilizando atalhos na resolução da Eq. 7.40. Apenas assumimos um limite na interpretação. Mas, isso não apresenta problema algum, veremos que assumindo esses valores, nossos cálculos ficarão mais evidentes (GRIFFITHS, 2005).

Continuando, vamos, agora, analisar outro limite, quando  $\rho$  tende a zero,  $\rho \rightarrow 0$ . Quando isso acontece, o termo  $\rho^2$  na Eq. 7.40 se torna muito grande, dominando os outros termos. Portanto, podemos escrever, aproximadamente, que

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \quad (7.44)$$

sendo a solução para essa equação apresentada abaixo,

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l} \quad (7.45)$$

Novamente, não trabalharemos essa solução aqui, pois já vimos isso em inúmeros exemplos, porém encorajamos que tente resolver e checar os resultados.

Analisando o novo limite imposto,  $\rho \rightarrow 0$ , o termo  $\rho^{-l}$  tende ao infinito e, portanto podemos dizer que  $D = 0$ . Sendo assim, a solução fica

$$u(\rho) \approx C\rho^{l+1} \quad (7.46)$$

para valores menores de  $\rho$ . Até aqui, ainda não encontramos o resultado para a função  $u(\rho)$ , porém possuímos o seu valor entre os limites zero e infinito. A partir disso, podemos tentar encontrar uma função que existe entre esses dois limites e, que resolvendo ela, possamos determinar o valor de  $u(\rho)$  (GRIFFITHS, 2005).

Podemos assumir uma solução para essa função desconhecida, juntando os resultados dos dois limites impostos e introduzindo uma nova função  $\nu(\rho)$ , na esperança de que essa função seja mais simples que  $u(\rho)$ . A solução para essa função se apresenta da seguinte forma

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} \nu(\rho) \quad (7.47)$$

onde o termo  $\rho^{l+1}$  representa a solução para o menor limite,  $e^{-\rho}$  representa a solução para o maior limite e  $\nu(\rho)$  representa a nova função. Agora, vamos calcular duas vezes a derivada da Eq. 7.47. Fazendo isso, resulta em

$$\frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[ (l+1+\rho)\nu + \rho \frac{d\nu}{d\rho} \right] \quad (7.48)$$

diferenciando mais uma vez, temos

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left\{ \left[ -2l - 2 + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] \nu + 2(l+1-\rho) \frac{d\nu}{d\rho} + \rho \frac{d^2\nu}{d\rho^2} \right\} \quad (7.49)$$

Diferenciamos duas vezes porque a equação que estamos tentando resolver, Eq. 7.40, possui a segunda derivada de  $u(\rho)$ . Utilizando as equações a cima, podemos substituí-las na Eq. 7.40, gerando uma nova equação radial, em termos de  $\nu(\rho)$ . Sendo assim, temos

$$\rho \frac{d^2\nu}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{d\nu}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]\nu = 0 \quad (7.50)$$

Nosso trabalho, agora, é resolver a equação a cima em termos de  $\nu(\rho)$  (GRIFFITHS, 2005). Como feito em alguns passos anteriormente, vamos assumir que a solução da Eq. 7.50 se dá por meio de uma série somatória de potências, da seguinte maneira

$$\nu(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad (7.51)$$

onde  $\nu(\rho)$  é a nossa função,  $j$  é um índice fictício e  $c$  uma constante qualquer. Vamos tentar resolver através desse método. Porém, se isso não funcionar teremos que tentar de outra maneira até nossos resultados fecharem. Para checar se essa solução pode ser correta, devemos derivá-la duas vezes e, com o resultado, substituir na Eq. 7.50. Se substituindo as duas derivadas encontradas na Eq. 7.50 resultar em zero, sabemos que a solução está correta. Dessa maneira, podemos averiguar se nossa suposição está correta.

Diferenciando a Eq. 7.51 uma vez, temos

$$\frac{d\nu}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^{j-1}$$

Na Eq. 7.52, renomeamos o índice fictício  $j$  para  $j + 1$ . A soma deveria começar em  $j = -1$  porém esse novo índice termina com esse termo, portanto começamos em zero

$$= \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_j + 1\rho^j \quad (7.52)$$

diferenciando uma segunda vez, obtemos

$$\frac{d^2\nu}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_j + l\rho^{j-1} \quad (7.53)$$

Substituindo as duas derivadas na Eq. 7.50, temos

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_j + 1\rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_j + 1\rho^j \\ & - 2 \sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j\rho^j = 0 \end{aligned} \quad (7.54)$$

Unindo os termos com expoentes iguais, chegamos a uma nova equação,

$$j(j+1)c_j + 1 + 2(l+1)(j+1)c_j + 1 - 2jc_j + [\rho_0 - 2(l+1)]c_j = 0$$

ou, isolando o termo  $c_j + 1$ , ficando com

$$c_j + 1 = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} c_j \quad (7.55)$$

A equação obtida é muito importante, chamamos de *fórmula de recorrência* (GRIFFITHS, 2005).

Agora, vamos analisar o que acontece com a fórmula de recorrência, quando determinamos um limite para um  $j$  grande. Nesse limite a fórmula fica,

$$c_{j+1} \approx \frac{2j}{j(j+1)}c_j = \frac{2}{j+1}c_j \quad (7.56)$$

Portanto, se esse resultado for exato, podemos escrever

$$c_j = \frac{2^j}{j!}c_0 \quad (7.57)$$

Então, temos agora que, para grandes valores de  $j$  a função  $\nu(\rho)$  fica

$$\nu(\rho) = c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho}$$

Esse resultado foi obtido utilizando uma fórmula bastante vista na matéria de cálculo, onde

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

Sendo assim, a função que estamos tentando descobrir,  $u(\rho)$ , fica

$$u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^\rho \quad (7.58)$$

Porém, essa equação não nos ajuda muito, pois se temos grandes valores de  $j$ , que é a mesma coisa que  $\rho$ , a função  $u(\rho)$  tende ao infinito e não temos nenhum resultado. Isso nos diz que deve existir um  $j_{\text{máximo}}$  na qual a função iguala-se a zero. Deve haver uma constante que multiplicada por um  $j_{\text{máx}}$  resulte em zero. Podemos expressar isso da seguinte forma

$$c(j_{\text{máx}} + 1) = 0 \quad (7.59)$$

Sendo assim, isso nos diz que, a partir da Eq. 7.55, podemos escrever

$$2(j_{\text{máx}} + l + 1) - \rho_0 = 0 \quad (7.60)$$

onde podemos definir o termo entre parênteses como uma nova variável, que vamos chamar de

$$n = j_{\text{máx}} + l + 1 \quad (7.61)$$

Essa nova variável nada mais é do que o número quântico principal,  $n$ , que se lembrarmos é

visto em matérias de química e descrito como o número quântico responsável por indicar os níveis de energia em um átomo (GRIFFITHS, 2005).

Continuando, podemos rearranjar a Eq. 7.60, já que introduzimos uma nova variável. Ficamos com

$$2n - \rho_0 = 0 \quad \rightarrow \quad \rho_0 = 2n \quad (7.62)$$

Recordamos que definimos os termos  $\rho_0$ ,  $\rho$  e  $k$  anteriormente, os quais determinam a energia  $E$ . Com as Eq. 7.37 e Eq. 7.39, podemos escrever

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{m e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2} \quad (7.63)$$

já que temos o valor de  $\rho_0$ , podemos reescrever, de uma maneira muito familiar, a Eq. 7.63, de tal forma que,

$$E_n = -\left[ \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad (7.64)$$

onde  $n$  pode assumir valores inteiros,  $n = 1, 2, 3, \dots$

A Eq. 7.64 nos dá os estados energéticos permitidos do elétron no átomo de hidrogênio, mais conhecida como a *fórmula de Bohr* (GRIFFITHS, 2005).

O estado fundamental de energia, o estado de menor energia possível, ou seja, considerando  $n = 1$ , é dado pela Eq. 7.65. Substituindo os valores de todas as constantes temos

$$E_1 = -\left[ \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] = -13,6 \text{ eV} \quad (7.65)$$

Combinando as Eq. 7.39 e Eq. 7.62 encontramos o valor de  $k$ , como sendo

$$k = \left( \frac{m e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{a_0 n} \quad (7.66)$$

onde  $a_0$  é o *raio de Bohr*, que tem seu valor expresso como

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (7.67)$$

Podemos retirar, também, da Eq. 7.39 o termo  $\rho$ , como sendo

$$\rho = \frac{r}{a_0 n} \quad (7.68)$$

Sendo assim, podemos escrever agora a forma geral das funções espaciais para o átomo de hidrogênio como

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (7.69)$$

na qual elas são demarcadas por três números quânticos,  $n$  que determina as camadas eletrônicas,  $l$  que determina o momento angular orbital e  $m$  que determina a orientação espacial do orbital. Portanto, podemos determinar  $R_{nl}$  a partir das Eq. 7.31 e Eq. 7.47, ficando

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} \nu(\rho) \quad (7.70)$$

onde  $\nu(\rho)$  é um polônio, que já definimos os seu grau na Eq. 7.61. Rearranjando essa equação temos o grau do polinômio como  $j_{\text{máx}} = n - l - 1$  em função de  $\rho$ . Esse polinômio tem seus coeficientes determinados pela fórmula de recorrência, agora com os valores de  $\rho$  (GRIFFITHS, 2005), ficando

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} c_j \quad (7.71)$$

Esse polinômio,  $\nu(\rho)$ , é uma função muito conhecida entre matemáticos. Eles são dados pela seguinte equação

$$\nu(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad (7.72)$$

onde  $L$  é definido como um *polinômio associado de Laguerre*, descrito por

$$L_{q-p}^p(x) = (-1)^p \left( \frac{d}{dx} \right)^p L_q(x) \quad (7.73)$$

e o termo  $L_q(x)$  é definido como um  $q$ -ésimo termo do *polinômio de Laguerre*, descrito por

$$L_q(x) = e^x \left( \frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q) \quad (7.74)$$

Podemos observar alguns dos primeiros polinômios de Laguerre e os polinômios associados de Laguerre na Tabela 7.4. Eles nos dão soluções para  $\nu(\rho)$  (GRIFFITHS, 2005).

Quadro 7.3 - Alguns dos primeiros polinômios de Laguerre (a) e polinômios associados de Laguerre (b).

$$\begin{aligned}
 L_0 &= 1 \\
 L_1 &= -x + 1 \\
 L_2 &= x^2 - 4x + 2 \\
 L_3 &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \\
 L_4 &= x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24
 \end{aligned}$$

(a)

$$\begin{aligned}
 L_0^0 &= 1 & L_0^2 &= 2 \\
 L_1^0 &= -x + 1 & L_1^2 &= -6x + 18 \\
 L_2^0 &= x^2 - 4x + 2 & L_2^2 &= 12x^2 - 96x + 144 \\
 L_0^1 &= 1 & L_0^3 &= 6 \\
 L_1^1 &= -2x + 4 & L_1^3 &= -24x + 96
 \end{aligned}$$

(b)

Fonte: Griffiths, 2005, p. 153.

Voltando nossa atenção à Eq. 7.65, fica evidente que a energia de ionização, a quantidade de energia necessária para tirar o elétron de sua órbita é de 13,6 eV. Sabemos que o menor nível de energia é determinado pelo número quântico principal  $n = 1$ , sendo assim, através da Eq. 7.61, se  $n = 1$ , o valor de  $l$  deve ser  $l = 0$  e, portanto, pela Eq. 7.31 o valor de  $m$  deve ser  $m = 0$ . Com essas condições, podemos escrever a Eq. 7.69 como

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi) \quad (7.75)$$

Resolvendo a função a cima, temos que o termo  $j = 0$ , pois  $l = 0$  para que  $n = 1$ . Com  $j = 0$  a fórmula de recorrência corta, resultando em  $c_1 = 0$ , portanto  $\nu(\rho)$  é uma constante,  $c_0$ , que vamos descobrir seu valor após a normalização. Portanto, podemos escrever  $R$  como

$$R_{10}(r) = \frac{c_0}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (7.76)$$

Realizando a normalização, temos

$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|c_0|^2}{a_0} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr = |c_0|^2 \frac{a_0}{4} = 1$$

$$|c_0| = \frac{2}{\sqrt{a_0}} \quad (7.77)$$

sendo essa a nossa constante de normalização para  $R_{10}(r)$ . Para  $Y_{0,0}(\theta, \phi)$ , se substituirmos os valores de  $l = 0$  e  $m = 0$  na Eq. 7.29, vamos obter

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (7.78)$$

Dessa maneira, podemos escrever o primeiro estado quântico, o primeiro autoestado do átomo de hidrogênio, descrito pela autofunção abaixo

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (7.79)$$

Por fim, podemos escrever a função de onda completa e normalizada que determina todos os estados possíveis de um elétron em um átomo de hidrogênio a partir da Eq. 7.69, ficando

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l \left[ L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0}\right) \right] Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (7.80)$$

Essa é a função de onda do átomo de hidrogênio e a partir dela podemos estimar toda a tabela periódica dos elementos, com, é claro, uma boa quantia de manipulações algébricas (GRIFFITHS, 2005). Algumas das primeiras autofunções podem ser observadas na Tabela abaixo



Quadro 7.4 - Algumas autofunções dos átomos hidrogenoides.

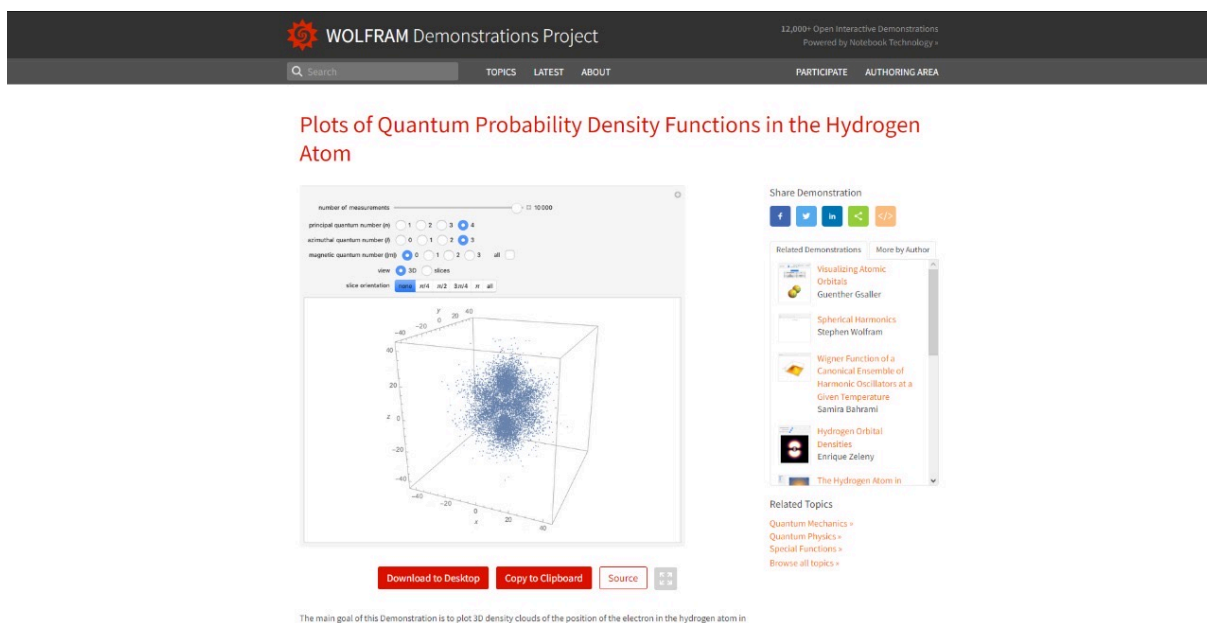
Números Quânticos			Autofunções
$n$	$l$	$m$	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos \theta$
3	1	$\pm 1$	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3\cos^2 \theta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	$\pm 2$	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

Fonte: Eisberg; Resnick, 1985, p. 312.

## 7.5 Simulação dos resultados

Nós podemos visualizar essas funções através de uma simulação criada por Carlos Fernández e André Santos (2012), denominada *Plots of Quantum Probability Density Functions in the Hydrogen Atom*. Podemos observar a página inicial do website, Fig. 7.4, onde podemos encontrar a simulação.

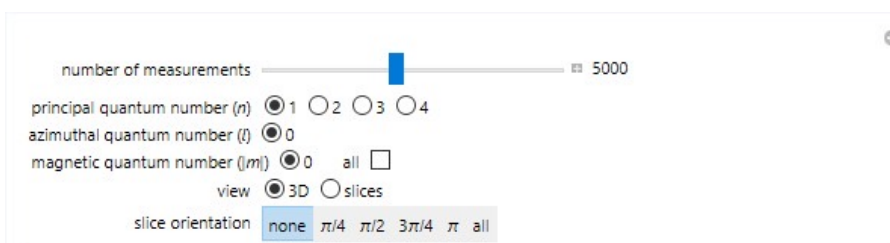
Figura 7.4 - Página inicial do website da simulação.



Fonte: <https://demonstrations.wolfram.com/PlotsOfQuantumProbabilityDensityFunctionsInTheHydrogenAtom/>. Acesso em: 18 abr. 2022.

Nessa simulação interativa, basta indicarmos os números  $n$ ,  $l$  e  $m$  e a quantidade de medições a serem aferidas. Podemos observar os controles da simulação na Fig. 7.5.

Figura 7.5 - Controles da simulação.

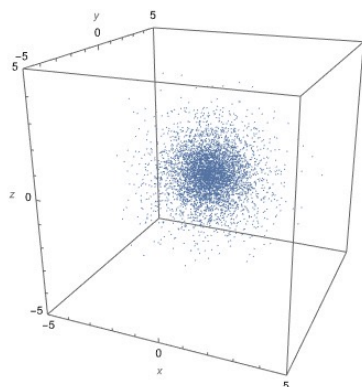


Fonte: Simulador, 2022.

Essa simulação calcula a densidade de probabilidade de encontrar o elétron dentro da região ao redor do núcleo atômico, resolvendo o quadrado das funções de onda para o

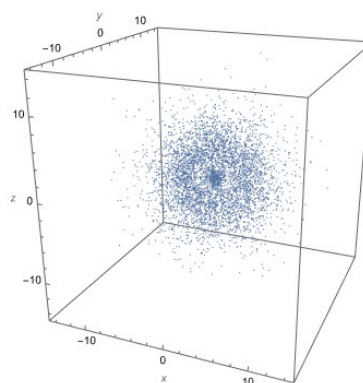
hidrogênio  $|\psi_{nlm}|^2$ . Abaixo, podemos observar os gráficos de densidade de probabilidade para seis configurações das funções de onda e seus respectivos orbitais.

Figura 7.6 - Simulação do orbital 1s.  $\psi_{100}$



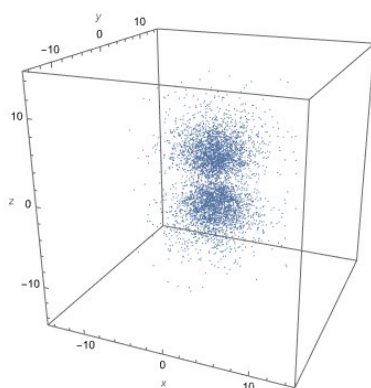
Fonte: Dados da simulação, 2022.

Figura 7.7 - Simulação do orbital 2s.  $\psi_{200}$



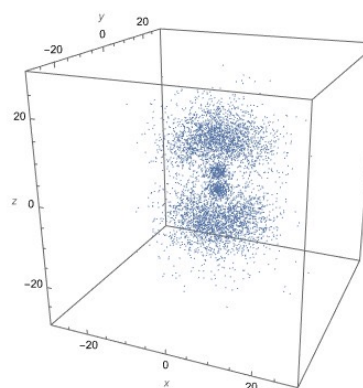
Fonte: Dados da simulação, 2022.

Figura 7.8 - Simulação do orbital 2p.  $\psi_{210}$



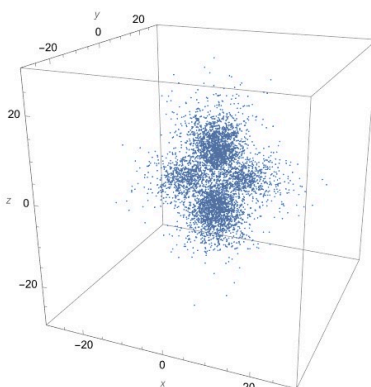
Fonte: Dados da simulação, 2022.

Figura 7.9 - Simulação do orbital 3p.  $\psi_{310}$



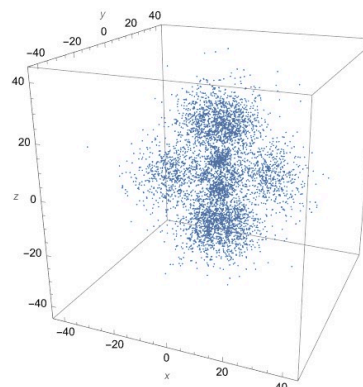
Fonte: Dados da simulação, 2022.

Figura 7.10 - Simulação do orbital 3d.  $\psi_{320}$



Fonte: Dados da simulação, 2022.

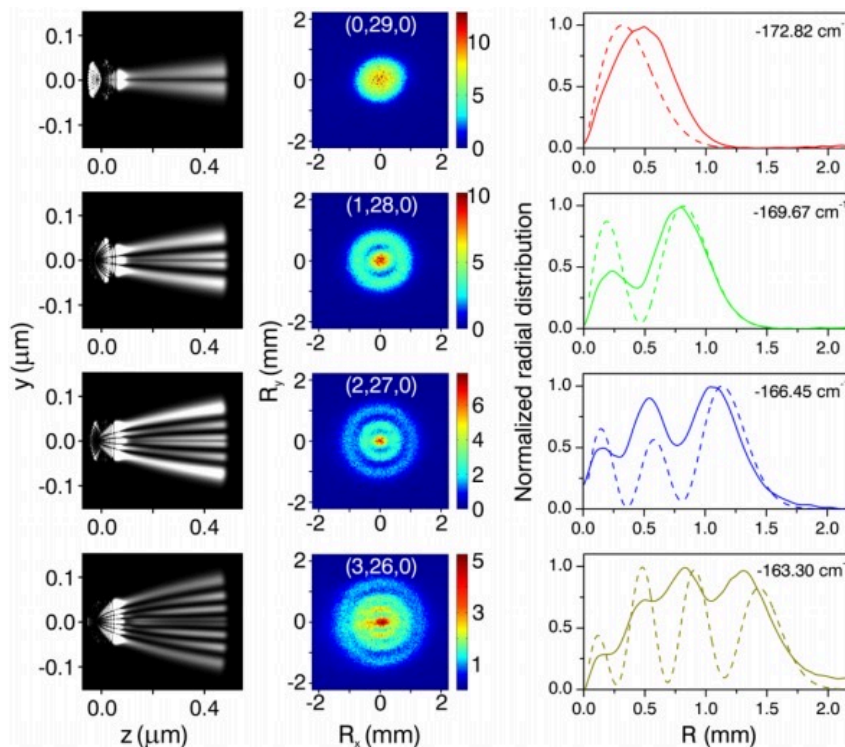
Figura 7.11 - Simulação do orbital 4d.  $\psi_{420}$



Fonte: Dados da simulação, 2022.

Para se ter uma ideia de quão próximo da realidade essas simulações estão, apresentamos imagens, Fig. 7.12, obtidas através de um experimento realizado utilizando lentes eletrostáticas que aumentam as ondas dos elétrons sem perturbar a coerência quântica.

Figura 7.12 - Resultados do experimento citado.



Fonte: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.110.213001>.  
Acesso em: 10 abr. 2022.

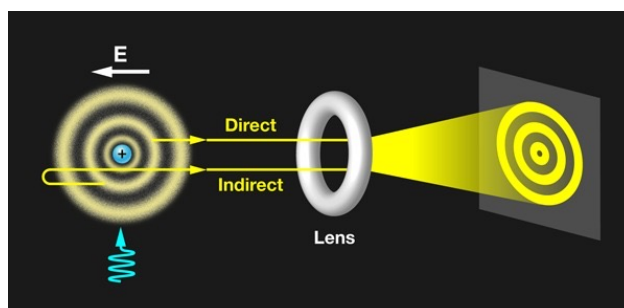
Esse experimento, chamado de microscópio de fotoionização, mapeia diretamente a estrutura nodal dos orbitais eletrônicos de um átomo de hidrogênio posto em um campo elétrico (SMEENK, 2013).

A fotoionização microscópica é uma técnica de imagem que permite visualizar diretamente as estruturas atômicas em materiais sólidos. Essa técnica utiliza radiação de raios X altamente energética para ionizar átomos em uma amostra, produzindo elétrons que são coletados por um detector. Esses elétrons carregam informações sobre a distribuição espacial dos átomos na amostra, o que permite reconstruir uma imagem de alta resolução da estrutura atômica. Para obter uma imagem de fotoionização microscópica, é necessário usar um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) modificado. Nesse microscópio, um pulso curto de raios X é focado em uma área pequena da amostra, ionizando átomos nessa região. Em seguida, os elétrons emitidos pelos átomos são coletados por um detector posicionado atrás da

amostra. A partir dos padrões de difração desses elétrons, é possível reconstruir uma imagem da estrutura atômica da amostra. A fotoionização microscópica tem sido utilizada para visualizar uma ampla variedade de materiais, incluindo cristais, superfícies e nanoestruturas. Com essa técnica, é possível obter imagens de alta resolução com resolução espacial de até alguns picômetros. Essa resolução permite estudar detalhadamente a estrutura e a composição química de materiais, fornecendo informações valiosas para a pesquisa em áreas como a ciência dos materiais, física e química (STODOLNA et.al, 2013).

A semelhança entre as simulações e os resultados experimentais são incríveis. Porém, embora as simulações computacionais sejam úteis para prever a forma dos orbitais atômicos, a comparação entre as simulações e as imagens reais obtidas por meio da fotoionização microscópica mostra que nem sempre os resultados das simulações correspondem com precisão à realidade. Portanto, a combinação de técnicas experimentais e simulações teóricas é fundamental para avançar nossa compreensão sobre a estrutura e dinâmica dos átomos e moléculas. Um diagrama de como o experimento funciona pode ser observado na Fig. 7.13.

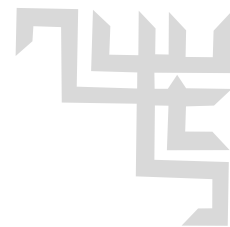
Figura 7.13 - Diagrama do experimento do microscópio fotoionizante.



Fonte: <https://physics.aps.org/articles/v6/58>. Acesso em: 10 abr. 2022.

Isso demonstra que, todo o trabalho desenvolvido aqui tem fundamentos práticos e teóricos e é plausível, já que consegue se aproximar a experimentos realizados em laboratório.

Terminamos, assim, esse capítulo que contempla uma das aplicações da ES para um sistema quântico estacionário em três dimensões. Com tudo o que vimos nesse material, foi possível desvendar as formas dos orbitais, assim como compreender mais sobre os números quânticos e as regras que regem esse universo completamente diferente da realidade macroscópica, cheio de restrições, abstrações e harmonias matemáticas.



# REFERÊNCIAS

BLINDER, Seymour; HOLDER, Cameron. Atoms and Photons- Origin of the Quantum Theory. University of Michigan: [s. n.], 2017. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/20780>. Acesso em: 15 abr. 2021.

BRITANNICA, T. Editors of Encyclopaedia. Philipp Lenard. [S. l.]: Encyclopedia Britannica, 3 jun. 2021. Disponível em: <https://www.britannica.com/biography/Philipp-Lenard>. Acesso em: 7 fev. 2022.

BROWN et al. Quantized Energy and Photons. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/21729>. Acesso em: 14 abr. 2021.

BROWN et al. The Wave Nature of Light. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/21728>. Acesso em: 29 abr. 2021.

CARLSON, Brant. A review of complex numbers. Carthage College: PHY4200, 14 maio 2013. Disponível em: [https://youtu.be/drOuonosz\\_4](https://youtu.be/drOuonosz_4). Acesso em: 3 ago. 2020.

CARLSON, Brant. Complex numbers examples. Carthage College: PHY4200, 14 maio 2013. Disponível em: <https://youtu.be/C8Km9-CYnWs>. Acesso em: 4 ago. 2020.

CARLSON, Brant. Normalization of the wavefunction. Carthage College: PHY4200, 14 maio 2013. Disponível em: <https://youtu.be/Dt0JyXMjbNs>. Acesso em: 13 ago. 2020.

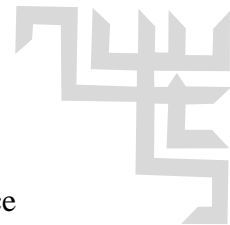
CARLSON, Brant. Probability distributions and their properties. Carthage College: PHY4200, 14 maio 2013. Disponível em: <https://youtu.be/83tVBc-LuT4>. Acesso em: 7 ago. 2020.

CARLSON, Brant. Probability in quantum mechanics. Carthage College: PHY4200, 14 maio 2013. Disponível em: <https://youtu.be/wWZyLGEqgio>. Acesso em: 6 ago. 2020.

CARLSON, Brant. Variance of probability distributions. Carthage College: PHY4200, 14 maio 2013. Disponível em: <https://youtu.be/vvV6rigmXw4>. Acesso em: 10 ago. 2020.

CHEVALLARD, Yves. La Transposición didáctica: del saber sabio al saber enseñado. 3. ed. [S. l.]: Aique, 2000. 100 p. v. 1. Disponível em: [https://nelsonreyes.com.br/LIVRO\\_LA%20TRANSPOSICION%20DIDACTICA.pdf](https://nelsonreyes.com.br/LIVRO_LA%20TRANSPOSICION%20DIDACTICA.pdf). Acesso em: 27 nov. 2020.





DAS, Dibyajyoti. What is Quantization of Angular Momentum?: Magnitude & Space Quantization (of subatomic particles). [S. l.], 5 dez. 2018. Disponível em: <https://youtu.be/QHYJ4VpqAvs>. Acesso em: 9 ago. 2021.

DICKERSON, Richard E. et al. Chemical Principles. 3. ed. Menlo Park, CA: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1979. ISBN 0805323988. Disponível em: <https://resolver.caltech.edu/CaltechBOOK:1979.001>. Acesso em: 12 ago. 2020.

EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. 1. ed. [S. l.]: GEN LTC, 1979.

FEYNMAN, Richard P. The Feynman Lectures on Physics. USA: California Institute of Technology, 1965. 327 p. v. 3.

FERNÁNDEZ, Carlos Rodríguez; SANTOS, André. Plots of Quantum Probability Density Functions in the Hydrogen Atom. Wolfram Demonstrations Project, 20 abr. 2012. Disponível em: <http://demonstrations.wolfram.com/PlotsOfQuantumProbabilityDensityFunctionsInTheHydrogenAtom/>. Acesso em: 15 set. 2020.

FITZPATRICK, Richard. Eigenfunctions of Operators are Orthogonal. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/13410>. Acesso em: 6 jul. 2021.

FREEMAN, David L. Notes on Angular Momentum Eigenvalues and Eigenfunctions. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.chm.uri.edu/dfreeman/chm532/updown.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2021.

GAZZINELLI, Ramayana. O átomo de Bohr e Rutherford. In: QUEM tem medo da Física Quântica: A visão quântica do mundo físico. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2013. cap. 5, p. 46-48, 55-58.

GEORGE, David V. Principles of Quantum Chemistry. [S. l.]: Pergamon Press Inc, 1972. 271 p.

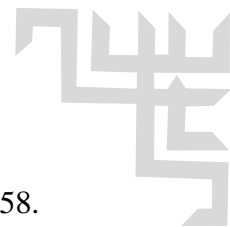
GRIFFITHS, David J. Introduction to Quantum Mechanics. [S. l.]: Pearson Education Inc, 2005. 484 p. ISBN 0131911759.

JAFFE, R. L. Supplementary notes on Dirac notation, quantum states, etc. [S. l.], 1996. Disponível em: <http://web.mit.edu/8.05/handouts/jaffe1.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2021.

JAMMER, Max. The History of Modern Physics 1800-1950: The Conceptual Development of Quantum Mechanics. 2. ed. Estados Unidos da America: Tomash Publishers, 1989. 457 p. v. 12. ISBN 0-88318-617-9.

KARAM, Ricardo. Why are complex numbers needed in quantum mechanics? Some answers for the introductory level. American Journal of Physics, USA, v. 88, p. 39-45, jan. 2020. DOI





10.1119/10.0000258. Disponível em: <https://aapt.scitation.org/doi/10.1119/10.0000258>. Acesso em: 19 abr. 2021.

MAIA, Nelson B. O caminho para a Física Quântica. 1. ed. rev. São Paulo: Livraria da Física, 2009. ISBN 978-85-7861-043-2.

MCEVOY, J. P; ZARATE, Oscar. Entendendo Teoria Quântica: Um guia ilustrado. São Paulo: Leya, 2012. ISBN 978-85-630066-98-5.

NIAZ, Mansoor; CARDELLINI, Liberato. What can the Bohr-Sommerfeld model show students of chemistry in the 21st century?. *Journal of Chemical Education*, [S. l.], v. 88, n. 2, p. 240 - 243, fev. 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed100481e>. Acesso em: 19 ago. 2020

POLIDORO, Lurdes de Fátima; STIGAR, Robson. A Transposição Didática: a passagem do saber científico para o saber escolar. *Ciber teologia*, [S. l.], ano VI, n. 27, 2010. Disponível em: [http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos\\_teses/2010/Ensino\\_religioso/transposicao\\_didatica.pdf](http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/2010/Ensino_religioso/transposicao_didatica.pdf). Acesso em: 15 jan. 2022.

POLKINGHORNE, John. Teoria Quântica. 1. ed. rev. Porto Alegre: L&PM, 2011. v. 985. ISBN 978-85-254-2525-6.

ROGERS, Kara. Scientific modeling. [S. l.]: Encyclopedia Britannica, 21 maio 2012. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/scientific-modeling>. Acesso em: 20 abr. 2022.

SMEENK, Christopher. A New Look At The Hydrogen Wave Function. 6. ed. [S. l.]: Physics Magazine, 20 maio 2013. Disponível em: <https://physics.aps.org/articles/v6/58>. Acesso em: 8 jun. 2022.

STODOLNA, A. S.; ROUZÉE, A.; COHEN, S.; ROBICHEAUX, F.; GIJSBERTSEN, A.; JUNGSMANN, J. H.; BORDAS, C.; VRAKING, M. J. J. Hydrogen Atoms under Magnification: Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States. *Physical Review Letters*, [s. l.], v. 110, 24 maio 2013. DOI <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.213001>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.110.213001>. Acesso em: 10 abr. 2022.

THOMSON, J. J. The Structure of the Atom. Royal Institution: Weekly Evening Meeting, 1905. 15 p. Disponível em: [http://www.ub.edu/hcub/hfq/sites/default/files/Thomson\\_model%286%29.pdf](http://www.ub.edu/hcub/hfq/sites/default/files/Thomson_model%286%29.pdf). Acesso em: 5 fev. 2022.

VAN HUELE, Jean-Francois; STENSON, Jared. Stern-Gerlach experiments: past, present, and future. [S. l.], 2004. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/228379498\\_Stern-Gerlach\\_experiments\\_past\\_present\\_and\\_future](https://www.researchgate.net/publication/228379498_Stern-Gerlach_experiments_past_present_and_future). Acesso em: 22 set. 2021.







# SOBRE OS AUTORES

**Bernardo L. M. Laitharth**

Graduação em Física-L, mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática na Universidade de Passo Fundo e professor da rede pública.

**Carlos A. S. Pérez**

Graduação em Física-L, Mestre em Física, Doutor em Física e Professor da Universidade de Passo Fundo.

**Alisson C. Giacomelli**

Graduação em Física-L, Mestre em Ensino de Ciências e Matemática, Doutor em Educação e Professor da Universidade de Passo Fundo.

