

• O microscópio de varredura por tunelamento

A fórmula para o coeficiente de transmissão de uma partícula de massa m e energia E através de uma barreira de potencial (V_o), equação (15.12), indica que a variação relativa da probabilidade de tunelamento, com a largura (a) da barreira, é dada por

$$\left| \frac{\Delta t}{t} \right| = 2\beta \Delta a$$

sendo $\beta = \sqrt{2m(V_o - E)}/\hbar$.

A energia necessária para que o elétron no interior de um metal abandone-o através de sua superfície, denominada função trabalho (Capítulo 10), é da ordem de 10 eV. Uma vez que a energia cinética dos elétrons é bem menor que esse valor, existe uma barreira de potencial na região da superfície do metal, tal que os elétrons mais energéticos só conseguem escapar quando absorvem a energia de um fóton, como no efeito fotoelétrico, ou calor, quando o metal é aquecido (emissão termoiónica).

O efeito túnel indica a possibilidade de emissão de elétrons de um metal a outro através da barreira de potencial estabelecida quando as duas superfícies metálicas encontram-se suficientemente próximas.

Esse fenômeno é utilizado no microscópio de varredura por tunelamento, no qual uma ponta de prova metálica se desloca bem próxima à superfície do material observado, de modo que as variações da corrente estabelecida entre ambos, por tunelamento, função da separação entre a ponta de prova e a superfície observada, revelem as irregularidades da superfície do material.

Para uma barreira de altura (V_o) cerca de 5 eV mais alta que a energia (E) de um elétron, o parâmetro de penetração (β) é da ordem de 10^{10} m^{-1} . Uma estimativa da sensibilidade do efeito túnel indica que mudanças da distância entre as duas superfícies de apenas $10^{-2} \text{ \AA}$ acarretam uma variação relativa de cerca de 2% na probabilidade de tunelamento.

15.3 O oscilador harmônico simples

Erros são, no final de contas, fundamentos da verdade.

Carl Jung

A análise do oscilador harmônico permite a compreensão de vários aspectos de outros problemas nos quais uma partícula de massa m , confinada em um poço de potencial, executa pequenas oscilações em torno de um ponto de equilíbrio x_o . Nesses casos, a partícula está sob a ação de um potencial $V(x)$ que tem um mínimo em $x = x_o$ (Figura 15.7).

Expandindo o potencial em torno de x_o ,

$$V(x) = V(x_o) + (x - x_o) \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_o} + \frac{1}{2} (x - x_o)^2 \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x_o} + \dots$$

como $V(x_o)$ é um mínimo, a derivada $\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_o}$ é nula, $\left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x_o} > 0$, e a origem da energia potencial é arbitrária, tomando-se x_o como a origem das coordenadas, pode-se descrever esse potencial por

$$V(x) = \frac{1}{2} C x^2$$

sendo C uma constante positiva.

Desse modo, qualquer movimento em um poço de potencial, como as oscilações de uma molécula diatômica ou as vibrações de um átomo em uma rede cristalina podem ser descritas por meio das soluções

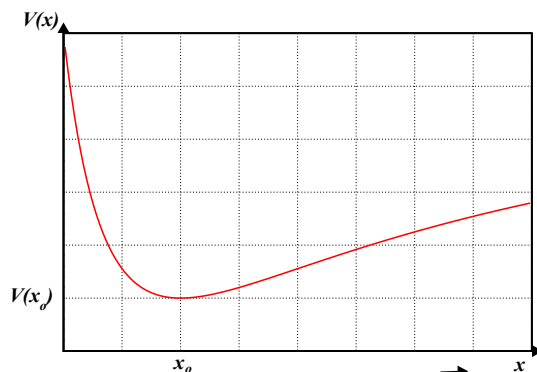


Figura 15.7 Poço de potencial genérico associado às pequenas oscilações de uma partícula.

do oscilador harmônico. Além desses exemplos, o oscilador harmônico desempenha papel fundamental na descrição do próprio campo eletromagnético. Segundo a abordagem de Rayleigh (Capítulo 10), o campo eletromagnético seria equivalente a um conjunto de osciladores.

De acordo com a Mecânica Clássica, a partícula se moveria sob a ação da força restauradora

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} = -C x$$

realizando oscilações harmônicas em torno da origem x_o , com frequência própria igual a

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{m}} \quad \Longleftrightarrow \quad C = m(2\pi\nu)^2 = m\omega^2$$

e energia $E = m\omega^2 A^2/2$ e amplitude A fixadas apenas pelas condições iniciais. Classicamente, como a frequência e a amplitude são independentes e podem ter qualquer valor real, a energia do oscilador pode ter também qualquer valor real.

Segundo a hipótese de Planck (Capítulo 10), o espectro de energia do oscilador é discreto e determinado por

$$E_n = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

No entanto, segundo a Mecânica Quântica Matricial de Heisenberg, o espectro também é discreto, mas contém um termo a mais e é dado por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Qual a predição da Mecânica Quântica de Schrödinger?

15.3.1 Os níveis de energia do oscilador

De acordo com a equação de Schrödinger independente do tempo, os níveis de energia e os correspondentes autoestados estacionários do oscilador harmônico são soluções da equação

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E \psi(x)} \quad (15.13)$$

Devido à simetria do potencial com relação a reflexões especulares,

$$V(-x) = V(x)$$

a densidade de probabilidade para as posições da partícula, em um estado estacionário, apresenta a mesma simetria,

$$\rho(x) = \rho(-x) \quad \implies \quad |\psi(-x)|^2 = |\psi(x)|^2$$

e, portanto,

$$\begin{cases} \psi(-x) = \psi(x) & (\text{par}) \\ \psi(-x) = -\psi(x) & (\text{ímpar}) \end{cases}$$

ou seja, os autoestados estacionários possuem paridades definidas.

Definindo os parâmetros

$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

a equação de Schrödinger torna-se

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\beta - \alpha^2 x^2) \psi = 0 \quad (15.14)$$

Fazendo a mudança de variável,

$$\xi = \sqrt{\alpha} x \quad \implies \quad \frac{d^2}{dx^2} = \alpha \frac{d^2}{d\xi^2}$$

e reescrevendo a equação (15.14) em termos da nova variável, resulta

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\gamma - \xi^2) \psi(\xi) = 0 \quad (15.15)$$

em que $\gamma = \beta/\alpha = 2E/\hbar\omega$.

- Como a função de onda deve ser finita para qualquer valor de ξ no intervalo $(-\infty, +\infty)$, assintoticamente, para $|\xi| \rightarrow \infty$, $\psi(\xi)$ deve comportar-se como

$$\psi(\xi) \propto e^{-\xi^2/2}$$

O comportamento assintótico da função de onda sugere, então, que os autoestados de energia sejam da forma

$$\boxed{\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi)} \quad (15.16)$$

em que $H(\xi)$ é uma função a determinar.

Calculando as derivadas,

$$\begin{cases} \frac{d\psi}{d\xi} = -\xi e^{-\xi^2/2} H(\xi) + e^{-\xi^2/2} \frac{dH}{d\xi} \\ \frac{d^2\psi}{d\xi^2} = e^{-\xi^2/2} \left[(\xi^2 - 1) H - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + \frac{d^2H}{d\xi^2} \right] \end{cases}$$

e substituindo ψ e $d^2\psi/d\xi^2$ na equação (15.15), obtém-se a *equação diferencial de Hermite*

$$\boxed{\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + (\gamma - 1) H = 0} \quad (15.17)$$

A solução da equação de Hermite pode ser obtida pelo método das séries de potência na variável ξ , admitindo como solução formal a expressão

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots$$

e, portanto,

$$\begin{cases} \frac{dH}{d\xi} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k \xi^{k-1} = a_1 + 2a_2 \xi + 3a_3 \xi^2 + \dots \\ \frac{d^2H}{d\xi^2} = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) \xi^{k-2} = 2a_2 + 6a_3 \xi + 12a_4 \xi^2 + \dots \end{cases}$$

Substituindo esses valores na equação de Hermite, equação (15.17), obtém-se a equação algébrica para os coeficientes

$$\sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) \xi^{k-2} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} a_k k \xi^k + (\gamma - 1) \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = 0$$

a qual, fazendo-se no primeiro termo $k-2 \rightarrow k$ e no segundo iniciando o somatório de $k=0$, pode ser reescrita como

$$\sum_{k=0}^{\infty} [a_{k+2} (k+2)(k+1) - 2a_k k + (\gamma - 1)a_k] \xi^k = 0 \quad (15.18)$$

Essa equação só é satisfeita se o coeficiente de cada potência de ξ for identicamente nulo, o que implica a *fórmula de recorrência*

$$a_{k+2} = -\frac{(\gamma - 1) - 2k}{(k+2)(k+1)} a_k \quad (15.19)$$

A partir dessa fórmula, podem-se calcular os sucessivos coeficientes pares $a_2, a_4, \dots, a_{2n}$ em função de a_0 e os ímpares, em função de a_1 . Portanto, a função $H(\xi)$ pode ser escrita como a soma de uma função par e outra ímpar,

$$H(\xi) = a_0 \left(1 + \frac{a_2}{a_0} \xi^2 + \frac{a_4}{a_0} \xi^4 + \dots \right) + a_1 \left(\xi + \frac{a_3}{a_1} \xi^3 + \frac{a_5}{a_1} \xi^5 + \dots \right) \quad (15.20)$$

As duas constantes arbitrárias a_0 e a_1 são consequências do fato de a equação de Hermite, a equação (15.17), ser uma equação diferencial de segunda ordem.

Para um valor arbitrário de γ , tanto a série par como a ímpar possuem um número infinito de termos, e o limite dessas séries é o mesmo que o da série de e^{ξ^2} .

- De fato, o limite de a_{k+2}/a_k , na fórmula de recorrência, para $k \rightarrow \infty$,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+2}}{a_k} = -\lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{\gamma - 1 - 2k}{(k+1)(k+2)} \right] \simeq \frac{2k}{k^2} = \frac{2}{k} \quad (15.21)$$

e a expansão em série de Taylor da função e^{ξ^2} ,

$$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \dots + \frac{\xi^k}{(k/2)!} + \frac{\xi^{k+2}}{(k/2+1)!} + \dots$$

cujas razões entre dois coeficientes sucessivos, para k muito grande, é dada por

$$\frac{1/(k/2+1)!}{1/(k/2)!} = \frac{(k/2)!}{(k/2+1)!} = \frac{1}{k/2+1} \simeq \frac{2}{k}$$

implicam que as séries tenham o mesmo limite.

Assim, os termos de potência elevada na série de e^{ξ^2} devem ser proporcionais aos das séries par e ímpar, e a função $H(\xi)$ pode ser expressa como

$$H(\xi) = C a_0 e^{\xi^2} + D a_1 \xi e^{\xi^2} \quad (|\xi| \rightarrow \infty)$$

sendo C e D constantes a se determinar.

Substituindo essa expressão na equação (15.16),

$$\psi = e^{-\xi^2/2} H(\xi) = C a_0 e^{\xi^2/2} + D a_1 \xi e^{\xi^2/2} \quad (15.22)$$

resulta uma expressão para a função de onda que diverge, para $|\xi| \rightarrow \infty$.

Consequentemente, a solução da equação de Hermite não pode ser uma série infinita. O parâmetro γ deve ser tal que torne a série finita.

De acordo com a equação (15.19), a função $H(\xi)$ se transforma em um polinômio para $\gamma = 2n + 1$, admitindo que uma das constantes arbitrárias seja nula. De fato, com esses valores de γ , a série termina para $k = n$, pois

$$a_{n+2} = -\frac{[(\gamma - 1) - 2n]}{(n + 1)(n + 2)} a_n = \frac{[2n + 1 - 1 - 2n]}{(n + 1)(n + 2)} a_n = 0 \quad (15.23)$$

A solução resultante $H(\xi)$ são os *polinômios de Hermite* de ordem n .

Como a função $e^{-\xi^2/2}$ decai muito mais rapidamente a zero do que os polinômios de Hermite, a condição de contorno $\psi \rightarrow 0$ para $|\xi| \rightarrow \infty$ está assegurada.

Escrevendo a condição $\gamma = 2n + 1$ em termos da energia e da frequência,

$$\gamma = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1$$

implica que os autovalores de energia do oscilador harmônico na teoria de Schrödinger são idênticos aos determinados por Heisenberg, ou seja,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.24)$$

15.3.2 Os autoestados de energia do oscilador

De modo geral, as propriedades dos autoestados de energia do oscilador podem ser a determinadas pela construção dos polinômios de Hermite, a partir da função geratriz dos polinômios, da fórmula de Rodrigues e das chamadas fórmulas de recorrência.

15.3.2.1 A função geratriz dos polinômios de Hermite

Introduzindo a função geratriz

$$\begin{aligned} g(\xi, t) &= e^{(2\xi t - t^2)} = \sum_n \frac{H_n(\xi) t^n}{n!} \\ &= H_0(\xi) + H_1(\xi) t + H_2(\xi) \frac{t^2}{2!} + \dots \end{aligned} \quad (15.25)$$

as principais propriedades dos polinômios de Hermite são obtidas sem a necessidade de explicitá-los.

- Para verificação da equação (15.25), é conveniente utilizar os polinômios

$$h_n(\xi) = a_n \xi^n + a_{n-2} \xi^{n-2} + a_{n-4} \xi^{n-4} \dots$$

de forma que o último termo seja a_0 ou a_1 , conforme n seja *par* ou *ímpar*.

Substituindo $\gamma = 2n + 1$ na equação (15.19),

$$a_{k+2} = -\frac{2(n-k)}{(k+1)(k+2)} a_k$$

e fazendo $k \rightarrow k-2$, os coeficientes a_{n-2} , a_{n-4} , $\dots$, em função de a_n , são dados por

$$a_{k-2} = -\frac{k(k-1)}{2(n-k+2)} a_k \quad (15.26)$$

Para $k = n, n-2, n-4, \dots$, obtém-se

$$\begin{aligned} a_{n-2} &= -\frac{n(n-1)}{2.2} a_n \\ a_{n-4} &= -\frac{(n-2)(n-3)}{2.4} a_{n-2} = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2^2.2.4} a_n \\ a_{n-6} &= -\frac{(n-4)(n-5)}{2.6} a_{n-4} = -\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)}{2^3.2.4.6} a_n \\ &\vdots \end{aligned}$$

a partir do que se pode escrever

$$\begin{aligned} h_n(\xi) &= a_n \left[\xi^n - \frac{n(n-1)}{2.2} \xi^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2^2.2.4} \xi^{n-4} + \right. \\ &\quad \left. - \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)}{2^3.2.4.6} \xi^{n-6} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots \dots + (-1)^k \frac{n(n-1) \dots (n-2k+1)}{2^k.2.4.6 \dots (2k)} \xi^{n-2k} + \dots \dots \right] \end{aligned}$$

Uma vez que

$$n(n-1)(n-2) \dots (n-2k+1) = \frac{n!}{(n-2k)!}$$

e o termo geral do denominador é dado por

$$2^k.2^k[1.2.3.4 \dots k] = 2^{2k}k!$$

o último termo não nulo da série ocorre quando $k = n/2$, e o polinômio $h_n(\xi)$ pode ser escrito como

$$h_n(\xi) = a_n \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{n!}{2^{2k}k!(n-2k)!} \xi^{n-2k} \quad (15.27)$$

na qual $[n/2]$ é o maior número inteiro $\leq n/2$.

Como a equação de Hermite é homogênea, o n -ésimo polinômio de Hermite não normalizado, $H_n(\xi)$, pode ser fixado fazendo-se $a_n = 2^n$,

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{n!}{k!(n-2k)!} (2\xi)^{n-2k} \quad (15.28)$$

Esta é uma escolha conveniente de a_n que será útil para se expressarem as várias propriedades dos polinômios de Hermite.

- A partir da equação (15.28), para se obter a equação de definição da função geratriz, equação (15.25), deve-se considerar o produto de duas séries infinitas de potências,

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n t^n \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k b_{n-k} \right) t^n$$

No entanto, essa expressão não é conveniente quando a primeira série só possui potências pares, como

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n t^{2n} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n t^n \right) = ?$$

Esse produto pode ser calculado agrupando-se dentre todos os possíveis produtos $a_k t^{2k} b_j t^j$ as n -ésimas potências, $n = 2k + j$, que correspondam aos termos $a_k t^{2k}$ e $b_{n-2k} t^{n-2k}$, sujeitos às restrições

$$\begin{cases} k \geq 0 \\ n - 2k \geq 0 \end{cases} \implies 0 \leq k \leq \frac{n}{2}$$

Para cada $n \geq 0$, k deve variar de 0 até o maior inteiro $\leq n/2$ e, portanto, o produto pode ser expresso por

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n t^{2n} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n t^n \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} a_k b_{n-2k} \right) t^n \quad (15.29)$$

Substituindo a equação (15.28) na equação (15.25) e levando em conta a equação (15.29), obtém-se

$$\begin{aligned} g(\xi, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} t^n = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2\xi)^{n-2k}}{k!(n-2k)!} \right) t^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \underbrace{\frac{(-1)^k}{k!}}_{a_k} \times \underbrace{\frac{(2\xi)^{n-2k}}{(n-2k)!}}_{b_{n-2k}} \right] t^n = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^{2n}}{n!} \right) \times \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi)^n t^n}{n!} \right) \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-t^2)^n}{n!} \right) \times \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi t)^n}{n!} \right) \end{aligned}$$

que são, respectivamente, as expansões em séries de Taylor de e^{-t^2} e de $e^{+2\xi t}$.

15.3.2.2 A fórmula de Rodrigues para os polinômios de Hermite

Como aplicação imediata da função geratriz, equação (15.25), pode-se determinar a fórmula que permite a determinação dos polinômios de Hermite a partir da *fórmula de Rodrigues*,

$$\boxed{H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}} \quad (15.30)$$

- Uma vez que os coeficientes de uma série de Taylor $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$ são calculados por $a_n = \frac{f^{(n)}}{n!} \Big|_0$, os coeficientes H_n da série da função geratriz, equação (15.25), são dados por

$$H_n(\xi) = \frac{\partial^n}{\partial t^n} e^{2\xi t - t^2} \Big|_0$$

Completando o quadrado no expoente

$$H_n(\xi) = \frac{\partial^n}{\partial t^n} e^{\xi^2} e^{-\xi^2 + 2\xi t - t^2} \Big|_0 = e^{\xi^2} \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} e^{-(\xi-t)^2} \right) \Big|_0$$

e introduzindo uma nova variável $\eta = \xi - t$, tal que $\partial/\partial t = -\partial/\partial \eta$, obtém-se a equação (15.30),

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{d^n}{d\eta^n} e^{-\eta^2} \right) \Big|_{\eta=\xi} \quad (15.31)$$

15.3.2.3 Relações de recorrência para os polinômios de Hermite

Duas relações de recorrência úteis para a manipulação dos polinômios de Hermite são

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi) \quad (15.32)$$

$$\frac{d}{d\xi} H_n(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi) \quad (15.33)$$

- Derivando a equação de definição da função geratriz, equação (15.25), em relação a t ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-t^2 + 2\xi t} \right) = (2\xi - 2t) e^{-t^2 + 2\xi t} \\ &= 2\xi \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!} - 2t \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!} \\ &= 2\xi \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^{n+1}}{n!} \end{aligned} \quad (15.34)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} n H_n(\xi) \frac{t^{n-1}}{n!} \quad (15.35)$$

implica que

$$2\xi \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^{n+1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} n H_n(\xi) \frac{t^{n-1}}{n!}$$

Fazendo $n+1 \rightarrow n$ no segundo termo do primeiro membro, e $n-1 \rightarrow n$ no segundo membro,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 2\xi \frac{H_n(\xi)}{n!} - 2 \frac{H_{n-1}(\xi)}{(n-1)!} \right\} t^n = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \frac{H_{n+1}(\xi)}{(n+1)!} t^n$$

logo

$$2\xi \frac{H_n(\xi)}{n!} - 2 \frac{H_{n-1}(\xi)}{(n-1)!} = (n+1) \frac{H_{n+1}(\xi)}{(n+1)!}$$

Como

$$\frac{1}{(n-1)!} = \frac{n}{n!} \quad \text{e} \quad \frac{n+1}{(n+1)!} = \frac{1}{n!}$$

obtém-se

$$\boxed{H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi)}$$

- Derivando a equação (15.25) em relação a ξ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \xi} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(e^{-t^2 + 2t\xi} \right) = 2te^{-t^2 + 2t\xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!} \\ &= 2t \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^n}{n!} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\xi) \frac{t^{n+1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dH}{d\xi} \frac{t^n}{n!} \end{aligned}$$

e igualando os coeficientes das n -ésimas potências, resulta que

$$2H_{n-1}(\xi) \frac{1}{(n-1)!} = \frac{dH}{d\xi} \frac{1}{n!}$$

ou

$$\frac{d}{d\xi} H_n(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi)$$

De acordo com a fórmula de Rodrigues e utilizando-se a relação de recorrência, equação (15.32), obtêm-se as fórmulas explícitas dos polinômios de Hermite não normalizados (Tabela 15.1).

Tabela 15.1 Os primeiros polinômios de Hermite não normalizados

Primeiros Polinômios de Hermite
$H_0(\xi) = 1$
$H_1(\xi) = 2\xi$
$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$
$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$
$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$
$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$
$H_6(\xi) = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$

15.3.2.4 A ortogonalidade e normalização dos autoestados de energia

De acordo com a interpretação de Born, os autoestados de energia do oscilador harmônico constituem um conjunto de funções ortogonais que devem ser normalizadas. Essas propriedades podem ser estabelecidas, individualmente, para cada autoestado ou, de modo geral, a partir da equação de Schrödinger, equação (15.15), reescrita como

$$\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} + (2n + 1 - \xi^2) \psi_n = 0 \quad (15.36)$$

Se as soluções

$$\psi_n(\xi) = e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.37)$$

são ortogonais, devem satisfazer à condição

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m \psi_n d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} e^{-\xi^2} H_m(\xi) H_n(\xi) d\xi = 0 \quad (m \neq n) \quad (15.38)$$

- Escrevendo a equação (15.36) para dois índices, n e m ,

$$\psi_n'' + [(2n + 1) - \xi^2] \psi_n = 0 \quad (15.39)$$

$$\psi_m'' + [(2m + 1) - \xi^2] \psi_m = 0 \quad (15.40)$$

em que $\psi'' = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2}$, multiplicando a equação (15.39) por ψ_m e a equação (15.40) por ψ_n , e subtraindo o segundo resultado do primeiro, encontra-se

$$\psi_n'' \psi_m - \psi_n \psi_m'' + 2(n - m) \psi_n \psi_m = 0$$

ou

$$\frac{d}{d\xi} [\psi'_n \psi_m - \psi_n \psi'_m] + 2(n-m)\psi_n \psi_m = 0$$

Ao integrar essa equação, sujeita à condição

$$(\psi'_n \psi_m - \psi_n \psi'_m) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

obtem-se

$$2(n-m) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m \psi_n d\xi = 0$$

Para $n \neq m \implies \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m \psi_n dx = 0$, ou seja, ψ_m e ψ_n são ortogonais.

- Para $n = m$, deve-se calcular a integral

$$I = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_n(\xi) d\xi$$

Usando a fórmula de Rodrigues, equação (15.31),

$$I = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_n(\xi) d\xi = (-1)^n \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi$$

e integrando por partes,

$$I = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dH_n}{d\xi} \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} e^{-\xi^2} d\xi$$

Assim,

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = (-1)^{n+1} \int_{-\infty}^{\infty} H'_n(\xi) \frac{d^{n-1}}{d\xi^{n-1}} e^{-\xi^2} d\xi \quad (15.41)$$

é uma fórmula de recorrência e pode ser utilizada para se obter a integral do segundo membro fazendo $n \rightarrow n-1$ no primeiro membro,

$$I = (-1)^{n+2} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} H''_n(\xi) \frac{d^{n-2}}{d\xi^{n-2}} e^{-\xi^2} d\xi$$

Iterando n -vezes,

$$I = (-1)^{2n} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} H_n^{(n)}(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

Uma vez que o termo de mais alta ordem de $H_n(\xi)$ é $2^n \xi^n$, sua n -ésima derivada em relação a ξ , $H_n^{(n)}(\xi)$, é igual a $2^n n!$, donde

$$I = 2^n n! \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2}$$

Resumindo os resultados em uma única fórmula,

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_l(\xi) H_n(\xi) d\xi = 2^n n! \left(\frac{\pi \hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \delta_{ln}} \quad (15.42)$$

Dessa maneira, as autofunções de energia normalizadas do oscilador harmônico são dadas por

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (15.43)$$

em que $\xi = \sqrt{\alpha} x$ e $\alpha = m\omega/\hbar$.

Ou, em função de x (Figura 15.8), por

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \quad (15.44)$$

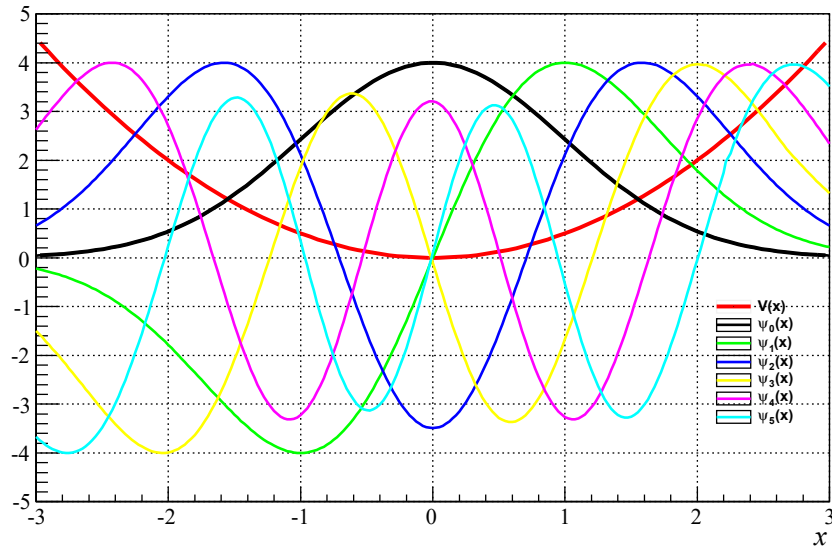


Figura 15.8 Os cinco primeiros autoestados do oscilador

15.4 O átomo de hidrogênio

Quando você pode medir algo sobre o qual está falando, e expressá-lo em números, você sabe alguma coisa sobre ele.

Lord Kelvin

Historicamente, o átomo de hidrogênio foi o primeiro sistema abordado por Schrödinger quando estabeleceu a equação independente do tempo, caracterizando-o como um problema de autovalor. Sua importância, no entanto, reside na utilização de seus autoestados de energia para a construção de modelos atômicos mais complexos.

De modo análogo ao tratamento clássico, o comportamento de duas partículas de massas m_1 e m_2 , como o elétron e o próton em interação no átomo de hidrogênio, o chamado problema de dois corpos, pode ser reduzido ao de uma única partícula sob a ação de um campo.

Como foi feito para o átomo de Bohr, introduzindo-se a posição relativa $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ da partícula de massa m_2 em relação à partícula de massa m_1 , por exemplo, do elétron em relação ao próton,⁴ e a coordenada associada ao centro de massa $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ do sistema, a equação Schrödinger para as duas partículas é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_T \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (15.45)$$

na qual ∇_1^2 é o laplaciano segundo as coordenadas (x_1, y_1, z_1) , associadas à partícula de massa m_1 , e ∇_2^2 , segundo as coordenadas (x_2, y_2, z_2) , associadas à partícula de massa m_2 .

Fazendo a separação de variáveis, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\psi(\vec{r})$, a equação (15.45) pode ser desmembrada nas seguintes equações

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \chi(\vec{R}) = E_{CM} \chi(\vec{R}) \quad (15.46)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (15.47)$$

sendo $E_T = E_{CM} + E$.

A equação (15.46) mostra que o centro de massa do sistema tem o comportamento de uma partícula livre com a massa igual à massa total do sistema, $M = m_1 + m_2$, e energia E_{CM} .

A equação (15.47) descreve o movimento relativo das partículas, a partir do comportamento de uma partícula de massa $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, denominada massa reduzida, e energia E , em um campo com simetria radial.

No caso do átomo de hidrogênio, uma vez que a massa do próton é muito maior que a do elétron ($m_p \simeq 1836m_e$), a massa reduzida é praticamente igual à massa do elétron, ou seja, $\mu \simeq m_e$.

Considerando, em primeira aproximação, que a interação entre o elétron e o próton pode ser descrita por uma energia potencial (V) eletrostático coulombiano,

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (15.48)$$

sendo e o módulo da carga do elétron e r , a distância do elétron ao próton, a equação de Schrödinger para determinar os níveis de energia e os estados estacionários do elétron no átomo de hidrogênio pode ser expressa como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (15.49)$$

na qual $m \simeq m_e$.

Expressando o laplaciano em coordenadas esféricas,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

sendo θ a coordenada azimutal e ϕ a coordenada polar, e comparando a parte angular com o operador L^2 (Seção 14.8.1), a equação de autovalor para a energia pode ser escrita como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2(\theta, \phi)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (15.50)$$

⁴Nesse caso, r_1 representa a coordenada espacial associada ao próton, e r_2 a coordenada espacial associada ao elétron.

15.4.1 A separação das variáveis

Escrita em coordenadas esféricas, a equação (15.50) pode ser separada em equações independentes, cada qual função de apenas uma variável.

Fazendo

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

e substituindo na equação (15.50), obtém-se

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y(\theta, \phi)}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{R(r)}{2mr^2} L^2 Y(\theta, \phi) + \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R(r) Y(\theta, \phi) = 0$$

ou seja, a equação pode ser separada em uma parte radial e uma parte angular,

$$\underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{2m}{\hbar^2} + \left(E + \frac{e^2}{r} \right)}_{\text{parte radial}} = \underbrace{\frac{1}{Y} \left(\frac{L^2}{\hbar^2} \right) Y}_{\text{parte angular}} = \lambda_l^2 \geq 0 \quad (15.51)$$

Como os autovalores de L_x , L_y e L_z são reais e, portanto, os autovalores de $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ são positivos, a constante de separação λ_l^2 é um autovalor positivo de $\hat{l}^2 = L^2/\hbar^2$, e as correspondentes autofunções $Y_l(\theta, \phi)$ são as *funções harmônicas esféricas* (Seção 14.8.1).

A equação angular mostra que as autofunções não dependem da forma do potencial $V(r) = -e^2/r$, ou seja, são autofunções do momento angular de uma partícula em qualquer campo central.

15.4.2 A parte angular

15.4.2.1 Os polinômios de Legendre e as funções harmônicas esféricas

Escrevendo explicitamente a equação de autovalor para L^2 ,

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_l}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \phi^2} + \lambda_l^2 Y_l(\theta, \phi) = 0 \quad (15.52)$$

A equação angular ainda pode ser separada fazendo

$$Y(\theta, \phi) = P(\theta) \Phi(\phi) \quad (15.53)$$

Substituindo-se esta expressão na equação (15.52), obtém-se

$$\underbrace{\left[\frac{1}{P} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP}{d\theta} \right) + \lambda_l^2 \right]}_{\text{parte polar}} \sin^2 \theta = - \underbrace{\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}}_{\text{parte azimutal}} = \lambda_m^2 \geq 0$$

sendo λ_m^2 uma nova constante de separação.

Assim, a função de onda associada a parte angular depende de duas constantes de separação (λ_l^2 e λ_m^2) e, usualmente, é escrita como

$$Y_l^m(\theta, \phi) = P_l^m(\theta) \Phi_m(\phi)$$

e as equações de autovalores associadas às partes azimutal e polar são expressas como

$$\begin{cases} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_l^m}{d\theta} \right) + \left(\lambda_l^2 - \frac{\lambda_m^2}{\sin^2 \theta} \right) P_l^m(\theta) = 0 \\ -\frac{d^2 \Phi_m}{d\phi^2} = \lambda_m^2 \Phi_m(\phi) \end{cases}$$

Associando a equação que envolve a variável polar (ϕ) com a equação de autovalor da componente L_z do momento angular,

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \implies \quad L_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

mostra que a constante positiva⁵ $\lambda_m^2 \leq \lambda_l^2$, associada à autofunção de $-\frac{d^2}{d\phi^2}$, é também autofunção $\Phi_m = Ae^{im\phi}$ de L_z , ou seja, m^2 é igual ao quadrado do chamado número quântico magnético ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, m_{\max}$), pois

$$-\frac{d^2}{d\phi^2} (Ae^{im\phi}) = m^2 (Ae^{im\phi}) \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, m_{\max})$$

Uma vez que a condição de normalização para a função de onda é expressa por

$$\int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \Psi(r, \theta, \phi)^* \Psi(r, \theta, \phi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (15.54)$$

a separação de variáveis permite que as funções $R(r)$, $P(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ sejam normalizadas independentemente umas das outras.

A condição de normalização da parte polar implica

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\phi)^* \Phi_m(\phi) d\phi = 1 \quad \implies \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

e as condições de normalização das partes radial e azimutal são expressas como

$$\begin{cases} \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \\ \int_0^{\pi} P_l^m(\theta)^* P_l^m(\theta) \sin \theta d\theta = 1 \end{cases} \quad (15.55)$$

Fazendo $x = \cos \theta$, a equação da parte associada à variável azimutal pode ser escrita como

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right] + \left[\lambda_l^2 - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P_l^m(x) = 0 \quad (-1 \leq x \leq 1) \quad (15.56)$$

Definindo ainda

$$(1-x^2) = y \quad \implies \quad \frac{d}{dx} = \left(\frac{dy}{dx} \right) \frac{d}{dy} = -2x \frac{d}{dy} = -2(1-y)^{1/2} \frac{d}{dy}$$

⁵ $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ implica que $\lambda_l^2 \geq \lambda_m^2$.

pode-se reescrever a equação (15.56) como

$$-2(1-y)^{1/2} \frac{d}{dy} \left[-2y(1-y)^{1/2} \frac{d}{dy} P_l^m(y) \right] + \left[\lambda_l^2 - \frac{m^2}{y} \right] P_l^m(y) = 0 \quad (15.57)$$

ou seja,

$$-4y(1-y) \frac{d^2 P_l^m}{dy^2} + [4(1-y) - 2y] \frac{dP_l^m}{dy} + \left[\lambda_l^2 - \frac{m^2}{y} \right] P_l^m(y) = 0 \quad (15.58)$$

Supondo que a solução de (15.58), a ser encontrada pelo método das séries de Frobenius, seja da forma

$$P_l^m(y) = y^\alpha \sum_j a_j y^j = \sum_j a_j y^{\alpha+j} \quad (15.59)$$

sendo α uma constante a determinar, as derivadas podem ser expressas como

$$\begin{cases} \frac{dP_l^m}{dy} = \sum_j (\alpha + j) a_j y^{\alpha+j-1} \\ \frac{d^2 P_l^m}{dy^2} = \sum_j (\alpha + j - 1)(\alpha + j) a_j y^{\alpha+j-2} = \sum_j [(\alpha + j)^2 - (\alpha + j)] a_j \frac{y^{\alpha+j-1}}{y} \end{cases}$$

e a equação (15.58) torna-se

$$\sum_j a_j \left[4(\alpha + j)^2 (1-y) y^{\alpha+j-1} - 2(\alpha + j) y^{\alpha+j} + (\lambda_l^2 - m^2 y^{-1}) y^{\alpha+j} \right] = 0$$

Dividindo toda a equação por y^α , resulta

$$\sum_j a_j \left\{ [4(\alpha + j)^2 - m^2] y^{j-1} + [-4 \sum_j (\alpha + j)^2 - 2(\alpha + j) + \lambda_l^2] y^j \right\} = 0$$

Como a expressão deve ser válida para qualquer valor de j , para $j = 0$,

$$\left(4\alpha^2 - m^2 \right) y^{-1} + \left(-4\alpha^2 - 2\alpha + \lambda_l^2 \right) = 0$$

Portanto, os coeficientes de y^{-1} e o termo independente devem ser nulos,

$$4\alpha^2 - m^2 = 0 \quad \implies \quad \alpha = \frac{|m|}{2} \geq 0$$

Reescrevendo a solução, equação (15.59), em termos da variável x e de uma nova função (U_l^m),

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} U_l^m(x) \quad (-1 \leq x \leq 1) \quad (15.60)$$

verifica-se que $U_l^m(x)$ deve satisfazer a equação

$$(1-x^2) \frac{d^2 U_l^m}{dx^2} - 2(|m|+1)x \frac{dU_l^m}{dx} + [\lambda_l^2 - |m|(|m|+1)] U_l^m = 0 \quad (15.61)$$

Fazendo $m \rightarrow m + 1$ na equação (15.61), resulta

$$(1 - x^2) \frac{d^2 U_l^{m+1}}{dx^2} - 2(|m| + 2)x \frac{dU_l^{m+1}}{dx} + [\lambda_l^2 - (|m| + 1)(|m| + 2)] U_l^{m+1} = 0 \quad (15.62)$$

Derivando essa nova equação em relação a x , obtém-se

$$(1 - x^2) \frac{d^3 U_l^m}{dx^3} - 2(|m| + 2)x \frac{d^2 U_l^m}{dx^2} + [\lambda_l^2 - (|m| + 1)(|m| + 2)] \frac{dU_l^m}{dx} = 0 \quad (15.63)$$

Da comparação direta entre as equações (15.63) e (15.62), vê-se que

$$\frac{dU_l^m}{dx} = U_l^{m+1} \quad (15.64)$$

o que permite estabelecer

$$\frac{dU_l^0}{dx} = U_l^1 \implies \frac{d^2 U_l^0}{dx^2} = \frac{dU_l^1}{dx} = U_l^2 \implies \frac{d^{|m|} U_l^0}{dx^{|m|}} = U_l^m \quad (15.65)$$

ou seja, obtém-se uma fórmula de recorrência, equação (15.65), que permite a determinação de U_l^m a partir de U_l^0 .

Fazendo-se $m = 0$ na equação (15.61), chega-se à chamada equação de Legendre,

$$(1 - x^2) \frac{d^2 U_l^0}{dx^2} - 2x \frac{dU_l^0}{dx} + \lambda_l^2 U_l^0 = 0 \quad (15.66)$$

cujas solução pode ser expressa em série de potências inteiras de x ,

$$U_l^0(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^j$$

Calculando as derivadas,

$$\begin{cases} \frac{dU_l^0}{dx} = \sum_{j=1}^{\infty} j a_j x^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} x^j \\ \frac{d^2 U_l^0}{dx^2} = \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1) a_j x^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1) a_{j+2} x^j \end{cases}$$

e substituindo na equação de Legendre, obtém-se

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left\{ [a_{j+2}(j+2)(j+1) + a_j \lambda_l^2] x^j - 2a_{j+1}(j+1)x^{j+1} - a_{j+2}(j+2)(j+1)x^{j+2} \right\} = 0$$

ou seja,

$$\begin{aligned} & (\lambda_l^2 a_0 + 2a_2)[(\lambda_l^2 - 2)a_1 + 6a_3]x + [(\lambda_l^2 - 6)a_2 + 12a_4]x^2 + \dots + \\ & \left\{ [(\lambda_l^2 - n(n+1))a_n + (n+1)(n+2)a_{n+2}] \right\} x^n + \dots = 0 \end{aligned}$$

Como cada termo em x deve ser nulo, obtém-se a fórmula de recorrência

$$(n+1)(n+2)a_{n+2} + [\lambda_l^2 - n(n+1)]a_n = 0 \quad (15.67)$$

A solução pode ser expressa pela soma de duas séries; uma série de potências pares, em função de a_0 , e uma série de potências ímpares, em função de a_1 ,

$$U_l^0(x) = a_0 U_p(x) + a_1 U_i(x)$$

Segundo a fórmula de recorrência, eq. 15.67, a razão entre dois termos sucessivos das séries par e ímpar, para grandes valores de n , só tende a zero para $|x| < 1$,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+2}}{a_n} x^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(n+1) - \lambda_l^2}{(n+1)(n+2)} x^2 \rightarrow x^2$$

Para as séries não divergirem para $x = \pm 1$, deve-se impor um $n_{\max} = l$ determinado pela constante de separação $\lambda_l^2 = l(l+1)$, de modo que cada uma das séries seja truncada a partir desse valor, resultando um polinômio de grau l , cujos coeficientes obedecem à relação de recorrência

$$a_{n+2} = \frac{l(l+1) - n(n+1)}{(n+1)(n+2)} a_n \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad n = 0, 1, 2, \dots, l \quad (15.68)$$

Nessas condições, é necessário que

$$\begin{cases} l = \text{par} & \implies & a_1 = 0 & \implies & U_l^0(x) = a_0 U_p(x) = U_l^0(-x) \\ l = \text{ímpar} & \implies & a_0 = 0 & \implies & U_l^0(x) = a_1 U_i(x) = -U_l^0(-x) \end{cases}$$

Exigindo-se, por convenção, que $U_l^0(1) = 1$, qualquer que seja o valor de l , os polinômios U_l^0 de grau l , denominados *polinômios de Legendre*, são denotados por $P_l(x)$, e caracterizados pelo chamado número quântico azimutal (l).

De acordo com as restrições para o chamado número quântico magnético (m),

$$m^2 \leq l(l+1) \implies m \leq \pm \sqrt{l(l+1)} \implies |m| \leq l$$

as autofunções do momento angular, as funções harmônicas esféricas, são caracterizadas por dois números quânticos, o azimutal (l) e o magnético (m), dados por

l	m^2	m
0	0	0
1	0	0
	1	± 1
2	0	0
	1	± 1
	2	± 2

Desse modo, as funções $P_l^m(x)$, chamadas *funções associadas de Legendre de primeira espécie* (Tabela 15.2), de acordo com as equações 15.60 e 15.65, são dadas por

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \quad (l \geq |m|) \quad (15.69)$$

ou, em termos da variável angular,

$$P_l^m(\theta) = (\sin \theta)^{|m|} \frac{d^{|m|}}{d \cos \theta^{|m|}} P_l(\theta) \quad (15.70)$$

Tabela 15.2 Primeiros polinômios e funções associadas de Legendre de primeira espécie

l	$P_l(x)$	$P_l(\theta)$	m	$P_l^m(\theta)$
0	$P_0 = 1$	1	0	$P_0^0 = 1$
1	$P_1 = x$	$\cos \theta$	0	$P_1^0 = \cos \theta$
			1	$P_1^1 = \sin \theta$
2	$P_2 = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$	$\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	0	$P_2^0 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
			1	$P_2^1 = 3 \sin \theta \cos \theta$
			2	$P_2^2 = 3 \sin^2 \theta$

As autofunções da parte angular da equação de Schrödinger, as funções harmônicas esféricas, expressas a menos das constantes de normalização A_{lm} das funções associadas de Legendre, são dadas por

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{A_{lm}}{\sqrt{2\pi}} P_l^m(\theta) e^{im\phi} \quad (l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{e} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (15.71)$$

15.4.2.2 Determinação dos primeiros polinômios e das funções associadas de Legendre não normalizadas

A partir da convenção $P_l(1) = 1$ e da fórmula de recorrência, equação (15.68),

$$a_n = \frac{(n+1)(n+2)}{l(l+1) - n(n+1)} a_{n+2}$$

pode-se facilmente construir os polinômios de Legendre de ordem mais baixa.

Por exemplo, para $l = 0$, $P_0(x) = a_0$ é uma constante que de acordo com a convenção $P_0(1) = 1$ implica $a_0 = 1$, ou seja,

$$P_0(x) = 1$$

Para $l = 2$, $P_2(x)$ deve ser da forma

$$P_2(x) = a_2 x^2 + a_0$$

De acordo com a fórmula de recorrência,

$$a_0 = -\frac{1}{3} a_2 \implies P_2(x) = a_2 \left(x^2 - \frac{1}{3} \right)$$

e a convenção $P_2(1) = 1$,

$$a_2 \left(1 - \frac{1}{3} \right) = 1 \implies a_2 = -\frac{3}{2}$$

resulta

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$$

Para $l = 4 \implies P_4(x) = a_4x^4 + a_2x^2 + a_0$ e, de acordo com as fórmulas de recorrência,

$$\begin{cases} a_2 = -\frac{6}{7}a_4 \\ a_0 = -\frac{1}{10}a_2 = \frac{3}{35}a_4 \end{cases} \implies P_4(x) = a_4 \left(x^4 - \frac{6}{7}x^2 - \frac{3}{35} \right)$$

e a convenção $P_4(1) = 1$,

$$a_4 \left(1 - \frac{6}{7} + \frac{3}{35} \right) = \frac{a_4}{35} (35 - 30 + 3) = 1 \implies a_4 = \frac{35}{8}$$

resulta

$$\boxed{P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3)}$$

Para $l = 1 \implies P_1(x) = a_1x$ e, de acordo com a convenção $P_1(1) = 1 \implies a_1 = 1$, obtém-se

$$\boxed{P_1(x) = x}$$

Para $l = 3 \implies P_3(x) = a_1x + a_3x^3$ e, de acordo com a fórmula de recorrência,

$$a_1 = -\frac{3}{5}a_3 \implies P_3(x) = a_3 \left(x^3 - \frac{3}{5}x \right)$$

e a convenção $P_3(1) = 1$,

$$a_3 \left(1 - \frac{3}{5} \right) = 1 \implies a_3 = \frac{5}{2}$$

obtém-se

$$\boxed{P_3(x) = \frac{1}{2} (5x^3 - 3x)}$$

Esses polinômios estão representados na Figura 15.9.

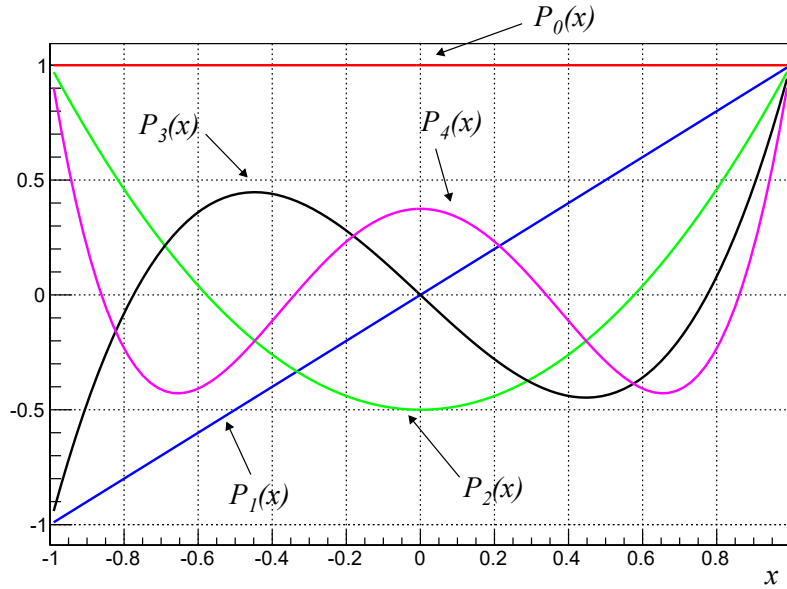


Figura 15.9 Os cinco primeiros polinômios de Legendre.

As funções associadas de Legendre para $m = 0$ são iguais aos polinômios de Legendre de mesmo índice $l \geq 0$,

$$\begin{cases} P_0^0(x) = P_0(x) = 1 \\ P_1^0(x) = P_1(x) = x \\ P_2^0(x) = P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ P_3^0(x) = P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ P_4^0(x) = P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \end{cases}$$

As demais funções de Legendre podem ser obtidas a partir da equação (15.69). Assim, para $m = \pm 1$,

$$P_l^{\pm 1}(x) = (1 - x^2)^{1/2} \frac{d}{dx} P_l(x) \quad (l \geq 1)$$

obtém-se

$$\begin{cases} P_1^{\pm 1}(x) = (1 - x^2)^{1/2} \\ P_2^{\pm 1}(x) = 3(1 - x^2)^{1/2}x \\ P_3^{\pm 1}(x) = \frac{3}{2}(1 - x^2)^{1/2}(5x^2 - 1) \\ P_4^{\pm 1}(x) = \frac{5}{4}(1 - x^2)^{1/2}(14x^3 - 6x) \end{cases}$$

Para $m = \pm 2$,

$$P_l^{\pm 2}(x) = (1 - x^2) \frac{d^2}{dx^2} P_l(x) \quad (l \geq 2)$$

obtem-se

$$\begin{cases} P_2^{\pm 2}(x) = 3(1 - x^2) \\ P_3^{\pm 2}(x) = 15(1 - x^2)x \\ P_4^{\pm 2}(x) = \frac{70}{2}(1 - x^2)x^2 \end{cases}$$

Para $m = \pm 3$,

$$P_l^{\pm 3}(x) = (1 - x^2)^{3/2} \frac{d^3}{dx^3} P_l(x) \quad (l \geq 3)$$

obtem-se

$$\begin{cases} P_3^{\pm 3}(x) = 15(1 - x^2)^{3/2} \\ P_4^{\pm 3}(x) = 70(1 - x^2)^{3/2}x \end{cases}$$

15.4.2.3 Diagramas polares dos polinômios e das funções associadas de Legendre

Escrevendo-se os primeiros polinômios e funções associadas de Legendre em termos da coordenada azimutal θ ,

$P_0^0(\theta) = P_0(\theta) = 1$	
$P_1^0(\theta) = P_1(\theta) = \cos \theta$	$P_1^{\pm 1}(\theta) = \pm \sin \theta$
$P_2^0(\theta) = P_2(\theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$	$P_2^{\pm 1}(\theta) = \pm 3 \sin \theta \cos \theta$
	$P_2^{\pm 2}(\theta) = \pm 3 \sin^2 \theta$
$P_3^0(\theta) = P_3(\theta) = \frac{1}{2} \cos \theta (5 \cos^2 \theta - 3)$	$P_3^{\pm 1}(\theta) = \pm \frac{3}{2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
	$P_3^{\pm 2}(\theta) = \pm 15 \sin^2 \theta \cos \theta$
	$P_3^{\pm 3}(\theta) = \pm 15 \sin^3 \theta$

pode-se visualizar o comportamento da função de onda com relação às variações do ângulo θ , nos chamados diagramas polares (Figura 15.11). Esses diagramas mostram que a função de onda apresenta simetria radial apenas para $l = 0$. Para qualquer outro valor ($l \neq 0$), existem direções para as quais a função de onda se anula, ou seja, a densidade de probabilidade de presença do elétron é nula.

Nesses diagramas, a parte que depende de θ da função de onda, as funções associadas de Legendre, é representada pela coordenada radial de um sistema de coordenadas (ξ, z) , para o qual θ é o ângulo polar com relação ao eixo z .

Por exemplo, para $P_1^0 = \cos \theta$, a representação polar pode ser obtida a partir das equações paramétricas

$$\begin{cases} |z| = P_1^0 \cos \theta = \cos^2 \theta = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \\ \xi = P_1^0 \sin \theta = \sin \theta \cos \theta = \frac{\sin 2\theta}{2} \end{cases}$$

Tendo em conta que

$$\sin^2 2\theta + \cos 2\theta = (2\xi)^2 + (2z \mp 1)^2 = 1$$

obtém-se

$$\left(\frac{\xi}{1/2}\right)^2 + \left(\frac{z \mp 1/2}{1/2}\right)^2 = 1$$

ou seja, a equação de dois círculos no plano (ξ, z) (Figura 15.10).

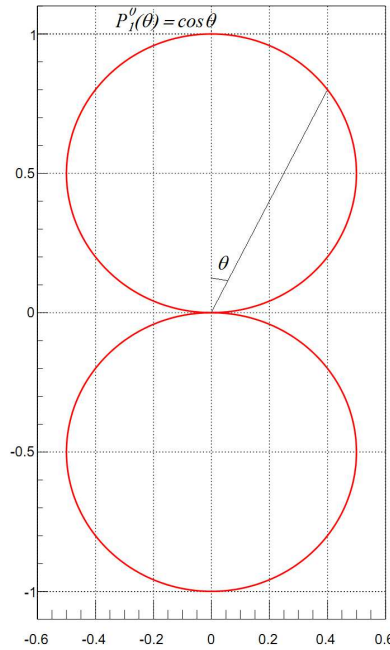


Figura 15.10 Diagrama polar do autoestado de energia do elétron no átomo de hidrogênio correspondente à função de Legendre P_1^0 .

De maneira análoga, os outros diagramas polares, que correspondem às demais funções associadas de Legendre, podem ser obtidos para a dependência azimutal dos autoestados de energia do elétron no átomo de hidrogênio (Figura 15.11).

Note-se que para $|m| = l \gg 1$, no limite de grandes números quânticos, quando $P_l^{\pm l} \sim \sin \theta$, o movimento do elétron é essencialmente plano, de acordo com o modelo de Bohr, pois a distribuição de probabilidade de presença só não é nula para valores de θ próximos a $\pi/2$ rad.

15.4.2.4 A normalização dos primeiros polinômios e das funções associadas de Legendre

De acordo com as condição de normalização da parte azimutal, equação (15.55),

$$\int_0^\pi |P_l^m(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 |P_l^m(x)|^2 dx = 1$$

Expressando em termos da variável $x = \cos \theta$, os polinômios e as funções associadas de Legendre podem ser normalizados a partir de

$$\int_{-1}^1 |P_l^m(x)|^2 dx = 1$$

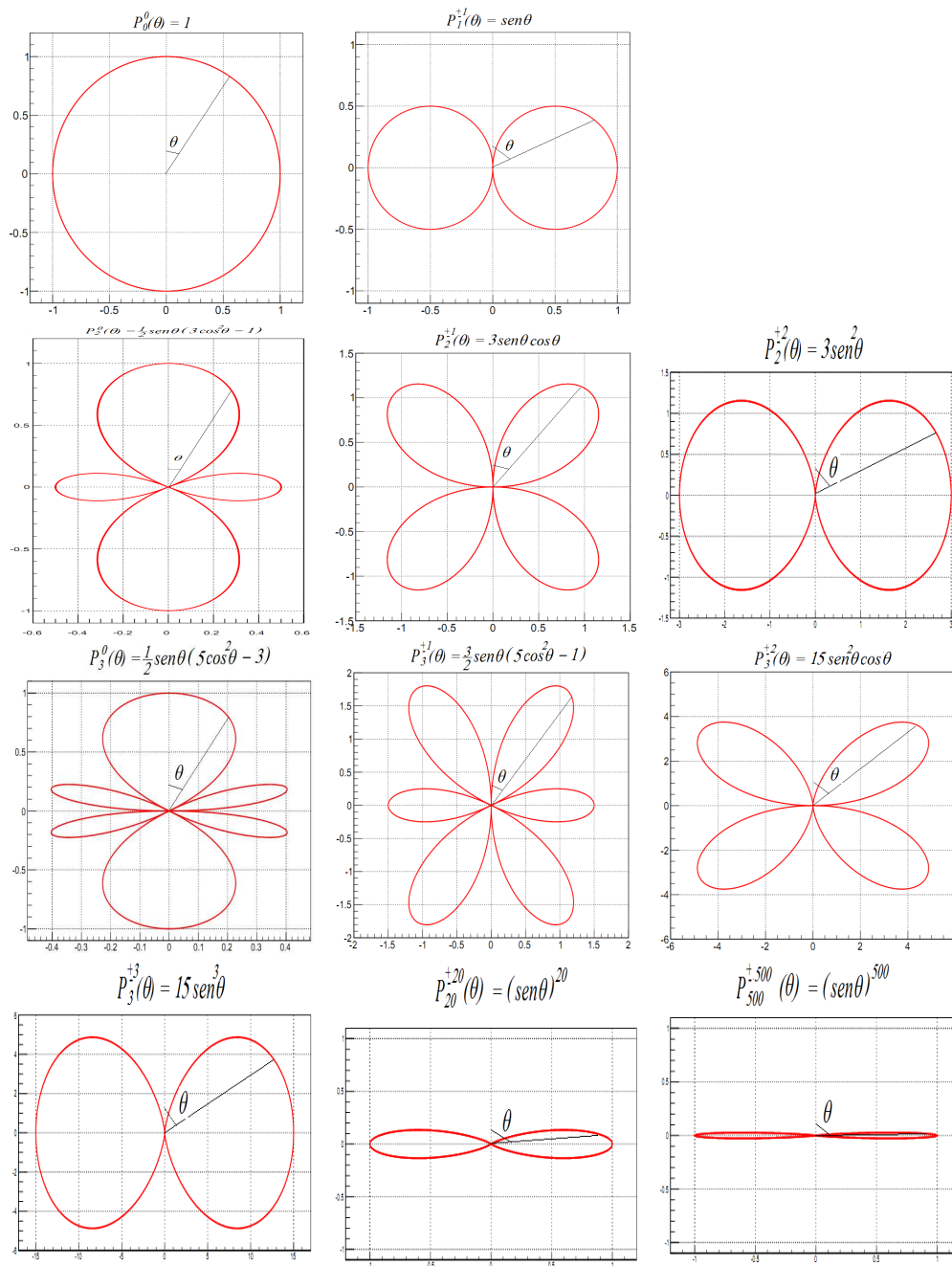


Figura 15.11 Diagramas polares para os autoestado de energia do elétron no átomo de hidrogênio.

Uma vez que os polinômios de Legendre têm paridade definida, $|P_l^0(x)|^2 = |P_l(x)|^2$ é sempre par, pode-se expressar a condição de normalização como

$$2 \int_0^1 |P_l(x)|^2 dx = 1$$

15.4.2.5 A função geratriz, a fórmula de Rodrigues e as relações de recorrência para os polinômios de Legendre

De modo análogo ao procedimento usado para os polinômios de Hermite, pode-se determinar de maneira geral e sistemática os polinômios e as funções associadas de Legendre, a partir das respectivas funções geratrizes, fórmulas de Rodrigues e relações de recorrência que envolvem os polinômios e derivadas de ordem distintas, estabelecendo relações gerais, como a ortogonalidade, para qualquer que seja a ordem dos polinômios.

- Função geratriz dos polinômios de Legendre

$$G(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} \quad (15.72)$$

- Fórmula de Rodrigues para os polinômios de Legendre

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (15.73)$$

- Fórmulas de recorrência para os polinômios de Legendre

$$(2l + 1)xP_l(x) = (l + 1)P_{l+1}(x) + lP_{l-1}(x) \quad (15.74)$$

$$P_l(x) = P'_{l+1}(x) - 2xP'_l(x) + P'_{l-1}(x) \quad (l \geq 1) \quad (15.75)$$

$$lP_l(x) = -P'_{l-1}(x) + xP'_l(x) \quad (l \geq 1) \quad (15.76)$$

$$P'_{l+1}(x) = xP'_l(x) + (l + 1)P_l(x) \quad (l \geq 0) \quad (15.77)$$

$$(x^2 - 1)P'_l(x) = lP_l(x) - lP_{l-1}(x) \quad (l \geq 1) \quad (15.78)$$

$$P_{l-1}(x) = xP_l(x) + \frac{(1 - x^2)}{l} P'_l(x) \quad (l \geq 1) \quad (15.79)$$

$$P_{l+1}(x) = xP_l(x) - \frac{(1 - x^2)}{l + 1} P'_l(x) \quad (l \geq 0) \quad (15.80)$$

15.4.2.6 A ortogonalidade e a normalização dos polinômios de Legendre

A partir da equação

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{d}{dx} P_l(x) \right] + l(l + 1)P_l(x) = 0 \quad (15.81)$$

multiplicando-a por $P_{l'}(x)$ e integrando entre $x = -1$ e $x = 1$,

$$\int_{-1}^{+1} P_{l'}(x) \left\{ \frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dP_l}{dx}(x) \right] + l(l + 1)P_l(x) \right\} dx \quad (15.82)$$

obtem-se

$$\int_{-1}^{+1} \left[(x^2 - 1) \frac{dP_l}{dx} \frac{dP_{l'}}{dx} + l(l + 1)P_l P_{l'} \right] dx = 0 \quad (15.83)$$

e também

$$\int_{-1}^{+1} \left[(x^2 - 1) \frac{dP_l}{dx} \frac{dP_{l'}}{dx} + l'(l' + 1)P_{l'}P_l' \right] dx = 0 \quad (15.84)$$

Subtraindo a equação (15.84) de (15.83), resulta

$$[l(l + 1) - l'(l' + 1)] \int_{-1}^{+1} P_l(x)P_{l'}(x) dx = 0$$

Para $l \neq l'$, implica $\int_{-1}^{+1} P_l(x)P_{l'}(x) dx = 0$. Para $l = l'$, segundo a fórmula de Rodrigues para os polinômios, equação 15.73,

$$I = \int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{1}{2^{2l}(l!)^2} \int_{-1}^{+1} \frac{d^l(x^2 - 1)^l}{dx^l} \frac{d^l(x^2 - 1)^l}{dx^l} dx$$

Integrando por partes,

$$\begin{cases} u = \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l & \implies & du = \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (x^2 - 1)^l dx \\ dv = \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l dx & \implies & v = \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} (x^2 - 1)^l \end{cases}$$

a cada integral por partes efetuada, a ordem de $(d^{l-1}/dx^{l-1})(x^2 - 1)^l$ é reduzida de uma unidade, enquanto a ordem da outra derivada aumenta de uma unidade. Portanto, após l integrações por partes, obtém-se

$$I = (-1)^l \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^l \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2 - 1)^l dx$$

Como a derivada de $(x^2 - 1)^l$ efetuada $2l$ vezes é igual a $(2l)!$,

$$I = \int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2} \underbrace{\int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l dx}_J \quad (15.85)$$

Integrando por partes, sucessivamente,

$$\begin{aligned} J &= - \int_{-1}^{+1} -2l(1 - x^2)^{l-1} x^2 dx = 2l \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^{l-1} x^2 dx \\ &= \frac{2^2 l(l-1)}{3} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^{l-2} x^4 dx \\ &= \frac{2^3 l(l-1)(l-2)}{3 \cdot 5} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^{l-3} x^6 dx \\ &= \frac{2^4 l(l-1)(l-2)(l-3)}{3 \cdot 5 \cdot 7} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^{l-4} x^8 dx \\ &\quad \vdots \\ &\quad \vdots \\ &= \frac{2^l l!}{3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (2l-1)} \int_{-1}^{+1} x^{2l} dx = \frac{2^l l!}{3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (2l-1)} \frac{x^{2l+1}}{(2l+1)} \Big|_{-1}^{+1} \\ &= \frac{2^{l+1} l!}{3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (2l-1)(2l+1)} \end{aligned}$$

Uma vez que

$$(2l+1)! = \underbrace{(2l+1)2l(2l-1)(2l-2)(2l-3)(2l-4)\dots}_{(2l+1) \text{ termos}}$$

os $(2l+1)$ termos podem ser escritos agrupando-se os termos ímpares e pares,

$$\begin{aligned} (2l+1)! &= \underbrace{(2l+1)(2l-1)(2l-3)\dots}_{(l+1) \text{ termos ímpares}} \times \underbrace{(2l)(2l-2)(2l-4)\dots}_{l \text{ termos pares}} \\ &= (2l+1)(2l-1)(2l-3)\dots \times 2^l \left[\underbrace{l(l-1)(l-2)(l-3)\dots 1}_{l!} \right] \\ &= 2^l l! (2l+1)(2l-1)(2l-3)\dots \end{aligned}$$

Portanto,

$$J = \frac{2^{2l+1}(l!)^2}{(2l+1)!} \quad (15.86)$$

e, da equação (15.85),

$$\int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2} \frac{2^{2l+1}(l!)^2}{(2l+1)!} = \frac{2}{2l+1}$$

Consequentemente, a condição de ortonormalidade pode ser finalmente escrita como

$$\boxed{\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}} \quad (15.87)$$

15.4.2.7 A fórmula de Rodrigues e as relações de recorrência para as funções associadas de Legendre

- Fórmula de Rodrigues para as funções associadas de Legendre

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (0 \leq m \leq l) \quad (15.88)$$

- Fórmulas de recorrência para as funções associadas de Legendre

$$(l-m+1)P_{l+1}^m - (2l+1)xP_l^m + (l+m)P_{l-1}^m = 0 \quad (15.89)$$

$$(1-x^2)^{1/2}P_l^{m+1} - 2mxP_l^m + (l+m)(l-m+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^{m-1} = 0 \quad (15.90)$$

$$(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} = mxP_l^m - (l+m)(l-m+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^{m-1} \quad (15.91)$$

15.4.2.8 A ortogonalidade e a normalização das funções associadas de Legendre

A partir da equação

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] P_l^m = 0 \quad (15.92)$$

multiplicando-a por $P_{l'}(x)$ e integrando entre $x = -1$ e $x = 1$, obtém-se

$$\int_{-1}^{+1} P_{l'}^m \left\{ \frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] P_l^m \right\} dx = 0 \quad (15.93)$$

que pode ser escrita como

$$\int_{-1}^{+1} \left\{ (x^2 - 1) \frac{dP_l^m}{dx} \frac{dP_{l'}^m}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] P_l^m P_{l'}^m \right\} dx = 0 \quad (15.94)$$

De modo análogo,

$$\int_{-1}^{+1} \left\{ (x^2 - 1) \frac{dP_l^m}{dx} \frac{dP_{l'}^m}{dx} + \left[l'(l'+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] P_l^m P_{l'}^m \right\} dx = 0 \quad (15.95)$$

Subtraindo a equação (15.95) de (15.94), resulta

$$[l(l+1) - l'(l'+1)] \int_{-1}^{+1} P_l^m P_{l'}^m dx = 0 \quad (15.96)$$

Para $l \neq l'$, implica $\int_{-1}^{+1} P_l^m P_{l'}^m dx = 0$ Para $l = l'$, segundo a fórmula de Rodrigues,

$$I = \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx = \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^m \frac{d^m P_l}{dx^m} \frac{d^m P_l}{dx^m} dx$$

Integrando por partes,

$$\begin{aligned} I &= - \int_{-1}^{+1} \frac{d^{m-1} P_l}{dx^{m-1}} \frac{d}{dx} \left[(1-x^2)^m \frac{d^m P_l}{dx^m} \right] dx \\ &= - \int_{-1}^{+1} \frac{d^{m-1} P_l}{dx^{m-1}} \left[-2mx(1-x^2)^{m-1} \frac{d^m P_l}{dx^m} + (1-x^2)^m \frac{d^{m+1} P_l}{dx^{m+1}} \right] dx \\ &= - \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^{(m-1)/2} \frac{d^{m-1} P_l}{dx^{m-1}} \left[-2mx(1-x^2)^{(m-1)/2} \frac{d^m P_l}{dx^m} + \right. \\ &\quad \left. + (1-x^2)^{(m+1)/2} \frac{d^{m+1} P_l}{dx^{m+1}} \right] dx \end{aligned}$$

Usando a definição (15.69), a integral acima pode ser escrita como

$$\begin{aligned} I &= - \int_{-1}^{+1} P_l^{m-1} \left[-2mx(1-x^2)^{-1/2} P_l^m + P_l^{m+1} \right] dx \\ &= - \int_{-1}^{+1} \frac{P_l^{m-1}}{(1-x^2)^{1/2}} \left[(1-x^2)^{1/2} P_l^{m+1} - 2mx P_l^m \right] dx \end{aligned}$$

e, pela fórmula de recorrência (15.90),

$$\begin{aligned} I &= - \int_{-1}^{+1} (-1) \frac{P_l^{m-1}}{(1-x^2)^{1/2}} (l+m)(l-m+1)(1-x^2)^{1/2} P_l^{m-1} dx \\ &= (l+m)(l-m+1) \int_{-1}^{+1} [P_l^{m-1}(x)]^2 dx \end{aligned} \quad (15.97)$$

Iterando a equação (15.97) m vezes, pode-se escrever

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx &= (l+m)(l+m-1)(l-m+1)(l-m+2) \int_{-1}^{+1} [P_l^{m-2}(x)]^2 dx \\ &= (l+m)(l+m-1) \dots (l-m+k+1) \times \\ &\quad (l-m+1)(l-m+2) \dots (l-m+k) \int_{-1}^{+1} [P_l^{m-k}(x)]^2 dx \\ &= (l+m)(l+m-1)(l+m-2) \dots (l+1) \times \\ &\quad (l-m+1)(l-m+2) \dots l \int_{-1}^{+1} [P_l^0(x)]^2 dx \end{aligned}$$

Sabendo-se que

$$\int_{-1}^{+1} [P_l^0(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1}$$

encontra-se, finalmente, que

$$\int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}$$

Logo, a condição de ortonormalidade das funções associadas de Legendre é dada por

$$\boxed{\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \delta_{ll'}} \quad (15.98)$$

Como os coeficientes de normalização A_{lm} das funções harmônicas esféricas devem satisfazer

$$\frac{|A_{lm}|^2}{2\pi} \int_{-1}^{+1} P_l^m P_{l'}^{m'} dx \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{-i(m-m')\phi} d\phi}_{2\pi\delta_{mm'}} = 1$$

isso implica

$$A_{lm} = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}$$

Finalmente, as funções harmônicas esféricas normalizadas podem ser escritas como

$$\boxed{Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\theta) e^{im\phi}} \quad (15.99)$$

15.4.3 A parte radial

De acordo com a separação de variáveis,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

e os resultados da parte angular para os autovalores de L^2 , $\hbar^2 l(l+1)$, a parte radial da função de onda $R(r)$, segundo a equação 15.51, é solução de

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (15.100)$$

Tendo em conta que $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR)$, pode-se escrever

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0 \quad (15.101)$$

sendo $u(r) = rR(r)$.

Assim, a condição de normalização radial, segundo a equação (15.54), pode ser expressa como

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1 \quad (15.102)$$

De acordo com o modelo de Bohr, dois parâmetros característicos do átomo de hidrogênio são o raio de Bohr, $a_B = \hbar^2/(me^2) \simeq 0,519 \text{ \AA}$, e a energia de ionização, $E_R = e^2/(2a_B) \simeq 13,6 \text{ eV}$, também denominada *energia de Rydberg*.

Utilizando esses parâmetros, a equação de Schrödinger radial para o átomo de hidrogênio pode ser expressa nas chamadas unidades atômicas, para as quais as distâncias são dadas em unidades de raio de Bohr, e as energias em rydberg (Ry), como

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho) + \left\{ \varepsilon - \left[\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right] \right\} u(\rho) = 0 \quad (15.103)$$

na qual $\varepsilon = \frac{E}{E_R}$, $\rho = \frac{r}{a_B}$ e $u(\rho) = \frac{u(r)}{a_B}$.

Em termos da variável adimensional ρ , a condição de normalização radial é dada por

$$\int_0^\infty |u(\rho)|^2 d\rho = \frac{1}{a_B^3} \quad (15.104)$$

e, as condições de contorno para $u(\rho)$, por

$$\begin{cases} u(0) = 0 & R = \frac{u(\rho)}{\rho} \text{ deve ser finita na origem} \\ u(\rho \rightarrow \infty) \rightarrow 0 & \text{estados ligados} \end{cases}$$

A equação radial de Schrödinger é similar à equação de uma partícula em um poço de potencial efetivo $V_e(\rho)$ dado por

$$V_e(\rho) = \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \quad (15.105)$$

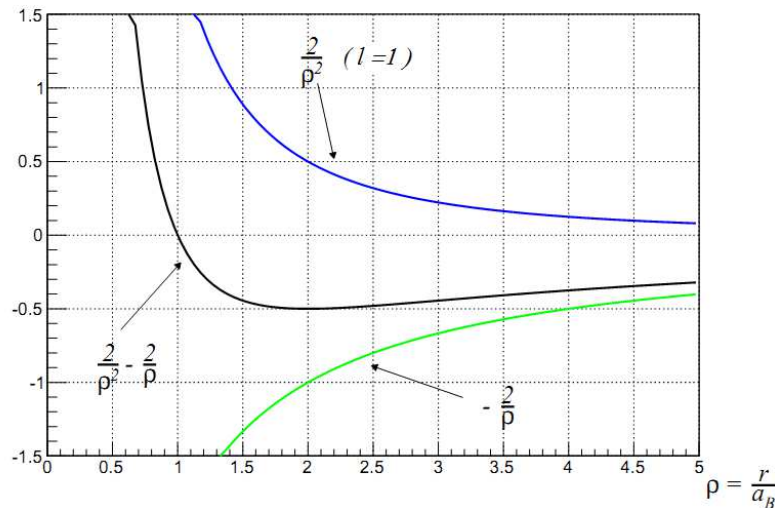


Figura 15.12 Potencial efetivo do elétron no átomo de hidrogênio

Graficamente (Figura 15.12), o perfil do potencial efetivo mostra que para valores positivos de energia não há estados ligados. Para valores negativos de energia, os estados ligados do elétron tem as características de um movimento unidimensional em uma região limitada, de acordo com a condição de contorno para $\rho = 0$.

Para $l \neq 0$, o potencial efetivo tem um mínimo para $\rho = l(l+1)$. Do ponto de vista da Mecânica Clássica, esse valor mínimo dado por $\varepsilon_{\min} = \frac{-1}{l(l+1)}$ seria a energia mínima dos estados ligados.

Aparentemente, para um elétron com momento angular nulo, não haveria estados ligados estáveis, pois o potencial perto da origem seria tão atrativo que forçaria o elétron a colidir com o próton e, portanto não haveria a formação de um estado ligado. No entanto, a equação radial de Schrödinger mostra que a energia média do elétron é composta de três parcelas; a energia cinética radial média, a energia cinética transversal média e a energia potencial média. Assim, mesmo que a energia cinética transversal média se anule, para $l = 0$, as energias médias cinética radial e potencial não serão necessariamente nulas.

De acordo com o princípio da incerteza, para um elétron localizado em uma região de raio r , bem próximo ao próton, a incerteza na componente radial do *momentum* é da ordem de $\hbar/r$. Desse modo, mesmo para $l = 0$, a energia cinética radial média é dada por $\hbar^2/(2mr^2)$, e a energia potencial por $-e^2/r$.

Assim, a energia média de um elétron no átomo de hidrogênio, com momento angular orbital nulo, em uma região de raio r , é dada, aproximadamente, por

$$E \simeq \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \quad (l = 0)$$

ou seja, o princípio da incerteza mostra que existe um menor valor possível para a energia, devido ao balanço entre as energias potencial e cinética radial, dado por

$$E_{\min}(l = 0) \simeq -\frac{e^2}{2a_B} = -E_R \simeq -13,6 \text{ eV} \quad \text{para} \quad r = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_B \simeq 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Esse é o limite inferior para as energias dos autoestados estacionários de energia para o elétron no átomo de hidrogênio.

15.4.3.1 Comportamento assintótico e espectro de energia do átomo de hidrogênio

Para $\rho \rightarrow \infty$ ($r \rightarrow \infty$), a forma assintótica de $u(\rho)$ obedece à equação

$$\frac{d^2 u_\infty}{d\rho^2} - \alpha^2 u_\infty = 0$$

sendo $\alpha^2 = -\varepsilon > 0$.

A solução que satisfaz a condição $u_\infty(\infty) \rightarrow 0$ é dada por

$$\boxed{u_\infty = e^{-\alpha\rho}} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (15.106)$$

Por outro lado, para $\rho \rightarrow 0$, $u(\rho)$ obedece a equação

$$\frac{d^2 u_0}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u_0 = 0 \quad (15.107)$$

Supondo que a solução seja da forma $u_0 = \rho^\beta$ e, portanto,

$$\begin{cases} \frac{du_0}{d\rho} = \beta\rho^{\beta-1} \\ \frac{d^2 u_0}{d\rho^2} = \beta(\beta-1)\rho^{\beta-2} \end{cases}$$

implica

$$\beta(\beta-1)\rho^{\beta-2} - l(l+1)\rho^{\beta-2} = 0 \quad \implies \quad \beta^2 - \beta - l(l+1) = 0$$

Assim,

$$\beta = \frac{1 \pm (2l+1)}{2} = \begin{cases} l+1 \\ \text{ou} \\ -l \end{cases}$$

e a solução compatível com $u_0(0) \rightarrow 0$ é dada por

$$\boxed{u_0 = \rho^{l+1}} \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (15.108)$$

As equações (15.106) e (15.108) sugerem que $u(\rho)$ tenha a forma

$$\boxed{u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\alpha\rho} v(\rho)} \quad (\alpha^2 = -\varepsilon) \quad (15.109)$$

Tem-se, então,

$$\begin{cases} \frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\alpha\rho} \left[(l+1)v(\rho) - \alpha\rho v(\rho) + \rho \frac{dv}{d\rho} \right] \\ \frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\alpha\rho} \left\{ \rho \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\alpha\rho) \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \right. \\ \left. + [l(l+1)\rho^{-1} + \alpha^2\rho - 2\alpha(l+1)] v(\rho) \right\} \end{cases}$$

Substituindo $u(\rho)$ e suas derivadas na equação (15.103) resulta

$$\boxed{\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} + 2 \left[\frac{(l+1)}{\rho} - \alpha \right] \frac{dv}{d\rho} + \frac{2}{\rho} [1 - \alpha(l+1)] v(\rho) = 0} \quad (15.110)$$

sendo $\alpha^2 = -\varepsilon$.

Expandindo $v(\rho)$ em série de potências,

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j \quad \implies \quad \rho^{-1}v = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^{j-1}$$

obtém-se

$$\begin{cases} \frac{dv(\rho)}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)b_{j+1}\rho^j = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} j b_j \rho^{j-1} \\ \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)b_j \rho^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1)b_{j+2}\rho^j \end{cases}$$

Substituindo $v(\rho)$ e suas derivadas na equação (15.110), resulta

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left\{ (j+2)(j+1)b_{j+2}\rho^j + [2(l+1)(j+1)b_{j+1} + 2(1 - \alpha(l+1) - \alpha j)b_j] \rho^{j-1} \right\} = 0$$

Explicitando o somatório,

$$\begin{aligned} & \left[2(l+1)b_1 + 2(1-\alpha(l+1))b_0 \right] \rho^{-1} + \left[2 + (2 \times 2)(l+1) \right] b_2 + 2 \left[1 - \alpha(l+1) - \alpha \right] b_1 + \\ & + \left\{ \left[(3 \times 2) + (2 \times 3)(l+1) \right] b_3 + 2 \left[1 - \alpha(l+1) - 2\alpha \right] b_2 \right\} \rho + \dots + \\ & + \left\{ \left[(\nu+1)\nu + 2(\nu+1)(l+1) \right] b_{\nu+1} + 2 \left[1 - \alpha(l+1) - \alpha\nu \right] b_\nu \right\} \rho^{\nu-1} + \dots = 0 \end{aligned}$$

e, igualando os termos independentes a zero, obtém-se para o termo genérico a fórmula de recorrência

$$\boxed{(\nu+1)(\nu+2l+2)b_{\nu+1} = 2[\alpha\nu + \alpha(l+1) - 1]b_\nu} \quad (15.111)$$

Para ν muito grande, a razão entre dois termos consecutivos da série é dada por

$$\lim_{\nu \gg 1} \frac{b_{\nu+1}}{b_\nu} \rho = \frac{2\alpha[\nu + (l+1) - 1/\alpha]}{(\nu+1)(\nu+2l+2)} \rho \rightarrow 2\frac{\alpha}{\nu} \rho$$

Portanto, a série será divergente para $\rho \rightarrow \infty$, a menos que exista um valor máximo para ν , $\nu_{\max} = k$, denominado número quântico radial, que trunque a série em um polinômio de grau k , tal que

$$k+l+1 - \frac{1}{\alpha} = 0 \quad k = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Como α ou, equivalentemente, a energia ($\varepsilon = -\alpha^2$) não depende de k e l separadamente, fazendo $k+l+1 = n$, os valores de α , ou de energia podem ser expressos como

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Desse modo, o espectro de energia do átomo de hidrogênio, segundo a equação de Schrödinger, é também determinado pela fórmula de Bohr (equação (12.5).

$$\boxed{E_n = -\frac{E_R}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_B} \right) = \frac{me^4}{2n^2\hbar^2}} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (15.112)$$

na qual n é chamado de número quântico principal.

As funções radiais dependem dos números quânticos n e l , e são denotadas por

$$v_{nl}(\rho) \implies \boxed{u_{nl}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\alpha_n \rho} v_{nl}(\rho)} \quad (\alpha_n = 1/n)$$

Uma vez que $n > l$, os valores possíveis para k , l e n são dados por

k	l	n
0	0	1
0	1	2
1	0	
0	2	3
1	1	
2	0	

tal que

$$v_{nl}(\rho) = \sum_{j=0}^k b_j \rho^j \quad (k, l \leq n-1) \quad (15.113)$$

Assim, os números quânticos principal (n), azimutal (l) e magnético (m), que caracterizam os autoestados de energia do elétron no átomo de hidrogênio satisfazem as condições

n	l	m
1	0	0
2	0	0
	1	± 1
3	0	0
	1	0
		± 1
	2	0
		± 1
		± 2

ou seja,

$$\begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 & (l \leq n-1) \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l & (|m| \leq l) \end{cases}$$

15.4.3.2 O estado fundamental e os primeiros estados excitados

As soluções radiais $u_{nl}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\alpha_n \rho} v_{nl}(\rho)$ podem ser construídas a partir da expressão $v_{nl}(\rho) = \sum_{\nu=0}^k b_{\nu} \rho^{\nu}$ (equação 15.113) e da fórmula de recorrência para os polinômios,

$$b_{\nu+1} = \frac{2\alpha_n [\nu + (l+1) - 1/\alpha]}{(\nu+1)(\nu+2l+2)} b_{\nu} \quad (15.114)$$

• A solução mais simples corresponde ao autoestado fundamental de energia, para o qual $n = 1$, $l = 0$, $k = 0$, $m = 0$ e $\alpha_1 = 1$, segundo a expressão para v_{nl} , é dada por

$$v_{10}(\rho) = b_0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} u_{10}(\rho) = b_0 \rho e^{-\rho} \\ u_{10}(r) = b_0 r e^{-r/a_B} \end{cases}$$

Impondo a condição de normalização,

$$b_0^2 \underbrace{\int_0^{\infty} r^2 e^{-2\alpha r} dr}_{1/(4\alpha^3)} = 1 \quad \Rightarrow \quad b_0 = \frac{2}{a_B^{3/2}} \quad (\alpha = 1/a_B)$$

implica

$$u_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_B}} \frac{r}{a_B} e^{-r/a_B}$$

Para $n = 2$ e $\alpha_2 = 1/2$, têm-se duas soluções radiais, correspondendo a $(l = 0, k = 1)$ e $(l = 1, k = 0)$.

- Para $(l = 0 \text{ e } k = 1)$, segundo a equação 15.113,

$$v_{20}(\rho) = b_0 + b_1\rho \quad \implies \quad u_{20}(\rho) = (b_0 + b_1\rho)\rho e^{-\alpha_2\rho}$$

De acordo com a fórmula de recorrência,

$$b_1 = 2\alpha_2 \left(1 - \frac{1}{\alpha_2}\right) b_0 = (\alpha_2 - 1)b_0 \quad \implies \quad b_1 = -\frac{1}{2a} b_0$$

Logo,

$$v_{20}(\rho) = b_0 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \quad \implies \quad \begin{cases} u_{20}(\rho) = b_0 \rho \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2} \\ u_{20}(r) = b_0 r \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-r/(2a_B)} \end{cases}$$

Impondo a condição de normalização,

$$b_0^2 \int_0^\infty r^2 \left(1 - \alpha \frac{r}{2}\right)^2 e^{-\alpha r} dr = b_0^2 \int_0^\infty \left(r^2 - \alpha r^3 + \frac{\alpha^2 r^4}{4}\right) e^{-\alpha r} dr = 1 \quad (\alpha = 1/a_B)$$

As três integrais já foram calculadas e, portanto,

$$b_0^2 \left(\frac{2}{\alpha^3} - \frac{\alpha 6}{\alpha^4} + \frac{\alpha^2 24}{4\alpha^5}\right) = 1 \quad \implies \quad b_0 = \left(\frac{1}{2a_B^3}\right)^{1/2}$$

Assim,

$$\boxed{u_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{1/2} \left(\frac{r}{a_B}\right) e^{-r/(2a_B)}}$$

- Para $(l = 1, k = 0)$, segundo a equação (15.113),

$$v_{21}(\rho) = b_0 \quad \implies \quad \begin{cases} u_{21}(\rho) = b_0 \rho^2 e^{-\alpha_2\rho} \\ u_{21}(r) = b_0 \frac{r^2}{a_B} e^{-r/(2a_B)} \end{cases}$$

De acordo com a condição de normalização,

$$\frac{b_0^2}{a_B^2} \underbrace{\int_0^\infty r^4 e^{-\alpha r} dr}_{24a_B^5} = 1 \quad \implies \quad b_0 = \frac{1}{\sqrt{24}} \frac{1}{a_B^{3/2}}$$

obtém-se,

$$\boxed{u_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}a_B} \left(\frac{r}{a_B}\right)^2 e^{-r/(2a_B)}}$$

De modo análogo, as demais funções radiais podem ser obtidas.

De acordo com a definição das autofunções radiais,

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} \quad (15.115)$$

os primeiros estados estacionários, ou autoestados de energia do átomo de hidrogênio (não normalizados), e os correspondentes níveis de energia, são dados explicitamente por

n	l	m	$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{nl}(r)}{r} P_l^m(\theta) e^{im\varphi}$	$E_n = -\frac{E_R}{n^2} \quad (E_R \simeq 13,6 \text{ eV})$
1	0	0	e^{-r/a_B}	$-E_R$ (estado fundamental)
2	0	0	$\left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B}$	$-\frac{E_R}{4}$ (4 autoestados)
		1	$r e^{-r/2a_B} \cos \theta$	
		± 1	$r e^{-r/2a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
3	0	0	$\left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_B} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_B}\right)^2\right] e^{-r/3a_B}$	$-\frac{E_R}{9}$ (9 autoestados)
		1	$\left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B}\right) r e^{-r/3a_B} \cos \theta$	
		± 1	$\left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B}\right) r e^{-r/3a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
	2	0	$r^2 e^{-r/3a_B} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
		± 1	$r^2 e^{-r/3a_B} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$	
		± 2	$r^2 e^{-r/3a_B} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$	

15.4.3.3 As distribuições de probabilidade de presença radiais do elétron no átomo de hidrogênio

De acordo com a condição de normalização radial, equação (15.54),

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1$$

$|u(r)|^2$ representa a distribuição de probabilidade de presença do elétron em função da distância r ao próton. Assim, o valor médio e a incerteza associada a qualquer grandeza que dependa apenas da componente radial do elétron podem ser calculados a partir das distribuições $|u(r)_{nl}|^2$.

Essa é a grande vantagem de se utilizar a equação radial de Schrödinger para $u(r)$ ou $u(\rho)$.

A Figura 15.13 mostra as distribuições de probabilidade radiais associadas aos autoestados de energia do elétron no hidrogênio,

$$\begin{cases} |u(r)_{10}|^2 \propto r^2 e^{-2r/a_B} \implies |u(r)_{10}|_{\max}^2 \text{ para } r = a_B \\ |u(r)_{20}|^2 \propto r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-r/a_B} \implies |u(r)_{20}|_{\max}^2 \text{ para } r = (3 + \sqrt{5})a_B \\ |u(r)_{21}|^2 \propto r^4 e^{-2r/a_B} \implies |u(r)_{21}|_{\max}^2 \text{ para } r = 4a_B \end{cases}$$

caracterizados pelos número quânticos $(n = 1, l = 0)$, $(2, 0)$ e $(2, 1)$.

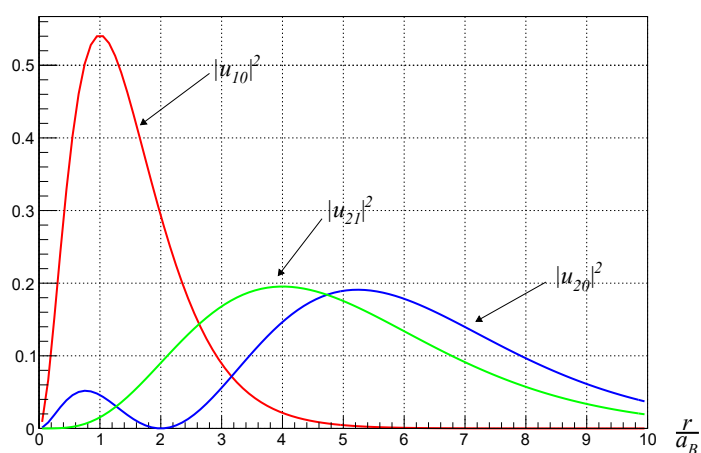


Figura 15.13 Distribuições de probabilidade radiais para os autoestados de energia $(1, 0)$, $(2, 0)$ e $(2, 1)$.

Outras distribuições de probabilidade, correspondentes aos autoestados caracterizados pelos número quânticos $(3, 0, 0)$, $(3, 1, 0)$ e $(3, 2, 0)$ são mostradas na Figura 15.14.

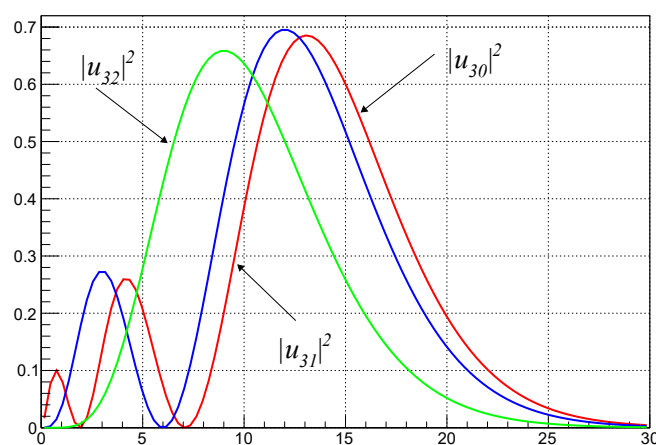


Figura 15.14 Distribuições de probabilidade radiais para os autoestados de energia $(3, 0)$, $(3, 1)$ e $(3, 2)$.

As Figuras 15.13 e 15.14 indicam que os valores que determinam os máximos das distribuições de

probabilidades crescem com o número quântico principal (n), e apresentam também dependência com o número quântico azimutal (l).

Segundo o modelo de Bohr, os raios das órbitas permitidas (estacionárias) crescem com n^2 e, de acordo com a Mecânica Quântica, esse é também o comportamento previsto para as distribuições radiais associadas a autoestados de energia caracterizados por números quânticos do tipo $(n, l = n - 1)$,

$$u_{n,n-1} \sim r^n e^{-r/(na_B)} \implies |u_{n,n-1}|^2 \sim r^{2n} e^{-2r/(na_B)}$$

as quais têm máximo para $r = n^2 a_B$.

Em geral, o valor médio na Mecânica Quântica, além de crescer com n^2 , apresenta também dependência com o número quântico azimutal (l).

Somente para grandezas que não possuem dependência angular azimutal (θ), ou autoestados de energia para os quais $l = 0$, a distribuição de probabilidade de presença do elétron apresenta simetria radial. Para grandezas que dependem de θ , os valores médios e as incertezas associadas, segundo a equação 15.54, são calculadas a partir da distribuição de probabilidade definida por

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 = |u_{nl}(r)|^2 |P_l^m(\cos \theta)|^2 \quad (15.116)$$

Nesse sentido, $|P_l^m(\cos \theta)|^2$ é um fator de modulação para a distribuição de probabilidade de presença do elétron em qualquer região do átomo de hidrogênio.

Assim, os diagramas polares para os polinômios e funções associadas de Legendre apenas indicam as direções para as quais a probabilidade de presença do elétron é máxima, para uma dada distância do elétron ao próton. A dependência radial e angular da distribuição de probabilidade de presença do elétron no hidrogênio, dada por $|u_{nl}(r)|^2 |P_l^m(\cos \theta)|^2$, pode ser visualizado nos diagramas mostrados na Figura 15.15.⁶

Como a dependência do ângulo polar φ das funções harmônicas esféricas $Y_l^m(\theta, \varphi)$ é do tipo $e^{im\varphi}$, a densidade de probabilidade de presença do elétron no átomo de hidrogênio tem simetria polar, ou seja, é invariante para rotações em torno do eixo z . Desse modo, as distribuições da Figura 15.15 representam a probabilidade de presença do elétron em qualquer plano vertical ao plano xy , que passa pelo eixo z .

Distribuições tridimensionais podem ser geradas pela rotação dos diagramas em torno do eixo z

15.4.3.4 Notação espectroscópica

Historicamente, a classificação das linhas observadas nos espectros de alguns átomos alcalinos (lítio, sódio e potássio), ou hidrogenóides, era denotada por letras do alfabeto, de acordo com as intensidades das linhas como: *sharp* (s), *principal* (p), *diffuse* (d), *fundamental* (f), (g), (h), ...

As letras dessa classificação empírica correspondem aos valores do número quântico azimutal (l), associados aos autoestados do quadrado do momento angular (L^2) da seguinte maneira

1	0	1	2	3	4	5	...
	s	p	d	f	g	h	...

Esses valores definem as chamadas sub-camadas eletrônicas do átomo.

As chamadas camadas ou orbitais atômicos $K, L, M, N, \dots$, correspondem aos números quânticos principais (n), os quais caracterizam os níveis de energia do átomo, ou seja,

⁶ Esses diagramas foram gerados por métodos de Monte Carlo de rejeição.

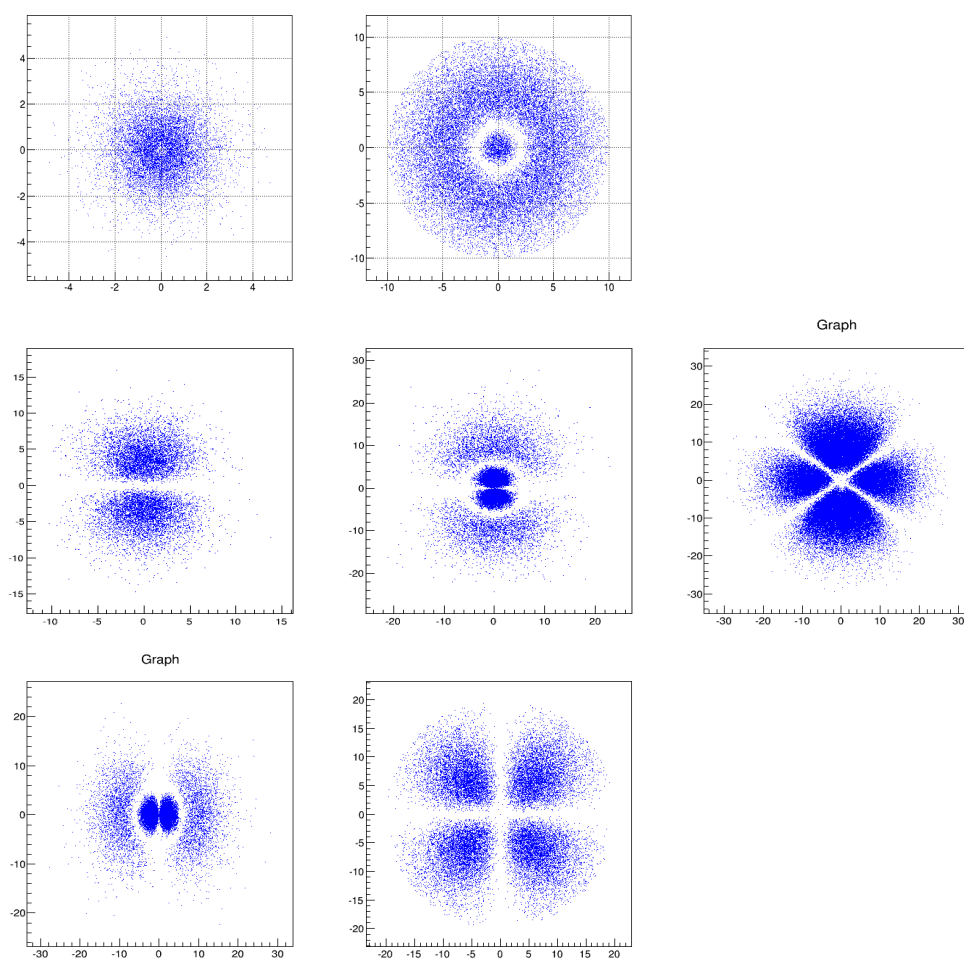


Figura 15.15 Diagrama polares das distribuições de probabilidade de presença do elétron no átomo de hidrogênio.

n	1	2	3	4	...
	K	L	M	N	...

Desse modo, o estado do elétron associado à camada K e sub-camada s , ou seja, ao par $(n = 1, l = 0)$, é denotado como $1s$ e, o estado para o qual $(n = 3, l = 2)$, por $3d$.⁷

Na espectroscopia, usualmente, os níveis de energia degenerados e os correspondentes autoestados são representados em diagramas do tipo mostrado na Figura 15.16.

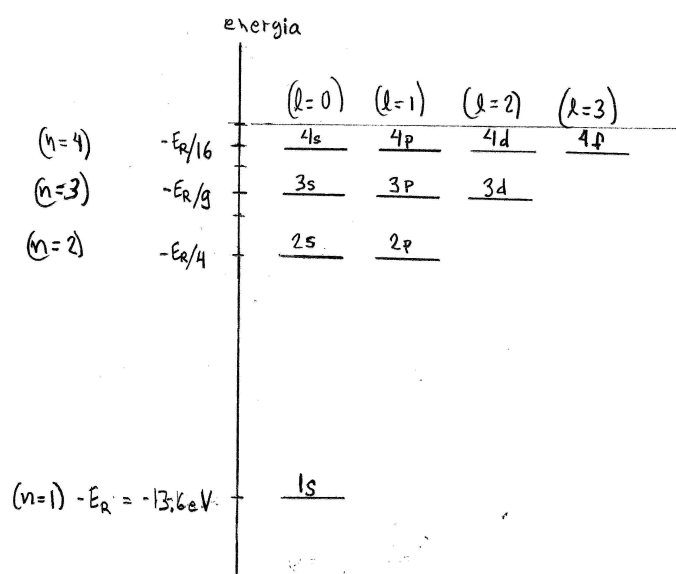


Figura 15.16 Diagrama dos níveis de energia degenerados e os correspondentes autoestados, para um átomo hidrogenóide

15.4.3.5 As funções radiais e os polinômios e funções associadas de Laguerre

De modo análogo ao procedimento usado para os polinômios de Legendre, pode-se determinar de maneira geral e sistemática as funções radiais para o átomo de hidrogênio, associando-as aos chamados polinômios de Laguerre, a partir das respectivas função geratriz, fórmulas de Rodrigues e relações de recorrência que envolvem os polinômios e derivadas de ordem distintas, estabelecendo relações gerais, como a ortogonalidade, para qualquer que seja a ordem dos polinômios.

As funções associadas de Laguerre, $\mathcal{L}_n^k(x)$, satisfazem a equação de Laguerre

$$x y'' + (k + 1 - x) y' + n y = 0 \quad (15.117)$$

Sua solução pode ser expressa em termos dos polinômios ordinários de Laguerre, $\mathcal{L}_n(x)$, que satisfazem a equação (15.117) para $k = 0$. Sendo assim, os polinômios $\mathcal{L}_{n+k}(x)$ satisfazem a equação

$$x y'' + (1 - x) y' + (n + k) y = 0 \quad (15.118)$$

⁷ Ao se considerar a chamada interação *spin-órbita*, o autovalor (j) associado ao momento angular total é indicado como um sub-índice, tal que o estado para o qual $(n = 3, l = 1, j = 3/2)$ é indicado como $3p_{3/2}$.

Diferenciando k vezes a equação (15.118), obtém-se

$$x y^{(k+2)} + (k+1-x) y^{(k+1)} + n y^{(k)} = 0 \quad (15.119)$$

Comparando as equações (15.119) e (15.117), conclui-se que, se $\mathcal{L}_{n+k}$ é um polinômio que é solução da equação (15.118), então sua derivada de ordem k é um polinômio que é solução da equação de Laguerre, equação (15.117), dado por

$$\mathcal{L}_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} \mathcal{L}_{n+k}(x) \quad (15.120)$$

No caso específico do átomo de hidrogênio, as funções radiais são dadas pelas equações (15.109) e (15.115)

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\alpha r} v_{nl}(r) \quad (15.121)$$

na qual

$$v_{nl}(r) = \sum_{\nu=0}^k b_{\nu} r^{\nu}$$

$$n = k + l + 1 = \frac{1}{\alpha a}$$

com a fórmula de recorrência

$$(\nu+1)(\nu+2l+2) b_{\nu+1} = 2\alpha \left(\nu + l + 1 - \frac{1}{\alpha a} \right) b_{\nu}$$

sendo

$$\alpha = \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar} \quad \text{e} \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Os polinômios $v_{nl}(r)$ satisfazem a equação

$$\frac{d^2 v_{nl}}{dr^2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \alpha \right) \frac{dv_{nl}}{dr} + 2(n-l-1)\alpha \frac{v_{nl}}{r} = 0 \quad (15.122)$$

Esses são os polinômios associados de Laguerre, de grau $(n-l-1)$.

Fazendo-se a mudança de variáveis $\xi = 2\alpha r = \frac{2r}{na}$, segue-se que

$$v_{nl}(\xi) = (2\alpha)^{(2l+3)/2} \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\xi)$$

e a equação (15.111) passa a ser escrita como

$$(2\alpha)^{(2l+3)/2} \frac{d^2 \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}}{d\xi^2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \alpha \right) (2\alpha)^{(2l+3)/2} \frac{d\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}}{d\xi} +$$

$$+ 2(n-l-1) \frac{\alpha}{r} (2\alpha)^{(2l+3)/2} \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1} = 0 \quad (15.123)$$

ou

$$\frac{d^2 \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}}{d\xi^2} + \left(\frac{2(l+1)}{\xi} - 1 \right) \frac{d\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}}{d\xi} + \frac{1}{\xi} (n-l-1) \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1} = 0 \quad (15.124)$$

Em outras palavras, a solução radial da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio depende do polinômio generalizado de Laguerre de grau $(n-l-1)$ e ordem $(2l+1)$ e pode ser escrita como

$$R(r) = R_{nl}(\xi) = (2\alpha)^{3/2} A_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\xi) \quad (15.125)$$

sendo A_{nl} uma constante de normalização.

15.4.3.6 Fórmulas de recorrência, de Rodrigues e função geratriz dos polinômios de Laguerre

A fórmula de Rodrigues dos polinômios associados de Laguerre pode ser obtida da seguinte maneira. Em termos de uma nova variável z , a solução da equação (15.117) pode ser escrita na forma

$$y = e^x x^{-k} z$$

Neste caso, encontra-se

$$x z'' + (x - k + 1) z' + (n + 1) z = 0$$

Fazendo agora

$$z = \frac{d^n w}{dx^n}$$

a equação anterior passa a ser escrita como

$$x w^{(n+2)} + (x - k + 1) w^{(n+1)} + (n + 1) w^{(n)} = 0$$

que é equivalente a

$$\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} [x w' + (x - n - k) w] = 0$$

Como a equação entre colchetes tem uma solução do tipo $w = A e^{-x} x^{n+k}$, segue-se que

$$y = A e^x x^{-k} \frac{d^n}{dx^n} [e^{-x} x^{n+k}]$$

Escolhendo-se convenientemente $A = (-1)^k (n + k)!/n!$, a solução y torna-se idêntica ao polinômio associado de Laguerre, $\mathcal{L}_n^k$, donde

$$\mathcal{L}_n^k(x) = (-1)^k \frac{(n + k)!}{n!} e^x x^{-k} \frac{d^n}{dx^n} [e^{-x} x^{n+k}] \quad (15.126)$$

que é a fórmula de Rodrigues.

No caso particular em que $k = 0$, obtém-se a fórmula de Rodrigues para os polinômios ordinários de Laguerre⁸

$$\mathcal{L}_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} [e^{-x} x^n]$$

Pode-se ainda escrever

$$\mathcal{L}_n(x) = n! \sum_{r=0}^n \binom{n}{r} \frac{(-x)^r}{r!}$$

em que

$$\binom{n}{r} = C(n, r) = \frac{n!}{(n - r)! r!}$$

são os coeficientes binomiais.

Algumas fórmulas de recorrência úteis são:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}'_n &= n (\mathcal{L}'_{n-1} - \mathcal{L}_{n-1}) \\ x \mathcal{L}'_n &= n \mathcal{L}_n - n \mathcal{L}_{n-1} \\ \mathcal{L}_{n+1} &= (2n + 1 - x) \mathcal{L}_n - n \mathcal{L}_{n-1} \end{aligned}$$

⁸ Alguns autores incorporam nesta equação um fator $1/n!$, o que implicará diferenças nas fórmulas de recorrência para os polinômios de Laguerre.

A função geratriz dos polinômios de Laguerre é

$$\Phi(x, h) = \frac{\exp[-xh/(1-h)]}{(1-h)} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{L}_n(x) h^n$$

Para os polinômios associados de Laguerre, vale a relação de recorrência

$$(n+1)\mathcal{L}_{n+1}^\alpha = (2n+\alpha+1-x)\mathcal{L}_n^\alpha - (n+\alpha)\mathcal{L}_{n-1}^\alpha$$

15.4.3.7 Ortogonalidade dos polinômios de Laguerre e das funções radiais

Os polinômios generalizados de Laguerre também satisfazem a uma condição de ortogonalidade, que pode ser demonstrada a partir da integral

$$\int_0^\infty e^{-x} x^k \mathcal{L}_n^k(x) \mathcal{L}_m^k(x) dx \quad (15.127)$$

Sem perda de generalidade, pode-se supor que $n \geq m$ e substituir $\mathcal{L}_n^k(x)$ pela fórmula de Rodrigues, equação (15.126), obtendo-se

$$(-1)^k \frac{(n+k)!}{n!} \int_0^\infty \frac{d^n}{dx^n} [e^{-x} x^{n+k}] \mathcal{L}_m^k(x) dx$$

Realizando n integrações por partes, levando em conta que aparecerá sempre um termo já integrado que depende do fator $x e^{-x}$, que se anula nos limites de integração, chega-se a

$$(-1)^{n+k} \frac{(n+k)!}{n!} \int_0^\infty e^{-x} x^{n+k} \frac{d^n}{dx^n} \mathcal{L}_m^k(x) dx$$

Nos casos em que $n > m$, a derivada dentro do integrando é sempre nula; para $n = m$,

$$\frac{d^n}{dx^n} \mathcal{L}_m^k(x) = (-1)^{n+k} (n+k)!$$

Logo,

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{n+k} dx = (n+k)!$$

donde, finalmente,

$$\int_0^\infty e^{-x} x^k \mathcal{L}_n^k(x) \mathcal{L}_m^k(x) dx = \frac{[(n+k)!]^3}{n!} \delta_{mn} \quad (15.128)$$

Na prática, integrais semelhantes a esta podem aparecer nos cálculos envolvendo a função de onda radial do átomo de hidrogênio. Algumas delas são dadas a seguir:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-x} x^{k+1} (\mathcal{L}_n^k)^2 dx &= \frac{(2n+k+1) [(n+k)!]^3}{n!} \\ \int_0^\infty e^{-x} x^{k-1} (\mathcal{L}_n^k)^2 dx &= \frac{[(n+k)!]^3}{n! k} \\ \int_0^\infty e^{-x} x^{k-2} (\mathcal{L}_n^k)^2 dx &= \frac{(2n+k+1) [(n+k)!]^3}{n! k (k^2-1)} \\ \int_0^\infty e^{-x} x^{k+1} \mathcal{L}_n^k \mathcal{L}_{n+1}^{k-2} dx &= -\frac{3(2n+k+1) [(n+k)!]^3}{n! (n+k)!} \end{aligned} \quad (15.129)$$

A constante de normalização é determinada pela condição de normalização

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

que, de acordo com (15.109), se escreve

$$\int_0^\infty r^{2l} e^{-2\alpha r} |v_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Como $|v_{nl}|^2 = (2\alpha)^{2l+3} [\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\xi)]^2$, fazendo-se $\xi = 2\alpha r$, pode-se escrever a condição de normalização como

$$\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+2} [\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\xi)]^2 d\xi = 1$$

e usando-se a primeira fórmula da equação (15.129), pode-se mostrar, finalmente, que

$$A_{nl} = \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \quad (15.130)$$

15.4.4 Regras de seleção

Como as dimensões atômicas são muito menores que os comprimentos de onda da luz, pode-se considerar, em primeira aproximação, que a emissão e a absorção da radiação por um átomo é determinada pelo momento dipolar elétrico, o qual é proporcional à coordenada de posição ($\vec{r}$) do elétron. Assim, o valor médio

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} \psi_{n'l'm'}^*(x, y, z) \psi_{nlm}(x, y, z) dx dy dz$$

determina as regras de seleção para as transições permitidas.

Uma vez que

$$N \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \vec{r} R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^2 P_{l'}^{m'}(\theta) P_l^m(\theta) \sin \theta e^{-im'\phi} e^{im\phi} dr d\theta d\phi$$

e que

$$\vec{r} = \hat{i}x + \hat{j}y + \hat{k}z = \hat{i}r \sin \theta \cos \phi + \hat{j}r \sin \theta \sin \phi + \hat{k}r \cos \theta$$

podem-se calcular as regras de seleção separadamente para transições que envolvem os números quânticos m e l .

Para o número quântico magnético, obtém-se

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle z \rangle \propto \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{im\phi} d\phi \propto \delta_{m'm} \\ \langle x \rangle \propto \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{im\phi} \underbrace{\cos \phi}_{\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}} d\phi \propto \delta_{m', m \mp 1} \\ \langle y \rangle \propto \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{im\phi} \sin \phi d\phi \propto \delta_{m', m \mp 1} \end{array} \right. \implies \boxed{\Delta m = 0, \pm 1}$$

As regras de seleção para os números quânticos l são estabelecidas de modo não tão direto. Entretanto, utilizando-se a notação

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_{l'}^{m'}(\theta) \mathcal{A} P_l^m(\theta) \sin \theta d\theta d\phi = \langle l', m' | \mathcal{A} | l, m \rangle$$

para o valor médio de um operador $\mathcal{A}$, pode-se escrever

$$\begin{cases} \langle l', m' | L^2 | l, m \rangle = \underbrace{\hbar^2 l(l+1)}_{\lambda_l} \langle l', m' | l, m \rangle \\ \langle l', m' | L_z | l, m \rangle = \hbar m \langle l', m' | l, m \rangle \end{cases}$$

A partir da regra de comutação

$$[L^2, [L^2, z]] = 2\hbar^2(zL^2 + L^2z)$$

obtem-se

$$\langle l', m' | [L^2, [L^2, z]] | l, m \rangle$$

Explicitando-se o comutador do lado esquerdo, e usando a identidade $\langle l', m' | L^2 | l, m \rangle = \lambda_l \langle l', m' | l, m \rangle$ no lado direito, tem-se também

$$\langle l', m' | L^2 [L^2, z] - [L^2, z] L^2 | l, m \rangle = 2\hbar^2(\lambda_l + \lambda_{l'}) \langle l', m' | z | l, m \rangle$$

ou ainda

$$(\lambda_{l'} - \lambda_l) \langle l' m' | [L^2, z] | l, m \rangle = (\lambda_{l'} - \lambda_l)^2 \langle l', m' | z | l, m \rangle$$

Assim, igualando-se os lados direitos das duas últimas equações, encontra-se

$$2\hbar^2(\lambda_{l'} + \lambda_l) = (\lambda_{l'} - \lambda_l)^2$$

Substituindo-se os valores de λ_l e $\lambda_{l'}$ obtém-se (Exercício 15.7.18)

$$[(l' + l + 1)^2 + (l' - l)^2 - 1] = [(l' + l + 1)(l' - l)]^2$$

o que implica

$$[(l' + l + 1)^2 - 1] [(l' - l)^2 - 1] = 0$$

ou seja,

$$l' = l \pm 1 \quad \implies \quad \boxed{\Delta l = \pm 1}$$

Apesar do sucesso na determinação do espectro do hidrogênio e na predição das linhas espectrais com base nas regras de seleção, a teoria de Schrödinger não explicava a estrutura fina do espectro. Por exemplo, enquanto a previsão é a de uma única linha, de comprimento de onda da ordem de 6563 Å, correspondente à transição entre os níveis 3s e 2p, na realidade, ocorrem duas linhas separadas de 1,4 Å.

Por outro lado, quando um átomo encontra-se sob ação de um campo magnético, de acordo com a regra de seleção

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

espera-se um efeito Zeeman normal, com a divisão de uma linha espectral em três componentes, conforme previsto também pelo Eletromagnetismo Clássico. No entanto, a observação mais frequente é o aparecimento de quatro, seis ou mais componentes, correspondendo ao chamado efeito Zeeman anômalo.⁹

Com base nas tentativas de Sommerfeld, Landé, Pauli, Ralph Krönig e Thomas, os holandeses George E. Uhlenbeck e Samuel Goudsmit, em 1925, sugeriram um novo grau de liberdade para o elétron, um momento angular intrínseco, o *spin*, independente do momento angular orbital e, na verdade, de qualquer interação (Seção 16.6).

⁹ Apesar do nome, o efeito anômalo é o mais frequente.

Apesar de as autofunções do momento orbital ($\vec{L}$), $Y_l^m(\theta, \phi)$, dependerem das coordenadas angulares θ e ϕ , as ações dos operadores L^2 e L_z podem ser representadas por

$$\begin{cases} L^2|l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1)|l, m_l\rangle & l = 0, 1, 2, \dots \\ L_z|l, m_l\rangle = \hbar m_l|l, m_l\rangle & m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \end{cases}$$

na qual os inteiros l e m_l são os números quânticos orbital e magnético.

O espectro de autovalores associados ao *spin* do elétron é formado de valores semi-inteiros, e a ação dos operadores correspondentes S^2 e S_z são denotadas como

$$\begin{cases} S^2|s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m_s\rangle & s = 1/2 \\ S_z|s, m_s\rangle = \hbar m_s|s, m_s\rangle & m_s = -1/2, 1/2 \end{cases} \quad (15.131)$$

em que os semi-inteiros s e m_s são denominados números quânticos de *spin*.

Os autoestados associados ao *spin*, entretanto, não dependem de coordenadas espaciais.

A partir do conceito de *spin*, foram explicados não só a chamada estrutura fina do espectro de emissão ou absorção dos átomos, como um grande número de outros efeitos que ocorrem nos fenômenos microscópicos.

Sob a ação de um campo magnético na direção z , um feixe de átomos excitados, com momento angular orbital l , se desdobraria em $2l + 1$ feixes, que seriam detectados como traços paralelos em um anteparo. No entanto, os experimentos realizados pelos alemães Otto Stern e Walther Gerlach em 1922 mostraram que, para átomos no estado fundamental ($l = 0$), sempre eram observados apenas dois traços (Seção 16.6), correspondentes a dois valores de momento dipolar magnético, $-\mu_B$ e μ_B .

Segundo Goudsmit e Uhlenbeck, uma explicação para os resultados dos experimentos de Stern e Gerlach, compatível com apenas dois autovalores para a projeção do momento dipolar magnético na direção z , seria possível se fosse atribuído ao elétron um momento angular intrínseco ($\vec{S}$), cujos autovalores para S^2 e S_z fossem dados pela equação (15.131).

Nesse caso, o momento dipolar (μ_s) seria dado por

$$\vec{\mu}_s = -g_s \gamma_l \vec{S} = -\gamma_s \vec{S} \quad (15.132)$$

sendo $g_s = 2$ e $\gamma_s = e/m$.

A principal aplicação do conceito de *spin*, no entanto, veio com o *princípio de exclusão de Pauli*.

O estado normal do átomo de hidrogênio é o estado fundamental, no qual o elétron encontra-se em seu nível mais baixo de energia. Qual seria o estado fundamental de um átomo multieletrônico? Estariam todos os elétrons com a mesma energia?

Apesar da relutância inicial de aceitar o conceito de *spin*, o próprio Pauli, em 1925, propõe que a estrutura eletrônica dos átomos seria explicada adotando-se o chamado princípio de exclusão, o qual estabelece que os números quânticos, incluindo os de *spin*, que caracterizam dois elétrons não podem ser todos simultaneamente iguais.

Em 1927, Pauli apresentou uma equação capaz de descrever fenomenologicamente a dinâmica da interação entre uma partícula com *spin* e um campo magnético. A equação de Pauli corresponde ao limite não relativístico (Seção 16.5) da equação relativística de onda para o elétron (Seção 16.2), estabelecida por Dirac em 1928.