

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CLAUDIO HENRIQUE DIAS

**DESMISTIFICANDO OS NÚMEROS QUÂNTICOS: ESTRUTURA
MATEMÁTICA DOS MODELOS FÍSICOS DO ÁTOMO DE
HIDROGÊNIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2018**

CLAUDIO HENRIQUE DIAS

**DESMISTIFICANDO OS NÚMEROS QUÂNTICOS: ESTRUTURA
MATEMÁTICA DOS MODELOS FÍSICOS DO ÁTOMO DE
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Angel Akio Tateishi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

PATO BRANCO
2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **DESMISTIFICANDO OS NÚMEROS QUÂNTICOS: ESTRUTURA MATEMÁTICA DOS MODELOS FÍSICOS DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 11.2.2018** de **2018**.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dr. Angel Akio Tateishi

Orientador

Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon

Membro da Banca

Prof.^a Dr.^a Mariana de Souza Sikora

Membro da Banca

à crescente entropia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a terra que sustentou meus passos até hoje, que os sustentará por mais algum tempo e que depois será meu cobertor para que eu possa descansar e sonhar com meus feitos.

aos meus pais, *Claudemiro P Dias* e *Marilei M Dias*, assim como aos que os precederam, pois me fizeram ser vivo e pensante. Por todo apoio incondicional, por ouvirem cada reclamação, por sempre me darem mais amor do que posso medir e, principalmente, por sempre servirem de farol diante do imenso oceano que é a vida;

a minha querida irmã, *Julia Dias*, por ser uma fagulha de imaginação e alegria em dias nebulosos;

ao meu amado *Rone Macedo*, por ser um apoio em dias difíceis, a cor na minha tela pato-branquense;

aos professores que me ensinaram a aprender. Cada um com sua contribuição única que ultrapassa ensinar leis ou equações;

aos amigos, colegas e pessoas aleatórias com quem tive contato nesse período, pois mesmo sem perceber estavam ajudando a encaixar as peças de lego da minha formação;

ao meu orientador Dr. *Angel Akio Tateishi*, pela sua paciência, atenção, sutileza e inúmeras outras qualidades que já havia percebido durante minha formação e que continuaram durante o desenvolvimento desse trabalho.

Por fim, agradeço aos sonhos que desde criança foram plantados e cultivados com amor por todos aqueles que estavam próximos e que continuarão para todo o sempre em meu coração...

... muito obrigado.

Ex Nihilo Nihil Fit
(*PARMÊNIDES, V a.C.*).

RESUMO

DIAS, Claudio Henrique. DESMISTIFICANDO OS NÚMEROS QUÂNTICOS: ESTRUTURA MATEMÁTICA DOS MODELOS FÍSICOS DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO. 2018. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

A mecânica quântica surge em meados do século XX como uma ferramenta revolucionária para o desenvolvimento da ciência moderna. Estruturada sob a quantização do comportamento da matéria, a mecânica quântica define números quânticos capazes de descrever essas características e, conjuntamente, todo um comportamento consequente. A abordagem dos números quânticos durante a formação acadêmica muitas vezes acaba sendo superficial e insuficiente para o entendimento de como os números quânticos são necessários e como surgem, gerando-se muitas vezes a ideia de que “emergem do nada”. Este trabalho se propôs a desmistificar esses conceitos, apresentando como se deu o progressivo entendimento sobre a estrutura da matéria e demonstrando como os números quânticos emergem espontaneamente da estrutura matemática dos modelos físicos que cercam o átomo de hidrogênio.

Palavras-chave: Átomo de Hidrogênio. Números Quânticos. Mecânica Quântica. Equação de Schrödinger. Equação de Dirac.

ABSTRACT

DIAS, Claudio Henrique. DEMISTIFYING QUANTUM NUMBERS: MATHEMATICAL STRUCTURE OF HYDROGEN ATOM PHYSICAL MODELS. 2018. 75 f. Graduation Final Work - Bachelor's Degree in Chemistry, Federal University of Technology – Paraná. Pato Branco, 2018.

Quantum mechanics emerged in the mid-twentieth century as a revolutionary tool for the development of modern science. Structured under the quantization of the behavior of matter, quantum mechanics defines quantum numbers capable of describing these characteristics and, also, all consequent behavior. The approach of quantum numbers during academic training often turns out to be superficial and insufficient for understanding how quantum numbers are needed and how they emerge, often generating the idea that they "emerge from nowhere." This work proposes to demystify these concepts, presenting the progressive understanding about the structure of matter and demonstrating how the quantum numbers emerge spontaneously from the mathematical structure of the physical models that surround the hydrogen atom.

Keywords: Hydrogen atom. Quantum Numbers. Quantum Mechanics. Schrödinger Equation. Dirac Equation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corda fixa em seu estado de equilíbrio. A função $u(x,t)$ descreve o deslocamento vertical para cada pedaço em uma posição- x da corda para cada tempo- t	5
Figura 2 – Modos naturais de vibração de uma corda fixa.	10
Figura 3 – Sistema de coordenadas cartesianas: espaço vetorial definido pelos versores \hat{i} , \hat{j} e \hat{k}	11
Figura 4 – Alguns modos de vibração possíveis para uma membrana bi-dimensional.	14
Figura 5 – Curvas de emissão de radiação eletromagnética para um corpo negro em diferentes temperaturas.	16
Figura 6 – Modos de oscilação possíveis para um elétron ligado. Respectivamente $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$ e $n = 6$	23
Figura 7 – Oscilação discreta (esquerda) e não discreta (direita). Diante de oscilações não discretizadas se promove uma série de interações destrutivas que levam a aniquilação desse estado.	23
Figura 8 – Ângulos azimutal (θ) e polar (ϕ) em coordenadas esféricas.	32
Figura 9 – Diagrama de Feynman para a interação de um elétron e um pósitron em função do vetor corrente.	58
Figura 10 – Densidade de probabilidade para diferentes estados de um átomo de H.	65
Figura 11 – Representação da dependência direcional das densidades de probabilidade.	66
Figura 12 – Diagrama energético apresentado no livro: Química Volume 1 - Química Geral.	74

LISTA DE SÍMBOLOS

H	Hidrogênio
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Dirac
R_H	Constante de Rydberg
a_0	Raio de Bohr
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
$\tilde{\nu}$	Número de onda
c	Velocidade da luz
Z	Número atômico
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
e	Carga do elétron
ψ, Ψ	Função de onda
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
∇^2	Operador Laplaciano

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1 FENÔMENOS ONDULATÓRIOS e PROBLEMAS DE VALOR DE CONTORNO	5
3.2 GRAUS DE LIBERDADE	12
3.3 O NASCIMENTO DA TEORIA QUÂNTICA	15
3.3.1 RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO	15
3.3.2 O EFEITO FOTOELÉTRICO	16
3.3.3 OS ESPECTROS ATÔMICOS	17
3.3.4 O TRABALHO DE BOHR	20
3.4 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	21
3.5 O FORMALISMO DA TEORIA QUÂNTICA	24
4 – METODOLOGIA	29
4.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	29
4.2 EQUAÇÃO DE DIRAC	29
5 – DESENVOLVIMENTO	30
5.1 O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	30
5.1.1 CORREÇÃO PARA A MASSA NUCLEAR FINITA	31
5.1.2 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER EM 3 DIMENSÕES	31
5.1.3 A EQUAÇÃO ANGULAR	34
5.1.4 A EQUAÇÃO RADIAL	39
5.2 O MODELO DE DIRAC	51
5.2.1 A DENSIDADE DE PROBABILIDADE	55
5.2.2 A EQUAÇÃO DE DIRAC PARA UMA PARTÍCULA EM REPOUSO	58
5.2.3 A EQUAÇÃO DE DIRAC PARA UMA PARTÍCULA EM MOVIMENTO	59
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
7 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	69
Referências	71

Apêndices	73
APÊNDICE A–DIAGRAMA ENERGÉTICO	74
APÊNDICE B–DESENVOLVENDO O TERMO \mathcal{N}	75

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da sua história o homem busca compreender o mundo que o cerca. Foi conhecendo sua caça que buscou ferramentas para lhe ajudar no manuseio da carne, foi acompanhando o clima e a dinâmica da natureza durante o ano que pode definir onde se fixaria e, posteriormente, como desenvolveria a agricultura. Em seus primeiros passos, o conhecimento humano estava atrelado ao prático, ao que seria útil. Muitos pensadores nas mais diversas épocas se perguntaram – O que pensavam os primeiros homens em suas cavernas ao olhar a lua ascender no céu? A resposta mais realista - e menos romântica - utilizada pelos estudiosos atuais é que eles simplesmente não se questionavam nada, assim como um pescador de uma região pouco povoada da Somália talvez nunca tenha se perguntado o porquê de, em certas luas, a maré se modificar tanto ou como muitos de nós nunca se perguntar sobre os incontáveis circuitos que compõem nossos celulares. Embora o mar, assim como a lua para nossos ancestrais, fosse algo cotidiano o entendimento por trás desse mecanismo não era interpretado como conhecimento prático e portanto, na maioria das vezes, não chegava a ser questionado (KOESTLER, 1959).

Com o progresso das primeiras cidades e as facilidades que a vida sedentária permitia, questões tidas como desnecessárias passaram a ser retomadas. A lua no céu passou de ser somente “algo” para ser a representação do deus que tudo vê, *Nanna*¹, protetor dos pastores nas sociedades mesopotâmicas ou representando o deus da escrita e do conhecimento, *Iah*² para os egípcios (BELLAH, 2011). Esse olhar sobre o mundo que nos cerca passou por uma severa modificação com o florescer da filosofia na sociedade clássica grega, não ocupando somente um aspecto religioso (mítico), mas sendo abordado pelo mistério por si só, como as questões que motivaram Demócrito e Leucipo, por volta do séc V a.C a propor que a *phýsis* (natureza) seria composta por um número ilimitado de *átomos* (pequenos corpúsculos indivisíveis). Estes teriam formas diferentes e explicariam por exemplo, porque a água flui e o metal não (GOLDFARB, 1987).

A física clássica até meados do século XIX distinguia apenas duas categorias de fenômenos: particulares e ondulatórios (SILVA, 2007). Uma partícula, ao se deslocar pelo espaço, percorre um trajetória retilínea³, analogamente ondas ao se deslocarem no espaço se dispersam (estendem). Quando se deparam com uma placa duplamente fendada, por exemplo, uma partícula assume uma trajetória através de uma das duas fendas, porém uma onda irá atravessar ambas as fendas e se dispersar de forma que suas diferentes partes irão interagir em uma série de processos construtivos e destrutivos (RAMOS, 2003).

Até então um dos principais dilemas estava em tentar compreender o comportamento da luz. Inúmeras teorias haviam sido arquitetadas por físicos e filósofos desde os primeiros séculos

¹ *Nanna* em sumério ou *Suen* em acádio.

² Uma representação do deus *Thoth* na mitologia egípcia.

³ Desde que não sofra a ação de forças secundárias.

da nossa era mas todos sempre chegavam a um impasse - a luz se comportaria como uma onda ou como uma partícula? A partir do século XVIII, diante da eventual retomada do pensamento atomístico, instaurou-se uma profunda crença de que a luz seria uma espécie de partícula, que assim como os pequenos *átomos* deveriam possuir um comportamento determinístico e bem regrado. Porém, com o avanço da pesquisa associada a métodos experimentais mais precisos observou-se uma “anomalia”, um comportamento inconclusivo quando se analisava esses pequenos corpos com maiores recursos. Imagine a surpresa para a comunidade acadêmica do século XX ao perceber que os pequenos corpos indivisíveis idealizados pelos antigos gregos eram capazes de assumir ambos os comportamentos. Consequência essa que levaria ao surgimento da mecânica quântica, uma das conquistas mais relevantes para a ciência moderna, abrindo nossos olhos (assim como o de um homem das cavernas) para um novo mundo e rompendo com o pensamento “binário” dos pesquisadores da época (GOLDFARB, 1987).

Nos anos que se seguiram observou-se um profundo avanço no entendimento da matéria. Várias das maiores mentes trabalharam em complexas teorias e fundamentações matemáticas para que fosse possível a estruturação de um modelo físico coerente e lógico que representasse esse comportamento incomum. Desse trabalho surgiu a *Mecânica Quântica*. Dentre os principais fundamentos da mecânica quântica têm-se os números quânticos. Esses seriam números capazes de descrever esses processos “anômalos” em suas características mais intrínsecas, rompendo um dos principais preceitos da época: *natura non facit saltum* - a natureza não dá saltos (SILVA, 2007).

Os números quânticos surgem como fruto de uma modelagem física elaborada e de uma estrutura matemática complexa, porém coerente. Atualmente esse tópico compõe parte do conjunto base de conteúdos que são apresentadas nos colégios por todo o país (ou mesmo nos primeiros anos do ensino superior). Usualmente, no primeiro ano do ensino médio, após receber nos anos anteriores uma visão genérica sobre a matéria e os pequenos “pedaços de coisas” que a compõe, o aluno é apresentado aos modelos atômicos e como, após trabalhos de Dalton, Rutherford e Bohr, chegamos a uma estrutura que muito se assemelha ao modelo astronômico tradicional. Porém essa interpretação não evoluiu muito nos anos seguintes, mesmo acadêmicos de graduação, embora saibam significativamente do que se trata uma “camada atômica” ou uma “subcamada”, possuem uma visão limitada sobre a estrutura matemática que descreve os números quânticos que validam esses conceitos.

Em seu livro⁴, Feltre (2004), apresenta brevemente (em quatro páginas) o conceito de números quânticos:

Níveis energéticos são as sete “escadas” que aparecem no diagrama anterior⁵ e é onde os elétrons têm um conteúdo de energia crescente. Esses níveis correspondem às sete camadas (K, L, M, N, O, P e Q) do modelo Rutherford-Bohr. Atualmente são chamados pelo nome de *número quântico principal* (n). Subníveis energéticos são os “degraus” de cada escada existente no diagrama. De cada degrau para o seguinte, há também, um aumento na energia dos

⁴Esse livro fez parte da bibliografia base para o ensino médio do Paraná de 2009 até 2011.

⁵Diagrama energético disponível no apêndice A.

elétrons. Esses subníveis são chamados de *números quânticos azimutais* (l). (...) devemos acrescentar que cada subnível comporta um número diferente de orbitais, simbolicamente representado pelos “quadrinhos” no diagrama, esses são chamados *números quânticos magnéticos* (m) e (...) por fim, cálculos matemáticos provaram que um orbital comporta no máximo dois elétrons que giram em sentidos contrários gerando campos magnéticos que se repelem, esses são chamados de *números quânticos de spin* (s). (FELTRE, 2004).

É possível observar que o acadêmico no início da sua vida acadêmica acaba por receber uma visão superficial sobre essa estrutura, sendo várias vezes apresentada como *veritas sunt*⁶. Isso gera como consequência uma série de prejuízos ao desempenho acadêmico e, não se deve negar, déficits a todo contexto científico. Este trabalho se propõe, portanto, a desmistificar esses conceitos. Apresentar como se deu o progressivo entendimento sobre a estrutura da matéria, demonstrando através de sua estruturação matemática a construção dos modelos físicos por trás do átomo de hidrogênio e de suas inúmeras consequências que levaram a atual visão e base da ciência moderna.

⁶Verdade imposta.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elucidar o fundamento quântico e a estrutura matemática dos modelos físicos que envolvem o modelo moderno do Átomo de Hidrogênio, enfatizando seus constructos, o aparecimento espontâneo dos números quânticos e suas eventuais implicações na ciência moderna.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- * Resolver a Equação de Schrödinger 3D para o Átomo de Hidrogênio;
- * Obter e Resolver a Equação de Dirac;
- * Apresentar o surgimento dos números quânticos (n, l, m_l e s) através dos modelos matemáticos abordados;
- * Discutir as consequências da quantização para modelos físicos e para o entendimento da própria natureza através dos números quânticos.

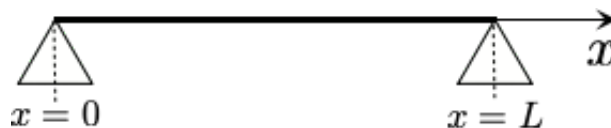
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresentaremos os conceitos estruturais da mecânica quântica, demonstrando como se deu o progressivo entendimento dos modelos físicos para que possam ser comparados aos desenvolvimentos e conclusões obtidos ao se estudar o modelo do átomo de H. Serão apresentados conceitos sobre os fenômenos ondulatórios, que foram a base para a estruturação da mecânica (quântica) ondulatória de Schrödinger; o entendimento sobre os graus de liberdade de um modelo e suas consequências; as observações e experimentos que levaram a necessidade de uma teoria quântica; a estrutura matemática proposta por Schrödinger além de uma visão ampla sobre a mecânica quântica e todo seu formalismo físico-matemático.

3.1 FENÔMENOS ONDULATÓRIOS e PROBLEMAS DE VALOR DE CONTORNO

Um dos principais conceitos da Física é o conceito de *interação*, que é mais conhecido pelo nome de *força*. Quando aprendemos as leis de Newton, implicitamente, aprendemos a descrever matematicamente as interações de um dado sistema físico. Essa descrição matemática é baseada no conceito de *cálculo* – que de maneira simples pode ser interpretado como “a matemática da mudança” (STROGATZ, 2013), isto é, descreve como uma variável do sistema irá mudar conforme o comportamento de uma outra variável. Apesar de não ser uma interpretação explícita, o conceito de *derivada* nada mais é do que uma ferramenta matemática que descreve a interação/relação entre as variáveis que descrevem um sistema. Portanto, na Mecânica Clássica Newtoniana a dinâmica de um sistema físico pode ser obtida descrevendo as interações do sistema em termos de equações diferenciais. Nesse contexto, conforme os sistemas físicos estudados tornavam-se cada vez mais complicados¹ novos métodos matemáticos tiveram que ser criados para resolver as equações diferenciais relacionadas a esses problemas.

Figura 1 – Corda fixa em seu estado de equilíbrio. A função $u(x,t)$ descreve o deslocamento vertical para cada pedaço em uma posição- x da corda para cada tempo- t .



Fonte: Própria

Um desses problemas foi a descrição das vibrações criadas pela corda de um instrumento musical. Desde os pitagóricos (por volta de 150 d.C.) (STEWART, 2013) já era conhecido que duas cordas sob a mesma tensão tinham sons ditos harmônicos (ou consonantes) quando a

¹Isto é, mais detalhes ou mais interações eram consideradas na descrição do sistema, com o intuito do modelo matemático se assemelhar cada vez mais com o sistema real que tenta descrever.

razão entre os comprimentos das cordas eram proporções simples². A forma mais simplificada desse problema das vibrações de uma corda consiste em considerar as tensões T que atuam em um sistema descrito por uma densidade linear de massa ρ distribuída ao longo de um comprimento L no eixo- x , conforme ilustrado na figura 1. Como a massa está distribuída ao longo do eixo horizontal, a equação diferencial obtida pela segunda lei de Newton descreverá o deslocamento vertical de cada parte da corda conforme o tempo. Johann Bernoulli estudou esse problema em 1727, mas a equação diferencial denominada **Equação de Onda** que descreve esse sistema foi obtida em 1746 por Jean Le Rond d'Alembert:

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

sendo $u(x,t)$ a função que descreve o deslocamento vertical de cada pedaço da corda ao longo do eixo- x para qualquer tempo t e $v = \sqrt{\frac{T}{\rho}}$. Nesse caso a equação é unidimensional pois só temos massa distribuída no eixo- x , o que é uma simplificação para tornar mais fácil a análise do problema.

A importância histórica dessa equação é a introdução do conceito de *derivadas parciais*, isto é, derivadas de funções que dependem de mais de um parâmetro³. A equação de onda é caracterizada por uma derivada parcial de segunda ordem no tempo (que representa a aceleração) e uma derivada parcial de segunda ordem no espaço (que está relacionada com a força resultante). Em três dimensões a equação de onda é descrita por:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}u(\vec{r},t) = v^2 \nabla^2 u(\vec{r},t), \quad (2)$$

sendo \vec{r} o vetor posição e ∇^2 é o símbolo que representa as derivadas espaciais de segunda ordem. Essa descrição é válida para qualquer sistema de coordenadas espacial (cartesianas, polares, cilíndricas, esféricas), pois basta utilizar as respectivas definições de r e ∇^2 . Além disso, como temos derivadas de segunda ordem no tempo e no espaço, são necessárias duas condições iniciais e duas condições de contorno. Na prática, as escolhas do sistema de coordenadas e das condições de contorno são maneiras de descrevermos o tipo de sistema físico que queremos estudar. As condições contorno também podem representar algum tipo de interação física do sistema. Por exemplo, uma corda pode ter um tamanho limitado (corda fixa, caso de um instrumento musical), ser infinita ou semi-infinita. Isso é importante destacar, pois o fato de um sistema ser espacialmente limitado ou não é o que determina o tipo de método que será utilizado para obter a solução da equação diferencial parcial.

A maioria dos métodos para resolver equações diferenciais (EDP) parciais é alguma maneira de conseguir transformar EDP em equações diferenciais ordinárias (EDO), e para estas

²Quando o comprimento de uma corda era metade da outra, ou um terço. Em geral, divisões entre números inteiros, estavam relacionados com intervalos musicais ditos *harmônicos*.

³Por exemplo, se uma função f depende apenas do parâmetro x , $f = f(x)$, então a derivada de f em relação à x , $\frac{d}{dx}f(x)$, é uma derivada *ordinária*. No caso em que função f depende dos parâmetros x , y e z , isto é $f = f(x,y,z)$, as derivadas são ditas parciais, pois temos que escolher em relação a qual parâmetro será feita a derivada. Assim $\frac{\partial}{\partial x}f(x,y,z)$ é a derivada *parcial* de f em relação à x .

existem diversos métodos de solução⁴. Para condições de contorno que representam sistemas espacialmente limitados ou confinados, utiliza-se o *método de separação de variáveis*; para sistemas espacialmente (ou temporalmente) ilimitados ou semi-ilimitados, utilizam-se métodos de *transformadas integrais*, sendo as transformadas de Laplace e Fourier os métodos mais conhecidos. Assim, no problema das vibrações da corda de um instrumento musical, cuja a corda tem um tamanho limitado, isso é representado pelas condições de contorno, $u(x=0,t) = 0$ e $u(x=L,t) = 0$. Isto significa que nas extremidades da corda $x=0$ e $x=L$ o deslocamento vertical da corda é sempre zero independente do tempo t considerado, ou seja, a corda não vibra nas extremidades. Devido a essa limitação espacial descrita por essas condições de contorno, o método apropriado é o método de separação de variáveis, que será detalhado na sequência considerando as seguintes condições iniciais

$$\underbrace{u(x,0) = f(x)}_{\text{Condição Inicial da Função}} \quad \text{e} \quad \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}u(x,0) = g(x)}_{\text{Condição Inicial da Derivada da Função}}$$

sendo $f(x)$ uma função que descreve a posição vertical de cada pedaço da corda ao longo do eixo- x no tempo inicial $t=0$, enquanto $g(x)$ descreve a velocidade inicial de cada pedaço da corda.

Para resolver a Eq.(1) de acordo com as condições de contorno que descrevem uma corda fixa, consideramos que a solução $u(x,t)$ é do tipo $u(x,t) = X(x)T(t)$. Isto significa que a parte espacial da solução é independente da parte temporal. Dificilmente algum livro explica a motivação física da escolha desse tipo de *ansatz*, contudo tentaremos não ser omissos nessa parte. Em geral, é comum confundir o modelo matemático com o sistema físico que o modelo descreve, isto é equivalente a dizer que um mapa de uma cidade é a cidade e não apenas uma descrição dessa cidade. Assim como um mapa pode ser pouco ou muito detalhado, ele não pode deixar de ter algo que caracterize de fato a cidade que tenta representar. No caso da equação de onda que descreve um corda de um instrumento musical, deve-se levar em consideração as características físicas básicas desse sistema. Uma dessas características é que a corda sempre deve vibrar nas mesmas frequências independentemente do tempo. Uma vez afinada, a corda sempre vai soar nas mesmas frequências e estas não irão variar porque o tempo está passando⁵. Quando um comportamento é independente do tempo utiliza-se a denominação *estacionário*. Esses padrões estacionários surgem quando perturbações causadas na corda se propagam até encontrar uma das extremidades da corda, onde elas são refletidas de volta para a corda e assim ocorrem fenômenos interferências construtivas e destrutivas. Como a corda é espacialmente limitada somente algumas frequências particulares “sobrevivem” a essas interferências, surgindo assim os padrões estacionários. Portanto, supor uma solução

⁴Utilizaremos diversos métodos de equações diferenciais ordinárias na resolução da Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio.

⁵Em uma situação real existe dissipação de energia (a qual estamos omitindo em nossa descrição), contudo isso afeta apenas as amplitudes das vibrações e não as frequências.

$u(x,t) = X(x)T(t)$ está de acordo com o comportamento físico que é observado no sistema em questão.

Voltando para a resolução, substituindo $u(x,t) = X(x)T(t)$ na Eq.(1) e separando a parte espacial da parte temporal obtemos:

$$\frac{1}{v^2} \frac{1}{T(t)} \frac{d^2}{dt^2} T(t) = \frac{1}{X(x)} \frac{d^2}{dx^2} X(x) = -c^2, \quad (3)$$

que iguala uma EDO no tempo t com uma EDO no espaço x . Como $X(x)$ e $T(t)$ são independentes, os lados devem ser constantes, o que é representado pela constante de separação $-c^2$. Então o que era uma equação diferencial parcial, torna-se duas equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d^2}{dx^2} X(x) = -c^2 X(x) \quad (4)$$

e

$$\frac{d^2}{dt^2} T(t) = -c^2 v^2 T(t). \quad (5)$$

A parte espacial é a de maior interesse, por isso começaremos resolvendo a Eq.(4), cuja equação é análoga a equação do oscilador harmônico⁶. A solução é conhecida e é dada por

$$X(x) = A \cos(cx) + B \sin(cx). \quad (6)$$

Para tentarmos determinar os valores de A e B utilizaremos as condições de contorno. Como $u(0,t) = X(0)T(t) = 0$ e $u(L,t) = X(L)T(t) = 0$. Para essas duas condições, $T(t) = 0$ representa soluções triviais, isto é, teríamos $u(x,t) = 0$. Desse modo, as condições de contorno devem ser $X(0) = 0$ e $X(L) = 0$. Aplicando a condição $X(0) = 0$ na Eq.(6), é fácil verificar que $A = 0$, e conseqüentemente teremos

$$X(x) = B \sin(cx). \quad (7)$$

Ao aplicarmos a condição de contorno restante, $X(L) = 0$, teremos um resultado de destaque para a compreensão geral desse trabalho. Considerando $x = L$ na Eq.(7), temos

$$X(x = L) = B \sin(cL) = 0,$$

isto é, B multiplicado por $\sin(cL)$ deve ser igual a zero. Para essa igualdade ser satisfeita, existem duas opções $B = 0$ ou $\sin(cL) = 0$. A primeira opção novamente conduz a uma solução trivial $X(x) = 0$ e $u(x,t) = 0$, restando apenas a condição de $\sin(cL) = 0$. A função seno é zero quando seu argumento tem os seguintes valores $0, \pi, 2\pi, 3\pi, 4\pi, 5\pi, \dots$. Simplificando, devemos ter que

$$cL = n\pi,$$

⁶ $\frac{d^2}{dt^2} x(t) = -\omega_0^2 x(t)$

como sendo n um *número inteiro*, $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$. Dessa maneira definimos a nossa constante de separação c :

$$c = \frac{n\pi}{L}, \quad (8)$$

com $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, pois para $n = 0$ a constante de separação seria nula e novamente as soluções seriam triviais ($0 = 0$). Desse modo, de acordo com as condições de contorno que caracterizam a limitação espacial de uma corda fixa, a solução da parte espacial é

$$X(x) = B_n \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right). \quad (9)$$

Para entender a importância desse resultado basta lembrar que o argumento de uma função seno deve ser um número puro, isto é sem dimensão, dessa forma o termo $\frac{n\pi}{L}$ que multiplica a variável x pode ser compreendido como a “frequência espacial”, ou seja, diz quantas vezes um padrão se repete em um dado comprimento. Considerando que o comprimento L da corda é constante, essa frequência dependerá apenas do valor de n , o que significa que a corda não pode vibrar em qualquer frequência, mas apenas aquelas que são múltiplos inteiros de $\frac{\pi}{L}$. Essas frequências caracterizam os modos naturais de vibração de uma corda, e no contexto da música formam a série harmônica das vibrações emitidas de uma corda. Como n possui valores discretos, as frequências naturais da corda também são discretizadas. Conforme veremos posteriormente, na Mecânica Quântica, valores discretos são denominados de valores *quânticos*⁷. Utilizando esse adjetivo, não há nada errado em dizer que as frequências de uma corda são “quantizadas”, isto é, só podem assumir valores que são múltiplos inteiros de um valor mínimo que caracteriza o sistema.

Com o valor da constante c definido, é possível resolver a Eq.(5) e obter a solução geral para $u(x,t)$:

$$u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \left[a_n \cos\left(\frac{n\pi v}{L}t\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi v}{L}t\right) \right], \quad (10)$$

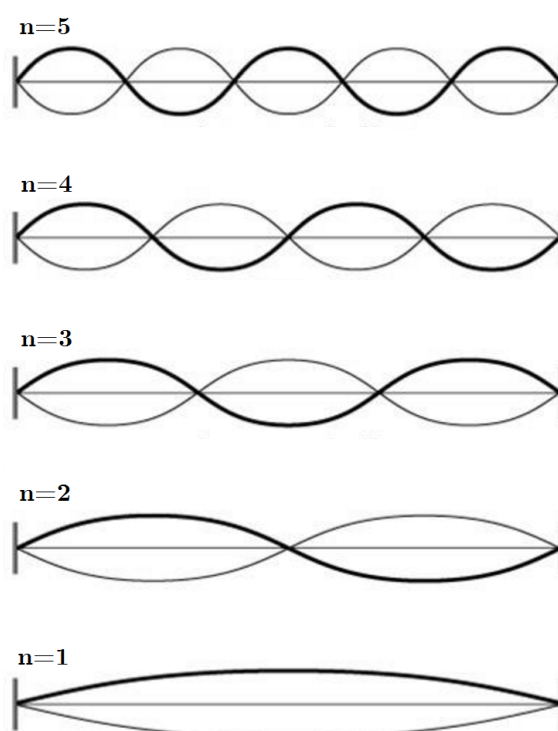
na qual cada valor de n corresponde a uma solução da equação e a solução geral corresponde a soma de todas as possíveis soluções (princípio da superposição relacionada com linearidade do sistema). Em breve voltaremos a discutir uma estrutura matemática mais geral implícita nessa solução geral, pois é importante entender fisicamente esse resultado. Por menos intuitivo que pareça, uma corda de um instrumento musical não vibra somente uma única frequência, mas sim em inúmeras frequências ao mesmo tempo⁸. O que percebemos como um som único na

⁷ *Discreto* ou *quantizado* (restrição ao valores permitidos) é o oposto de *contínuo* (qualquer valor é permitido). Existem vários exemplos em nosso dia a dia: uma escada tem alturas *quantizadas* pois somente podemos estar na altura de cada degrau, enquanto uma rampa é *contínua* pois podemos ficar em qualquer altura; o câmbio manual dos automóveis é algo *discretizado*, enquanto um câmbio CVT (Continuously Variable Transmission) é *contínuo*; o sistema monetário possui uma unidade mínima e qualquer quantidade de dinheiro pode ser descrita como um múltiplo inteiro desse valor mínimo; nos sistemas de comunicações o sinal analógico é *contínuo*, enquanto o sinal digital é *quantizado* pois é descrito por sequências de 0 e 1; e como último exemplo, o símbolo \sum representa uma soma de variáveis discretas, enquanto o (indevidamente) temido símbolo \int representa a soma de uma variável contínua.

⁸ Isso é fácil de verificar utilizando um celular e um aplicativo que analisa o espectro sonoro.

verdade é a combinação de várias frequências, cuja frequência fundamental $n = 1$ é a que tem a maior amplitude, e a nossa percepção dessa soma de frequências é o que denominamos *timbre*. A parte espacial da solução, $\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$, corresponde aos modos naturais que na figura 2 estão ilustrados, seriam esses padrões para alguns valores de n . Na prática é possível destacar alguns desses modos de vibração da corda ao encostar levemente (sem apertar) o dedo nos locais onde se encontram algum nó de cada modo de vibração; por exemplo encontramos o segundo harmônico, $n = 2$, ao encostarmos na posição $L/2$. Contudo, ao realizar esse procedimento para escutar isoladamente um dos harmônicos naturais não é mais possível escutar nenhum outro harmônico junto.

Figura 2 – Modos naturais de vibração de uma corda fixa.



Fonte: (MORIN, 2008)

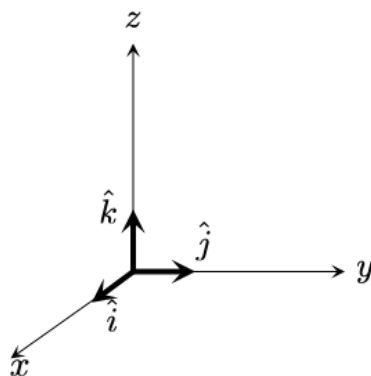
Já a parte temporal da solução, $a_n \cos\left(\frac{n\pi v}{L}t\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi v}{L}t\right)$, é facilmente entendida se fixarmos um valor de x e analisarmos o que o pedaço de corda naquele ponto está fazendo conforme o tempo passa. Assim, cada parte infinitesimal da corda está realizando um movimento oscilatório harmônico. Contudo, devido às tensões internas da corda esses movimentos oscilatórios não podem ser aleatórios ou independentes, o que por sua vez explica os padrões espaciais que são formados.

Uma vez entendida a interpretação física dessa solução, retornamos à estrutura matemática da solução. Na Física-Matemática denomina-se *problemas de valor de contorno*⁹

⁹Boundary Value Problems.

os problemas representados por equações diferenciais parciais cujas condições de contorno estão relacionados com regiões do espaço limitadas ou confinadas. Esse tipo de problema de maneira geral pode ser interpretado em termos de autovetores e autovalores, conceitos básicos da Álgebra Linear e que estão relacionados com a ideia de *espaço vetorial*. Mas o que isso tudo significa? Para tentar entender isso utilizaremos o sistema de coordenadas cartesianas como exemplo. Esse sistema está ilustrado na figura 3 e talvez seja o espaço vetorial que mais utilizamos durante a graduação, mesmo sem saber o que o caracteriza como um espaço vetorial. Toda a informação sobre esse espaço vetorial está sintetizada nos versores \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} . Esses 3 vetores especiais são mutuamente ortogonais e possuem módulo igual a 1, ou seja eles definem um padrão de medida¹⁰ e formam uma base vetorial tridimensional, em que qualquer ponto desse espaço pode ser descrito como uma combinação linear (soma) desses versores, $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$. O módulo de qualquer vetor \vec{r} é definido pelo produto escalar, que por sua vez é definido pelo fato dos versores serem ortogonais. Operações de soma entre vetores nesse espaço e de produto vetorial resultam em vetores que pertencem ao mesmo espaço vetorial. Em outras palavras, \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são os autovetores que formam um espaço vetorial de 3 dimensões; somas e multiplicações são descritos por operadores lineares e os resultados dessas operações resultam em vetores que pertencem ao mesmo espaço vetorial, isto é, o que está relacionado com os autovalores.

Figura 3 – Sistema de coordenadas cartesianas: espaço vetorial definido pelos versores \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} .



Fonte: Própria

Nesse contexto, na solução geral do problema da corda, Eq.(10), cada valor de n representa um dos vetores que formam um espaço vetorial de n -dimensões. E assim como qualquer combinação linear de \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} resulta em um ponto do espaço vetorial cartesiano, qualquer combinação linear de soluções com diferentes valores de n também resulta em outro vetor que pertence a esse espaço de n -dimensões¹¹. Resumidamente, em problemas de valor de

¹⁰Também chamado de *norma* do sistema. Por exemplo, se \hat{i} tem módulo 1, então qualquer ponto do eixo- x é descrito como um múltiplo de \hat{i} . Dessa forma $3\hat{i}$ pode ser interpretado, como “três passos de tamanho unitário na direção”; $0.5\hat{j}$ seria “um passo no eixo- y cuja medida é metade do tamanho que vale uma unidade”.

¹¹É essa à estrutura vetorial que nos referimos ao dizer que se f e g são soluções de uma equação diferencial, então a soma $f + g$ também pode ser considerada uma solução.

contorno cada tipo de sistema de coordenadas terá um espaço vetorial formado por soluções relacionadas com um determinado tipo de função matemática. Por exemplo, coordenadas cartesianas e funções seno e cosseno; coordenadas cilíndricas e *funções de Bessel*; coordenadas esféricas e os *esféricos harmônicos* para a parte angular.

Em particular, problemas de valor de contorno são comuns em cursos mais avançados de Eletromagnetismo (JACKSON, 1999). Na eletrostática, o campo elétrico \vec{E} é independente do tempo, as equações de Maxwell (no caso do vácuo) que descrevem o comportamento espacial do campo \vec{E} são:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (11)$$

e

$$\nabla \times \vec{E} = 0. \quad (12)$$

Na Eq.(11), ρ corresponde a densidade volumétrica de carga. Pela interpretação física do divergente, essa equação nos diz que as linhas de campo elétrico divergem a partir de cargas positivas e convergem nas cargas negativas. Como esses campos são divergentes, na ausência de campos variando no tempo, o campo elétrico sempre terá o rotacional nulo. Utilizando uma identidade vetorial $\nabla \times \nabla \Phi = 0$, é possível descrever o campo elétrico em termos do gradiente de uma função potencial, $\vec{E} = -\nabla V$. Substituindo isso na Eq.(11) teremos:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (13)$$

que é denominada de equação de Poisson. Para $\rho = 0$, teremos:

$$\nabla^2 V = 0, \quad (14)$$

conhecida com equação de Laplace.

Destacamos as equações de *Laplace* e *Poisson* para enfatizar que muitos resultados sobre comportamentos estacionários em problemas de valor de contorno já eram resultados conhecidos antes do desenvolvimento da Mecânica Quântica. A seguir mostraremos como o número de dimensões ou graus de liberdade de um sistema está relacionado com a quantidade de números “quânticos” que caracterizam um problema de valor de contorno.

3.2 GRAUS DE LIBERDADE

O problema da corda estudado anteriormente descreve o deslocamento vertical de uma corda, $u(x,t)$, que depende de uma coordenada espacial (por isso é denominado como problema unidimensional) e do tempo t . Ao resolvermos a respectiva equação de onda, mostrou-se que devido as condições de contorno a corda só poderia vibrar em frequências específicas relacionadas com um número $n = 1,2,3,4, \dots$. É fácil generalizar esse resultado para mais de um dimensão. Por exemplo, considere o caso da vibração de uma membrana, isto é, uma distribuição de massa em uma superfície que esta fixa em seus contornos. Seja uma membrana

descrita por um retângulo de dimensões l_x e l_y , podemos definir a posição de equilíbrio como o plano xy . Durante o movimento de uma onda a superfície da membrana iria se modificar porém nas “bordas” da membrana a posição $z = 0$ será sempre conservada. Novamente, temos um problema onde existe uma limitação espacial ou confinamento, isto é, um problema de valor de contorno (MORIN, 2008). A equação de onda para esse caso será:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} z(x,y,t) = \frac{S}{\sigma} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right) z(x,y,t). \quad (15)$$

Utilizando novamente o método de separação de variáveis e considerando que a membrana não vibra nas suas extremidades, é possível mostrar que:

$$z(x,y,t) = \sum_{n,m} A_{n,m} \sin\left(\frac{n\pi x}{l_x}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{l_y}\right) \cos(w_{n,m}t + \phi_{n,m}), \quad (16)$$

em que $n = 1,2,3,4, \dots$ e $m = 1,2,3,4, \dots$. Das condições de contorno em x obtemos as restrições sobre os valores de n , enquanto as restrições de valores de m são consequências das condições em y . As possíveis frequências dos modos naturais de vibração dessa membrana estão de acordo com

$$w_{n,m}^2 = \frac{S}{\sigma} \left[\left(\frac{n\pi}{l_x}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l_y}\right)^2 \right]. \quad (17)$$

Esses modos normais de vibração estão ilustrados na figura 8. Se $l_x = l_y = L$, caso de uma membrana quadrada, a expressão fica simplificada,

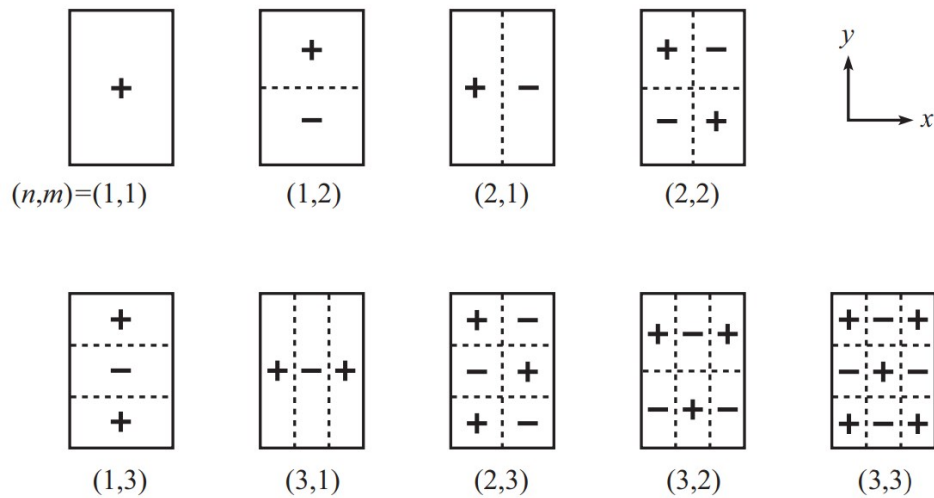
$$w_{n,m}^2 = \frac{S}{\sigma} \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2), \quad (18)$$

de tal maneira que é fácil observar que $w_{n,m}^2$ não pode ter qualquer valor, mas somente valores que são combinações n^2 e m^2 . Em mais de um dimensão é possível que diferentes combinações de n e m resultem em um mesmo valor de $w_{n,m}^2$. Essas frequências podem ser chamadas de *degeneradas*.

De modo geral, se o problema de valor de contorno é unidimensional (um grau de liberdade) existe um número discreto (quântico) que caracteriza os padrões estacionários; se o problema é bidimensional (dois graus de liberdade) existem dois números discretos (quânticos) que caracterizam os padrões estacionários; se o problema é tridimensional, então teremos 3 números quânticos para caracterizar os padrões estacionários. Portanto, independentemente do sistema físico sendo tratado, se o modelo matemático estiver relacionado com um problema de valor de contorno em 3 dimensões espaciais isso significa que teremos 3 números que limitarão as possíveis soluções do sistema. Essa relação da quantidade de *números quânticos* com o número de graus de liberdade foi decisiva para a abstração dos números quânticos deduzidos para o átomo de hidrogênio e foi imprescindível para a interpretação relativística do spin, como será abordado posteriormente (LI, 2003).

Para terminar essa fundamentação da estrutura matemática dos problemas de valor de contorno é importante destacar o que acontece em sistemas físicos que são ilimitados

Figura 4 – Alguns modos de vibração possíveis para uma membrana bi-dimensional.



Fonte: (MORIN, 2008)

(não confinados). No problema unidimensional de uma corda infinita a corda pode vibrar em qualquer frequência, pois não existe restrição/interação física com alguma extremidade que faz as ondas serem refletidas e assim criar apenas padrões estacionários específicos. Nesse caso para obter a solução deve ser utilizado o método da transformada de Fourier. Não é nosso intuito abordar essa transformada nesse trabalho, contudo é simples argumentar como esse método está relacionada com um espectro contínuo de frequência. A transformada de Fourier de uma função $f(x)$ é representada por:

$$\mathcal{F}\{f(x)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx} dk, \quad (19)$$

sendo, $e^{-ikx} = \cos(kx) - i \sin(kx)$, a *Fórmula de Euler* e k corresponde às frequências espaciais (que no caso da corda fixa estavam relacionados com n). Como a integral é a representação de um somatório de variáveis contínuas, fica evidente que se a variável de integração é dk que a solução geral contempla qualquer valor de frequência k . Quando o método de transformada de Fourier é aplicado, implicitamente estamos assumindo que qualquer função (nesse caso a solução da equação diferencial) pode ser escrita como uma soma de senos e cossenos cuja frequência pode assumir qualquer valor (o intervalo de frequência é contínuo e não discretizado).

Essa parte de revisão do formalismo matemático será essencial para compreendermos melhor a estrutura matemática da equação de Schrödinger e dos seus resultados. Na sequência, apresentaremos uma breve perspectiva histórica da *teoria quântica antiga* (período posterior aos trabalhos de Heisenberg, Schrödinger e Dirac) até as ideias iniciais da teoria quântica.

3.3 O NASCIMENTO DA TEORIA QUÂNTICA

O nascimento da mecânica quântica é muitas vezes atribuído a três principais estudos experimentais que apontaram falhas profundas na antiga teoria ondulatória da luz. O primeiro dos três foi o experimento da Radiação de Corpo Negro, sendo seguido pelo Efeito Fotoelétrico e pelos Espectros Atômicos (ATKINS, 2009).

3.3.1 RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO

Na física do século XIX era entendido que todos os objetos emitem e absorvem radiação continuamente. Suas propriedades como absorventes ou emissores podem ser muito diferentes, o vidro é um bom exemplo uma vez que é transparente para a luz visível mas absorve a maior parte do espectro ultravioleta. Conhecendo esse processo O. Lummer e E. Pringsheim (1877-1900) realizaram análises experimentais da emissão de radiação por gases em diferentes temperaturas (SIMON; MCQUARRIE, 1997). Seus resultados apresentaram que a elevadas temperaturas a posição do máximo da distribuição se deslocava para valores menores de comprimentos de onda, como se pode observar na figura 5 - um objeto metálico quando aquecido incandesce primeiro no vermelho, depois no laranja e então no branco, alcançando um máximo e decrescendo continuamente com o aumento da frequência¹². Os mesmos tentaram, em vão, apresentar uma explicação para esses resultados utilizando argumentos da teoria ondulatória da luz, mais precisamente se baseando no princípio da equipartição de energia, porém seus resultados apenas se equiparavam em um pequeno intervalo quando comparados aos resultados experimentais (MOSS, 1973).

Para confirmar os resultados de Lummer e Pringsheim, as moléculas do experimento deveriam seguir uma antiga máxima da mecânica clássica: *Natura non facit saltum*¹³, logo deveriam absorver energia continuamente. Em 1892 o físico Max Planck¹⁴ após tornar-se professor em Berlim tentou interpretar as medidas obtidas no experimento, após muito deliberar Planck decidiu rejeitar a ideia da continuidade e sugeriu que essas emissões deveriam ocorrer em pequenas unidades discretas, chamadas *quanta* (MOORE, 1976).

Planck postulou que a magnitude de um quantum de energia não era fixo, ao invés disso, dependia da frequência dos pequenos osciladores que compunham a matéria. Para fixar a igualdade precisou estabelecer uma constante, (h), a qual leva seu nome (RESNICK; EISBERG, 1979). Dessa forma, a energia associada aos osciladores sob determinada radiação eletromagnética emitida (ou absorvida) seria dada por:

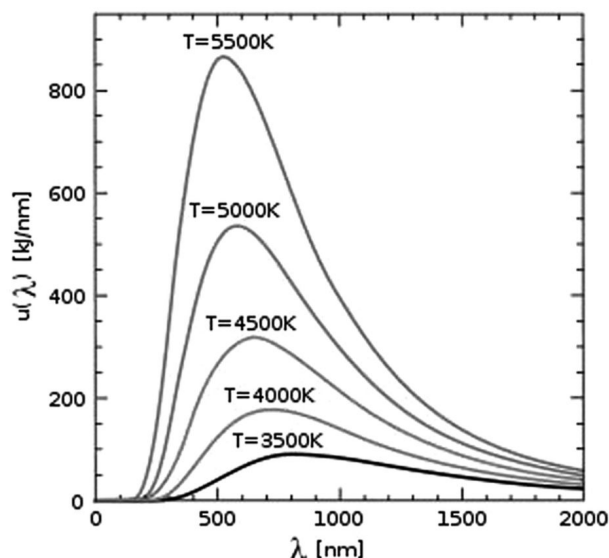
$$\varepsilon = h\nu. \quad (20)$$

¹²Esses resultados foram tão contrários a mecânica clássica que esse evento ficou conhecido como a *catástrofe ultravioleta*.

¹³A natureza não dá saltos.

¹⁴Nascido em 1858 em Kiel no norte da Alemanha.

Figura 5 – Curvas de emissão de radiação eletromagnética para um corpo negro em diferentes temperaturas.



Fonte: (SIMON; MCQUARRIE, 1997)

A teoria de Planck sobre a quantização da energia foi muito bem sucedida na interpretação dos dados, embora que para isso tenha sido necessário abandonar um conceito clássico. Seu trabalho acabou por ser responsável por uma série de modelos físicos posteriores, como os capazes de determinar a temperatura de uma estrela apenas através de sua cor (BALL, 1962).

3.3.2 O EFEITO FOTOELÉTRICO

Em 1887, Heinrich Hertz observou que uma corrente flui através de um potencial de forma mais fácil quando o alvo está iluminado e não no escuro. Partindo dessa ideia Hertz dedicou seus próximos anos a estudar como fenômenos elétricos são modificados diante da luz (PAULA; ATKINS, 2017). Hertz estabeleceu um alvo metálico ligado a um circuito no qual havia um sensor. Ao incidir diferentes comprimentos de luz sobre o alvo observou diferentes correntes através desse sensor. O principal problema por trás do trabalho de Hertz surgiu do fato de que para certos comprimentos de onda, não importava o quanto ele aumentasse a intensidade da radiação, ainda não era capaz de observar corrente (ATKINS, 2009).

Em 1905, Albert Einstein enquanto trabalhava como inspetor da Repartição de Patentes de Berna também se dedicava ao estudo das novas teorias que estavam brotando na física. Diante do problema encontrado por Hertz, Einstein decidiu propor uma sugestão inspirado pelos mesmos conceitos de *quantum* com que Planck havia explicado a radiação de Corpo Negro. Einstein determinou que as placas recebiam a energia dos fótons de luz até que os elétrons eram excitados das camadas superiores para o circuito, na forma de uma corrente. Ele percebeu que não somente os pequenos osciladores que compõem a matéria respeitam princípios de quantização, mas também a própria luz. Assumindo que a energia da própria

radiação eletromagnética é “transportada” em pequenos pacotes $h\nu$, Einstein mostrou a razão do porquê se observar corrente apenas a partir de certas frequências, demonstrando que tais frequências estariam assim, associadas a certos valores energéticos (GOLDFARB, 1987).

Para uma placa de certo material deveria existir portanto uma forma de prever qual seria o comprimento de luz necessário para se observar corrente. Einstein definiu que esse comprimento de onda seria função da estrutura do material. Dessa forma cada material possuiria um valor λ_0 a partir do qual seus elétrons seriam ejetados. Em função da frequência, essa grandeza é conhecida como *Função Trabalho* de um material (ϕ) (BALL, 1962). Assim, de acordo com Einstein:

$$E_k = h\nu - h\nu_0, \quad (21)$$

onde $h\nu$ é a energia da luz e $h\nu_0$ a energia necessária para ejetar o elétron. Da diferença entre essas energias sobra o montante E_k que representa a energia cinética do elétron (RESNICK; EISBERG, 1979). A equação de Einstein para o efeito fotoelétrico foi confirmada por medidas cuidadosas que forneceram meios para se determinar com grande precisão o valor da constante de Planck e lhe rendendo um Nobel de Física em 1922 (MOORE, 1976).

3.3.3 OS ESPECTROS ATÔMICOS

Já em 1663, Newton oferecia a ideia de que a luz poderia ser decomposta em suas diversas componentes através do uso de um prisma. Nascido em 1787, Josef Fraunhofer, um hábil fabricante de vidro e encarregado da parte de óptica, aperfeiçoou o prisma de Newton com o uso de um telescópio de teodolito o que lhe permitiu não somente observar as componentes da luz branca mas também uma infinidade de linhas que compunham aquele espectro, também conseguindo medir e analisar com precisão as mais de 700 linhas observadas em 1823 com o uso de seu próprio retículo de transmissão¹⁵(SIMON; MCQUARRIE, 1997).

Esse método de sondagem da luz passou a ser conhecido como *espectroscopia*. Em um espectroscópio, ao olharmos uma luz branca proveniente de uma fonte incandescente, vemos um espectro contínuo formando um arco-íris, se entretanto, for colocado um gás entre a fonte e o espectroscópio, um exame cuidadoso revelará que o espectro não é completamente contínuo, possui certas lacunas, trata-se de um espectro de absorção (BALL, 1962). Átomos absorvem luz, assim como a emitem. Um determinado átomo absorverá mais fortemente a luz com as frequências nas quais ele está “sintonizado” - ou seja, aquelas mesmas que que ele próprio emite. Dessa forma quando um feixe de luz branca atravessa o gás, os átomos deste absorvem de maneira seletiva as frequências da luz do feixe. A luz absorvida é novamente irradiada, mas em todas as direções, em vez de apenas na direção do feixe incidente. Quando a luz que permaneceu no feixe é espalhada formando um espectro, as frequências que foram absorvidas revelam-se como linhas escuras no espectro obtido, que de outro modo seria contínuo. As posições dessas linhas escuras correspondem exatamente às posições das linhas do espectro de emissão do mesmo gás (SILVA, 2007).

¹⁵Criado por ele próprio quase 30 anos após suas primeiras observações.

Embora seja uma fonte de luz incandescente, o espectro de luz que o sol produz não é contínuo. Existem muitas linhas de absorção, atualmente conhecidas como **Linhas de Fraunhofer**, aquelas mesmas 700 observadas pelo físico (MOORE, 1976). Linhas semelhantes são encontradas no espectro produzido pelas estrelas. Essas linhas indicam que o sol (e outras estrelas) é circundado por uma atmosfera de gases mais frios, que absorvem algumas das frequências da luz proveniente do corpo principal. A análise dessas linhas revelou portanto a composição química da atmosfera dessas fontes (SIMON; MCQUARRIE, 1997). Em 1868, análises espectroscópicas do sol revelaram algumas linhas espectrais diferentes daquelas que se conhecia na terra. Essas linhas identificavam um novo elemento, que foi chamado de hélio, denominação alusiva a Hélios o deus grego¹⁶ (RESNICK; EISBERG, 1979).

Dentre os espectros estudados, o do hidrogênio era o mais simples e também o mais ordenado, possuindo quatro principais linhas distinguíveis. As quatro mais destacadas linhas do hidrogênio, todas situadas na parte visível do espectro de luz, já tinham sido cuidadosamente medidas desde 1862 pelo astrônomo sueco A.S. Angstrom¹⁷. Com essa base o professor suíço Johann Jakob Balmer obteve uma expressão matemática capaz de prever quase exatamente as frequências das quatro linhas visíveis do hidrogênio - e outras na região do ultravioleta, posteriormente confirmadas (POTTER, 1962)

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (22)$$

essa equação expressava valores de comprimentos de onda em angstroms ($10^{-10}m$) e apresentava a variável n , esta seria obrigatoriamente um número inteiro e positivo. Esse advento impulsionou a busca por fórmulas empíricas similares que se aplicariam a outros elementos. A maior parte desse trabalho foi feito por Rydberg em 1890, que considerou conveniente lidar com o recíproco do comprimento de onda ($\tilde{\nu}$) das linhas em vez de seu comprimento de onda (λ)(MOSS, 1973). Dessa forma obteve:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (23)$$

$$R_H = 10967757,6 \quad m^{-1} \quad n = 3,4,5,\dots,n + z.$$

A constante n seguia as mesmas restrições que as de Balmer, porém deveria assumir valores iguais ou superiores a 3. Rydberg também conseguiu modelar esta mesma expressão para elementos alcalinos com sucesso, obtendo:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(m - a)^2} - \frac{1}{(n - b)^2} \right], \quad (24)$$

¹⁶Hélio ($H\lambda\iota\omicron\varsigma$) é a personificação do Sol na mitologia grega. É filho dos titãs Hiperião e Teia, tendo como irmãs Eos, o amanhecer, e Selene, a Lua.

¹⁷1814-1874

Em que m seria a massa atômica do composto. Baseado nesse modelo uma série de físicos se dedicaram para representar o comportamento das linhas espectrais do hidrogênio em diferentes faixas da radiação eletromagnética (BUTTERWORTH, 2017):

Lyman - UV

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right);$$

$$n = 2, 3, 4, 5\dots$$

Balmer - UV(próximo)/Vis:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right);$$

$$n = 3, 4, 5, 6\dots$$

Paschen - Infravermelho:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right);$$

$$n = 4, 5, 6, 7\dots$$

Bracket - Infravermelho:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right);$$

$$n = 5, 6, 7, 8\dots$$

e Pfund - Infravermelho:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

$$n = 6, 7, 8, 9\dots$$

Embora os avanços na espectroscopia tenham sido consideráveis após os trabalhos de Rydberg e Fraunhofer, houve um avanço lento no entendimento de como essas linhas surgiam. Até o século XIX acreditava-se que as linhas espectrais dos átomos eram produzidas simultaneamente por cada átomo individual agindo como um oscilador, dotado de um grande número de períodos diferentes de vibração. Arthur Conway, em 1907, propôs que na verdade cada linha espectral seria emitida por um único átomo em estado anormal, capaz de vibrações específicas. A interpretação dos espectros atômicos foi finalmente solucionado por um ávido estudante dos trabalhos de Rutherford, Niels Bohr nascido em 1885 na Dinamarca. Bohr aceitou

a interpretação de Conway, atribuindo aos elétrons de cada átomo a responsabilidade pelas emissões (PAULA; ATKINS, 2017).

3.3.4 O TRABALHO DE BOHR

Ao estudar os espectros atômicos Bohr introduziu uma nova forma de análise, voltando-se para os modelos atômicos inferiu 8 pontos (RESNICK; EISBERG, 1979):

1. As linhas espectrais são produzidas por átomos, uma de cada vez.
2. Um único elétron é responsável por dada linha.
3. O átomo de Rutherford é o modelo correto.
4. As leis quânticas se aplicam aos saltos entre diferentes estados caracterizados por valores discretos de *momentum* angular e energia.
5. O *momentum* angular será ($L = n \frac{h}{2\pi}$), onde n deve ser um número inteiro.
6. Dois estados diferentes do elétron estão envolvidos no átomo. São chamados de estados estacionários permitidos.
7. A equação de Planck-Einstein ($\varepsilon = h\nu$) vale para a emissão e absorção de um quantum de energia, assim:

$$h\nu = E_1 - E_2. \quad (25)$$

8. Devemos renunciar a todas as tentativas de visualizar classicamente o comportamento do elétron durante uma transição do átomo de um estado estacionário a outro.

Após apresentar essas ideias conflitantes com a visão clássica para o modelo atômico, Bohr dedicou-se a comprová-las. Para determinar as órbitas nas quais o elétron iria orbitar Bohr utilizou a condição do *momentum* angular, assumindo uma partícula de massa m em uma velocidade v em uma circunferência de raio r . Bohr viu também a necessidade de assumir um número inteiro n que satisfizesse a modelagem do problema (GRIFFITHS, 2008). Dessa forma:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}, \quad (26)$$

assumindo os resultados experimentais que atestaram que o elétron seria um corpúsculo de carga negativa (e^-) e o núcleo de carga positiva ($Z|e^-|$), introduziu a força eletrostática de atração, que deve ser compensada pela força centrífuga na rotação, para que se mantenha estável (BERMAN, 2018),

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (27)$$

Assim, utilizando a condição de quantização do *momentum* angular, Eq.(26), obtemos os valores permitidos para os raios das órbitas:

$$r = \frac{\varepsilon n^2 h^2}{\pi m e^2 Z}, \quad (28)$$

que por sua vez também tornam-se quantizados, ou seja, não é possível ter qualquer valor para o raio r , apenas valores restritos aos valores de n . Por exemplo, para o hidrogênio ($Z = 1$) no seu estado fundamental ($n = 1$) observamos que:

$$r = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad (29)$$

que passaria a ser conhecido como o *Raio de Bohr*, o raio do mais baixo orbital eletrônico, posteriormente atestado pela teoria quântica moderna. Bohr também se voltou para a energia desse modelo, definindo como:

$$E = - \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{Z^2}{n^2} \right). \quad (30)$$

Com essa expressão avaliou como seria o comportamento da energia para uma transição ($n_i \rightarrow n_f$):

$$\Delta E = - \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{Z^2}{n_f^2} - \frac{Z^2}{n_i^2} \right). \quad (31)$$

Para $\Delta E = h\nu$ e $\nu = c\tilde{\nu}$:

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}, \quad (32)$$

logo:

$$\tilde{\nu} = - \frac{1}{ch} \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{Z^2}{n_f^2} - \frac{Z^2}{n_i^2} \right). \quad (33)$$

Esse resultado também é uma das consequências da quantização postulada do *momentum* angular, que determina as energias permitidas em cada transição eletrônica. Isto é, as energias são discretas não podendo assumir qualquer valor. Para a surpresa da comunidade acadêmica essa equação obtida por Bohr atestava suas hipóteses sobre o modelo e espectros atômicos uma vez que, quando avaliada para o átomo de H as transições entre os estados n forneciam os mesmos valores observados nos experimentos (BERMAN, 2018).

3.4 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Por volta da década de 20, Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg trabalhavam independentemente buscando métodos matemáticos que fossem compatíveis com a característica dual (onda-partícula) da matéria. Schrödinger¹⁸ baseou-se no estudo físico das ondas já existentes e formulou sua conhecida '*Mecânica Ondulatória* (1926)', já Heisenberg voltou sua atenção para a abstração matemática, levando-o a desenvolver sua complexa '*Mecânica Matricial* (1925)' (MOSS, 1973). Embora fossem matematicamente diferentes ambos os métodos eram equivalentes na análise de partículas e no fundamento de suas considerações, ambas representam a estrutura fundamental da '*Mecânica Quântica*' (BUTTERWORTH, 2017).

¹⁸Nascido na Áustria em 1887, inicialmente trabalhou como físico experimental mas decidiu "migrar" para a física teórica inspirado pelas teorias quânticas que se iniciavam através de Einstein, Bohr, De Broglie e Planck

A equação de Schrödinger acabou sendo mais difundida no meio acadêmico, uma vez que sua linguagem matemática era mais familiar, estruturada no conceito de equações diferenciais e álgebra linear. Schrödinger partiu da equação de onda (1). Ao fazer $u(x,t) = w(x)e^{2\pi i\nu t}$ obteve uma equação diferencial ordinária para a função independente do tempo $w(x)$:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

$$\frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} w = 0. \quad (34)$$

Uma vez removida a dependência temporal, Schrödinger precisava adequar essa equação a uma onda material, introduzindo a relação de De Broglie. Da mesma forma aplicou o conceito de energia total já estabelecido pela mecânica Newtoniana:

$$\text{Energia Total} = \text{Energia Cinética} + \text{Energia Potencial},$$

ou seja:

$$E = K + U, \quad (35)$$

sendo

$$E = \frac{p^2}{2m} + U, \quad (36)$$

e

$$p = [2m(E - U)]^{1/2}. \quad (37)$$

Em 12 de dezembro de 1929, embora já tivesse realizado grandes avanços nesse campo entre 1923 e 1924, Louis de Broglie publicava o artigo intitulado 'La nature ondulatoire de l'électron', parte de sua tese 'Recherches sur la théorie des quanta' que lhe renderia o Nobel de Física. Nesse trabalho Broglie introduz uma nova visão sobre a matéria.

Para Broglie os elétrons em um átomo não apresentariam um movimento translacional em suas "órbitas, mas sim, oscilariam¹⁹. Os elétrons oscilariam espacialmente, porém respeitando as mesmas condições discretas necessárias para uma onda em uma corda fixa, uma vez que, ao oscilarem os elétrons irão se submeter a uma série de interações construtivas e destrutivas, dessa interação a única forma do elétron, em seu comportamento ondulatório, existir em um sistema ligado será oscilando de forma harmônica, com comprimento de onda segundo o apresentado pela equação (38) (BROGLIE, 1976).

Esse princípio pode ser observado nas figuras (6) e (7).

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (38)$$

Este conceito foi utilizado por Schrödinger, de forma que

$$\lambda = \frac{h}{p} = h [2m(E - U)]^{1/2}, \quad (39)$$

¹⁹Como ondas em uma corda fixa.

Figura 6 – Modos de oscilação possíveis para um elétron ligado. Respectivamente $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$ e $n = 6$.



Fonte: (SIMON; MCQUARRIE, 1997)

Figura 7 – Oscilação discreta (esquerda) e não discreta (direita). Diante de oscilações não discretizadas se promove uma série de interações destrutivas que levam a aniquilação desse estado.



Fonte: (SIMON; MCQUARRIE, 1997)

juntamente com $\nu = \frac{v}{\lambda}$, é possível mostrar que:

$$\nu^2 = \frac{v^2}{\lambda^2} = \frac{2mv^2(E - U)}{h^2}. \quad (40)$$

Em seguida, substituindo a expressão da velocidade (40) na própria equação de onda separada (34) e assumindo a solução w como Ψ , temos:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\Psi = 0. \quad (41)$$

Ao estendermos essa expressão de uma dimensão para três dimensões espaciais de um sistema podemos utilizar o operador Laplaciano (∇^2):

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (42)$$

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\Psi = 0.$$

Utilizando $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, obtemos a equação de Schrödinger, expressa pelo operador Hamiltoniano \hat{H} :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (43)$$

ou ainda, para uma dependência temporal teríamos:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi. \quad (44)$$

A equação obtida por Schrödinger, assim como a equação de onda simples (1), possuem soluções que respeitam as condições de contorno impostas pelo sistema. A energia potencial U representa o tipo de interação que ocorre no sistema, ou seja, é determinado pela estrutura do sistema físico a ser estudado. É possível dizer que interações entre partículas confinam ou limitam a dinâmica do sistema. Por exemplo, um potencial eletrostático mantém uma carga negativa próximo a uma carga positiva. De acordo com o que estudamos anteriormente, sempre que houver algum tipo de energia potencial que confina uma partícula em uma dada região do espaço, existirá um *problema de valor de contorno*. As consequências disso são: comportamentos/estados estacionários, parâmetros *quantizados* cujo quantidade total deles está relacionado com o número de graus de liberdade do sistema, conjunto de soluções que formam um espaço vetorial. Portanto, esta equação estabelece qual a forma para uma função de onda Ψ caso seja conhecida qual a força que atua sobre a partícula associada, especificando a energia potencial correspondente, essa função solução será portanto associada a essa energia (PAULA; ATKINS, 2017).

A fundamentação da mecânica ondulatória e seu principal fruto - a Equação de Schrödinger, levou a comunidade acadêmica ao estudo de modelos mais complexos, à sondagem das funções soluções para esses modelos e a eventual busca por outros observáveis. Essa abordagem levaria à definição dos postulados que sustentariam a mecânica quântica e a um estudo mais profundo das funções de onda por Born (RESNICK; EISBERG, 1979).

3.5 O FORMALISMO DA TEORIA QUÂNTICA

A teoria quântica é baseada em dois constructos: Funções de Onda e Operadores, definidos através de postulados.

POSTULADO 1: Para cada estado de um sistema físico em um tempo t existe uma função Ψ associada que descreve o estado tão completamente quanto possível (MOORE, 1976).

POSTULADO 2: A função de onda $\Psi(p,t)$ e suas derivadas devem ser contínuas, finitas e unívocas para toda coordenada p (usualmente x , y e z) (MOORE, 1976).

Essas funções são conhecidas como funções de onda e possuem certas características específicas, como o fato de satisfazerem as condições que definem vetores abstratos. Para representar um possível estado físico a função de onda ψ deve obedecer a seguinte condição de normalização, ou seja:

$$\int_{\text{todo espaço}} |\psi|^2 d\tau = 1. \quad (45)$$

Isso é baseado na interpretação de Max Born, na qual $|\psi|^2$ representa uma densidade de probabilidade. Assim, tal condição significa que se considerarmos todo o espaço, a probabilidade

de encontrar a partícula em algum lugar é de 100%. Se não é imposta essa condição, não faria sentido a interpretação probabilística. Quando não normalizada, pressupõe-se uma constante N , conhecida como constante de normalização, que será responsável por adequar a função a essa condição (ATKINS, 2009).

$$\psi(\text{normalizada}) = N\psi,$$

$$\int_{\text{todo espaço}} N^2 |\psi|^2 d\tau = 1. \quad (46)$$

O conjunto de todas as funções de quadrado integrável em um intervalo específico constitui o espaço vetorial de Hilbert²⁰. Considerando um estado físico descrito por uma função de onda, a probabilidade associada a um intervalo $(a-b)$ será descrito por:

$$\int_a^b \psi^* \psi d\tau = P. \quad (47)$$

Uma função de onda, como apresentado no segundo postulado, deve ser monovalorada, para cada ponto da função em um estado deve portanto existir apenas uma correspondente no sistema representativo, não possuindo intervalos de invalidez para si nem suas derivadas (BERMAN, 2018).

Através do terceiro postulado da mecânica quântica, introduzimos o conceito de *observável*:

POSTULADO 3: Para cada observável na mecânica clássica existe um operador linear e Hermitiano na mecânica quântica (MOORE, 1976).

Para cada observável (grandeza física de interesse: posição, momento linear, momento angular, energia, etc.) na mecânica clássica observamos suas correspondentes na mecânica quântica, as quais são representadas por operadores Hermitianos (PAULA; ATKINS, 2017). Operadores são "operações" lineares aplicáveis às funções de onda, de forma a extrair um escalar correspondente ao observável de interesse e são classificados como Hermitianos, caso sigam a condição de que, para quaisquer funções Ψ :

$$\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 (\hat{F} \Psi_1)^* d\tau. \quad (48)$$

Uma vez definido que na mecânica quântica existem observáveis mensuráveis e que, através do uso de operadores lineares é possível obtê-los, nos resta avaliarmos como pode-se dar o processo de determinação de um observável (PAULA; ATKINS, 2017).

O quarto e o quinto postulado da mecânica quântica nos fornece dois métodos para a extração de um escalar que corresponda a grandeza física sondada.

²⁰Funções de onda "vivem" no espaço de Hilbert.

POSTULADO 4: Os resultados permitidos de uma medida da quantidade representada por \hat{F} são quaisquer dos autovalores f , para os quais $\hat{F}\Psi_i = f\Psi_i$ (MOORE, 1976).

POSTULADO 5: A média ou valor esperado $\langle F \rangle$ de qualquer f observável, correspondente a um operador \hat{F} , pode ser obtida através da fórmula: $\int_a^b \Psi \hat{F} \Psi d\tau$ (MOORE, 1976).

O quarto postulado, também conhecido como teorema do autovalor, nos apresenta a ideia de que, considerando uma função de onda Ψ que seja autofunção de um certo operador \hat{F} , o observável correspondente ao operador pode ser obtido pela aplicação direta desse operador, de forma que:

$$\underbrace{\hat{F}}_* \underbrace{\Psi}_{**} = \underbrace{f}_{***} \underbrace{\Psi}_{**} \quad (49)$$

- * Operador correspondente ao observável desejado;
- ** Função de onda, que deve ser autofunção do operador;
- *** Autovalor, o escalar correspondente ao observável desejado.

O conjunto de todos os autovalores de um operador é chamado de seu espectro de soluções.

Porém, nem todas as funções de onda serão autofunções de dado operador (como funções de onda que não sejam ortonormais), por exemplo o operador que determina a posição de uma partícula $\hat{X} = \chi$, para esses casos recorre-se ao quinto postulado (MOSS, 1973). O escalar correspondente a posição de uma partícula em dado estado por exemplo, será determinada através de:

$$\hat{X} = \langle \chi \rangle = \int_a^b \Psi \hat{X} \Psi d\tau. \quad (50)$$

É importante mencionar que algumas vezes duas ou mais autofunções linearmente independentes dividem o mesmo autovalor, nesses casos o espectro de soluções é chamado *degenerado* (MOSS, 1973).

Fica evidente após o contato com os primeiros postulados que a linguagem utilizada para se estruturar a mecânica quântica foi a própria álgebra linear.

Uma pergunta que podemos fazer é: A ordem com a qual medimos dois observáveis é importante? Partindo dessa questão, uma propriedade de certas operações matemáticas foi estendida e posteriormente verificada para a mecânica quântica, a comutação²¹ (GRIFFITHS, 2008).

Ao tentarmos obter as componentes r e p de uma partícula em um estado Ψ obteríamos:

²¹A comutação (e consequentemente a não comutação) é uma propriedade corriqueira nos nossos dias, sabemos que $(1 - 2 = -1)$ e que $(2 - 1 = 1)$, em contrapartida $(2.1 = 2)$ e $(1.2 = 2)$. Um exemplo prático de operações não comutativas é o seguinte: Seja \hat{T} a operação de colocar o tênis e \hat{M} a operação de colocar a meia. A sequência $\hat{T}\hat{M}$ não produz o mesmo resultado que $\hat{M}\hat{T}$.

$$\begin{aligned}\hat{r}\hat{p}\Psi(r) &= r \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} (\Psi(r)) \right], \\ \hat{r}\hat{p}\Psi(r) &= \frac{r\hbar}{i} \Psi'(r).\end{aligned}\tag{51}$$

Agora para:

$$\begin{aligned}\hat{p}\hat{r}\Psi(r) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} [r (\Psi(r))], \\ \hat{p}\hat{r}\Psi(r) &= \frac{\hbar}{i} \Psi(r) + \frac{\hbar}{i} r \Psi'(r).\end{aligned}\tag{52}$$

Perceba que obteve-se resultados diferentes para cada caso. Ao verificarmos o comutador $[\hat{r}, \hat{p}]\Psi = [\hat{r}\hat{p} - \hat{p}\hat{r}]\Psi = \hat{C}\Psi$ observamos que:

$$\frac{r\hbar}{i} \Psi'(r) - \frac{\hbar}{i} \Psi(r) + \frac{\hbar}{i} r \Psi'(r) = \hat{C}\Psi,\tag{53}$$

$$\hat{C} = -\frac{i\hbar}{i^2} = i\hbar.\tag{54}$$

Para operadores que comutem, como independente da ordem de suas aplicações teremos o mesmo resultado, o comutador será 0.

Embora seja fácil aceitar esse resultado quando tratamos matematicamente, ao analisarmos o sentido físico desse resultado nos deparamos com uma incompatibilidade em relação a mecânica clássica. Caso fizéssemos duas medidas na mecânica clássica (por exemplo a energia cinética e o momento linear de uma maçã que cai), não importa o tipo nem a ordem de tais medidas, os resultados serão iguais; porém, na mecânica quântica, podemos ter certas grandezas que se “modificam” dependendo da ordem em que são analisadas, algo completamente anti-intuitivo para os físicos da época. Diante dessa “estranheza” o físico Werner Heisenberg decidiu estruturar seu chamado *Princípio da Incerteza*.

Se dois operadores \hat{A} e \hat{B} comutam, então existe um sistema completo de autovetores comuns aos dois operadores, ou seja, compartilham seus espaços vetoriais, porém quando dois ou mais operadores não comutam eles possuem espaços vetoriais diferentes (RESNICK; EISBERG, 1979). Uma vez que não compartilham do mesmo espaço vetorial, ao se realizar uma medida desses observáveis incompatíveis temos uma perturbação mútua que resulta em uma incerteza na medida. Matematicamente Heisenberg apresentou esse fundamento como:

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle \hat{A}, \hat{B} \rangle \right)^2,\tag{55}$$

mais popularizada em função dos operadores momento linear (p) e posição (x):

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2},\tag{56}$$

e a menos popular, relação da energia com o tempo:

$$\sigma_E \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (57)$$

Em conclusão,

“One of the crucial notions is that of repeatability which we show is implicitly assumed in most of the axiomatic treatments of quantum mechanics, but whose abandonment leads to a much more flexible approach to measurement theory” (DAVIES; LEWIS, 1976)

como é colocado por Lewis e Davies (1976), uma das noções cruciais que surge do trabalho de Heisenberg é a da repetibilidade²², que é implicitamente assumida quando tratamos ao assumir a maioria dos tratamentos axiomáticos da mecânica quântica, mas cujo abandono leva a muito abordagem mais flexível à teoria de medição.

²²Embora não seja independente do “sentido”.

4 METODOLOGIA

4.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Para a resolução da Equação de Schrödinger para o Átomo de Hidrogênio foram utilizados métodos matemáticos como a separação de variáveis em equações diferenciais parciais avaliação de parâmetros de contorno de equações diferenciais e cálculo diferencial e integral.

4.2 EQUAÇÃO DE DIRAC

Para a resolução da Equação de Dirac foi utilizado métodos algébricos e matriciais, além de considerações através de notação covariante.

5 DESENVOLVIMENTO

If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms...

Richard P. Feynman

Neste capítulo se deu o desenvolvimento dos cálculos, partindo das mesmas considerações que Schrödinger, Bohr, Einstein e Dirac partiram.

Se utilizou de métodos matemáticos para demonstrar de maneira clara como os números quânticos emergem espontaneamente da estrutura do modelo físico para o átomo de H. Apresentando-os e suas consequências.

Esse capítulo é dividido em duas seções - O Átomo de Hidrogênio: na qual se utilizou da Equação de Schrödinger aplicada ao modelo tridimensional correspondente a um átomo de H visando se obter os números quânticos n , l e m , além de sua energia de ionização, seu raio fundamental e suas funções de onda, fazendo analogia ao modelo de Bohr; - O Modelo de Dirac: na qual se utilizou da Equação de Schrödinger e de considerações relativísticas para se obter o número quântico s e sondar as consequências de sua existência.

5.1 O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Conforme a epígrafe deste capítulo, Richard P. Feynman destaca que a *“hipótese atômica de que todas as coisas são feitas de átomos”* seria a afirmação que conteria a maior quantidade de informações na menor quantidade de palavras e que a partir da qual poderíamos reconstruir nosso conhecimento científico, caso houvesse algum cataclisma ou algo que destruísse todo o nosso conhecimento científico (FEYNMAN, 1977). O átomo mais simples é o de hidrogênio, consiste de um próton e um elétron cuja interação é descrita pelas forças eletromagnéticas. Mas será que essa simplicidade também se encontra nos modelos matemáticos propostos a descrever as propriedades de átomo?

Estudamos anteriormente o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, contudo a quantização era um postulado do modelo e não uma consequência dele. Também já falamos

sobre a equação de Schrödinger, e o intuito agora é resolver essa equação para o átomo de hidrogênio, que foi o primeiro sistema que Schrödinger tratou com sua teoria quântica (RESNICK; EISBERG, 1979). Além disso, o caráter tridimensional desse sistema permite que ele tenha momento angular, veremos que em função disso surgem novos fenômenos na mecânica quântica. Tais fenômenos envolvendo momento angular não ocorrem em uma dimensão (RESNICK; EISBERG, 1979). Portanto, na sequência tentaremos mostrar a resposta para a seguinte pergunta: Se além da sentença destacada por Feynman também estivesse disponível a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio o que teria que ser feito para conseguir extrair alguma informação disso tudo? Em particular, a informação que queremos é determinar a “origem” dos números quânticos ensinados nas aulas de química. Contudo, já sabemos que se trata de um sistema confinado (“bounded system”) em três dimensões e que por isso devemos esperar três parâmetros quantizados.

5.1.1 CORREÇÃO PARA A MASSA NUCLEAR FINITA

O elétron e o núcleo se movem em torno de seu centro de massa comum. A massa reduzida atua como uma análise do centro de massa do sistema e é expresso por:

$$\mu = \left(\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right). \quad (58)$$

e é introduzida como uma ferramenta para aproximar o sistema de um modelo mais realístico.

5.1.2 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER EM 3 DIMENSÕES

Considerando a correção de massa reduzida, a equação de Schrödinger é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t^2}, \quad (59)$$

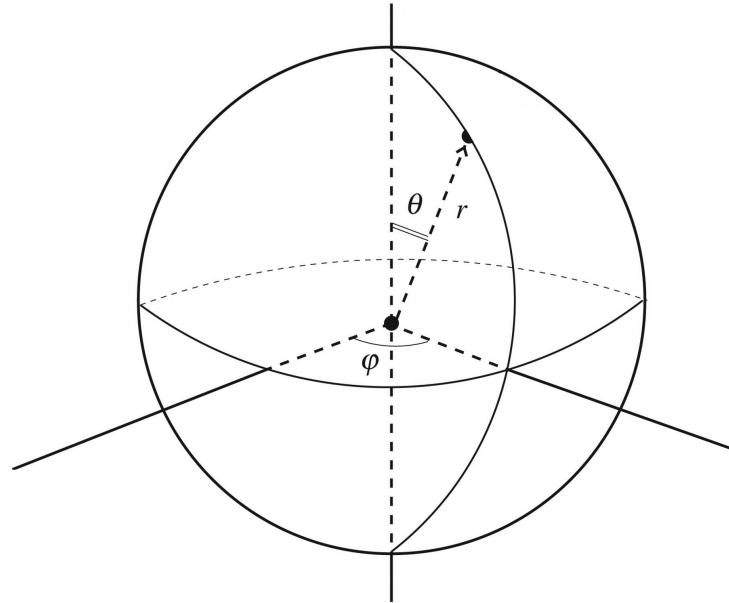
lembrando que o operador Laplaciano ∇^2 corresponde às derivadas espaciais. Outra simplificação é considerar que a interação entre os componentes do sistema é independente do tempo, ou seja, o potencial associado ao sistema terá dependência apenas da posição, de forma que $V \equiv V(\vec{r})$. Dessa forma é possível utilizar separação de variáveis e mostrar que

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{iE}{\hbar} t},$$

sendo que a autofunção $\psi(\vec{r})$ corresponde a denominada equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (60)$$

Para descrever o sistema do átomo de hidrogênio é mais conveniente adotar o sistema de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Este modelo de coordenadas utiliza contribuintes radiais (r) e contribuintes angulares (θ, ϕ) .

Figura 8 – Ângulos azimutal (θ) e polar (ϕ) em coordenadas esféricas.

Fonte: (LI, 2003)

⊗ Ângulo polar: θ ⊗ Ângulo azimutal: ϕ

Assim, devemos utilizar o operador Laplaciano em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (61)$$

Consequentemente a equação de Schrödinger independente do tempo (59), em coordenadas polares pode ser expressa por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] + V\psi = E\psi. \quad (62)$$

sendo a função de onda $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$, ou seja temos um equação diferencial parcial em coordenadas esféricas que possui dependências angulares e radiais, dessa forma nosso primeiro passo será procurar soluções que sejam separáveis, separando a parte radial dos componentes angulares em sistemas limitados, visando-se obter soluções do tipo:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \phi). \quad (63)$$

Conforme essa suposição de solução (63) na Eq.(62) e obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right) \right]$$

$$+ V\mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta,\phi) = E\mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta,\phi). \quad (64)$$

É importante lembrar que os operadores $\frac{\partial}{\partial\theta}$ e $\frac{\partial}{\partial\phi}$ atuam sobre a função angular $\mathcal{Y}(\theta,\phi)$, já o operador $\frac{\partial}{\partial r}$ irá atuar sobre a função radial $\mathcal{R}(r)$, de forma que obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\mathcal{Y}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) + \frac{\mathcal{R}}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\mathcal{Y}}{\partial\theta} \right) + \frac{\mathcal{R}}{r^2 \sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2\mathcal{Y}}{\partial\phi^2} \right) \right] + V(r)\mathcal{R}\mathcal{Y} = E\mathcal{R}\mathcal{Y}. \quad (65)$$

Com o intuito de separar a parte radial da parte angular, divide-se a Eq.(65) por $\mathcal{R}\mathcal{Y}$ e a multiplicamos pelo termo $\frac{-2\mu r^2}{\hbar^2}$:

$$-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \frac{1}{\mathcal{R}\mathcal{Y}} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left[\frac{\mathcal{Y}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) + \frac{\mathcal{R}}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\mathcal{Y}}{\partial\theta} \right) + \frac{\mathcal{R}}{r^2 \sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2\mathcal{Y}}{\partial\phi^2} \right) \right] + V_{(r)}\mathcal{R}\mathcal{Y} = -\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \frac{1}{\mathcal{R}\mathcal{Y}} E\mathcal{R}\mathcal{Y},$$

cuja simplificação de termos resulta na seguinte equação

$$\frac{1}{\mathcal{R}} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) + \frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\mathcal{Y}}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2\mathcal{Y}}{\partial\phi^2} \right) = -\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)].$$

Agora, apenas reordenando os termos chegamos a:

$$\frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\mathcal{Y}}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2\mathcal{Y}}{\partial\phi^2} \right) + \frac{1}{\mathcal{R}} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0. \quad (66)$$

A equação (66) nos apresenta uma expressão separável em duas partes, uma dependente das componentes angulares $\mathcal{Y}(\theta,\phi)$ **à direita** e outra dependente apenas da componente radial $\mathcal{R}(r)$, **à esquerda**. Para que a igualdade seja satisfeita cada termo deve representar uma constante, que em módulo deve ser a mesma. Por conveniência adotaremos a constante de separação como sendo $l(l+1)$ ou (l^2+l) . Conforme isso, obteremos as seguintes equações:

$$\underbrace{\frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\mathcal{Y}}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2\mathcal{Y}}{\partial\phi^2} \right)}_{\text{Dependência Angular}} = \underbrace{-\frac{1}{\mathcal{R}} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)]}_{\text{Dependência Radial}} = l(l+1), \quad (67)$$

que ao serem separadas nos forneceram uma equação diferencial ordinária para a parte radial e uma equação diferencial parcial para a parte angular:

$$\frac{1}{\mathcal{R}} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = l(l+1) \quad (68)$$

e

$$\frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\mathcal{Y}}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2\mathcal{Y}}{\partial\phi^2} \right) = -l(l+1). \quad (69)$$

Observe que o potencial de interação está apenas na equação radial, isto é, estamos assumindo que o potencial seja invariante perante variações angulares. Tal fato ocorre para o potencial eletrostático que descreve a interação entre um próton e um elétron. Só definiremos $V(r)$ ao resolvermos a equação radial. Antes iremos demonstrar a solução para a parte angular.

5.1.3 A EQUAÇÃO ANGULAR

É imprescindível lembrar que a equação (69), que corresponde a parte angular é uma equação bastante estudada no contexto de Eletrodinâmica Clássica (JACKSON, 1999), conforme mencionado anteriormente. Portanto, os resultados dessa parte não são exclusivos da teoria quântica e não correspondem a uma avanço em termos de métodos de física-matemática. Tentaremos utilizar o método de separação de variáveis novamente. Para isso vamos multiplicar a equação (69) por $\mathcal{Y} \sin^2 \theta$:

$$\mathcal{Y} \sin^2 \theta \left[\frac{1}{\mathcal{Y}} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\mathcal{Y} \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \phi^2} \right) \right] = -l(l+1) \mathcal{Y} \sin^2 \theta,$$

de tal maneira que obtemos o seguinte resultado:

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \phi^2} = -l(l+1) \mathcal{Y} \sin^2 \theta. \quad (70)$$

Tentaremos na sequência a separação de variáveis assumindo que a função angular $\mathcal{Y}(\theta, \phi)$ pode ser expressa por duas funções, uma polar e outra azimutal, ou seja,

$$\mathcal{Y}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi). \quad (71)$$

Substituindo a solução (71) na Eq.(70), é possível obter

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (\Theta(\theta) \Phi(\phi))}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \Theta(\theta) \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} + l(l+1) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \sin^2 \theta = 0. \quad (72)$$

Os próximos passos descritos são baseados na divisão da Eq.(72) por $(\Theta \Phi)$:

$$\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + l(l+1) \sin^2 \theta = 0,$$

$$\frac{1}{\Theta} \left\{ \left[\sin \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} \Theta + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0.$$

Podemos então separar esta equação em uma parte dependente apenas do ângulo azimutal e outra dependente apenas do ângulo polar. Escolhemos como constante de separação m^2 :

$$\frac{1}{\Theta} \left\{ \left[\sin \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} \Theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = m^2,$$

e assim teremos as seguintes equações ordinárias para resolver:

$$\frac{1}{\Theta} \left\{ \left[\sin \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} \Theta = m^2 \quad (73)$$

e

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2. \quad (74)$$

Começamos com a Eq. (74) que é mais fácil de ser resolvida (é uma equação equivalente a de um oscilador harmônico clássico)

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi,$$

cuja solução pode ser dada como

$$\Phi(\phi) = Ae^{im\phi} + B^{-im\phi}.$$

Para simplificar a notação, assume-se:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}, \quad (75)$$

de tal maneira que m pode ter valores positivos ou negativos e, por conveniência, quando ϕ avança 2π , voltamos ao mesmo ponto no espaço. Dada a condição de continuidade da função temos:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi),$$

o que está relacionado com a simetria esférica do sistema, pois se ao percorrer um ângulo de 2π retornamos ao local inicial. Utilizando esse fato na Eq.(75) teremos

$$e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi}.$$

Utilizando as propriedades da função exponencial

$$e^{im\phi} e^{im2\pi} = e^{im\phi},$$

o que resulta na seguinte equação

$$e^{im2\pi} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m) = 1,$$

cuja igualdade é satisfeita quando m é um número que pertença ao grupo dos números inteiros, isto é,

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \dots \quad (76)$$

Observa-se aqui o surgimento do primeiro número quântico, atualmente conhecido como **Número Quântico Magnético** (m ou m_l), que surge das condições de continuidade do sistema.

Retomando a equação diferencial referente ao ângulo θ , Eq(73)

$$\left\{ \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} \Theta = m^2 \Theta$$

ou

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [l(l+1) \sin^2 \theta - m^2] \Theta = 0. \quad (77)$$

Essa equação diferencial possui maior complexidade, porém possui solução conhecida:

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos \theta), \quad (78)$$

sendo P_l^m a **função associada de Legendre**¹, que é definida por:

$$P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x). \quad (79)$$

¹Em homenagem ao matemático Adrien-Marie Legendre e em particular, surge ao se resolver a equação de Laplace (e equações diferenciais parciais) em coordenadas esféricas.

Por sua vez, $P_l(x)$ é o l -ésimo polinômio de Legendre, definido pela fórmula de Rodrigues:

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l. \quad (80)$$

Como o nome sugere, $P_l(x)$ é um (polinômio de grau l) em que x é par ou ímpar de acordo com a paridade de l . Mas $P_l(x)$ não é, em geral, um polinômio se m é ímpar ele tem um fator de $\sqrt{1-x^2}$. Na sequência, mostramos alguns desses polinômios para alguns valores de l :

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \\ P_3(x) &= \frac{1}{2} (5x^3 - 3x) \\ P_4(x) &= \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3) \\ P_5(x) &= \frac{1}{8} (63x^5 - 70x^3 + 15x). \end{aligned}$$

De forma que:

$$\begin{aligned} P_0^2(x) &= \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \\ P_2^1(x) &= (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2} (3x^2 - 1) \right] = 3x\sqrt{1-x^2} \\ P_2^2(x) &= (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 \left[\frac{1}{2} (3x^2 - 1) \right] = 3(1-x^2). \end{aligned}$$

Por outro lado, o que precisamos é $P_l^m(\cos \theta)$ e $\sqrt{1-\cos^2 \theta} = \sin \theta$, então $P_l^m(\cos \theta)$ é sempre um polinômio multiplicado por $\cos \theta$ se m é par; se m é ímpar é um polinômio multiplicado

por $\sin \theta$. Como exemplificado abaixo :

$$P_0^0 = 1$$

$$P_1^0 = \cos \theta$$

$$P_2^0 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_3^0 = \frac{1}{2} (5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$P_1^1 = \sin \theta$$

$$P_2^1 = 3 \sin \theta \cos \theta$$

$$P_3^1 = \frac{3}{2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_2^2 = 3 \sin^2 \theta$$

$$P_3^2 = 15 \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$P_3^3 = 15 \sin \theta (1 - \cos^2 \theta) .$$

Observa-se algo importante na fórmula de Rodrigues, Eq.(80). A derivada é de ordem l , e para a derivada ter um sentido físico bem definido e aceito, a ordem da derivada deve ser um número inteiro não negativo, ou seja não pode ser um derivada *fracionária*. Repare que essa restrição tem origem da definição de derivada que aprendemos desde o primeiro semestre em um curso de exatas. Além disso, na função associada de Legendre, Eq.(79), a ordem da derivada é $|m|$. Como l define o grau do polinômio, se esse grau do polinômio for maior do que a ordem da derivada o resultado sempre será nulo. Por exemplo, $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ é um polinômio de segundo grau e se $m = 3$, então $P_2^3(x) = (1 - x^2)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^3 P_2(x)$. A primeira derivada resulta em $3x$, a segunda derivada resulta em 3 e a terceira derivada a derivada de uma constante. Portanto, se $|m| > l$ temos sempre $P_l^m(x) = 0$, então para polinômios $P_l^m \neq 0$, a relação deve ser $|m| \leq l$. Com essas restrições é possível inferir que qualquer l dado, existem $(2l + 1)$ possíveis valores de m (lembrando que m deve ser um número inteiro):

$$l = 0, 1, 2, 3$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l.$$

Dessa forma, obtemos nosso segundo número quântico, o **Número Quântico Azimutal** (l) que emerge da definição de derivada. A definição de derivada também estabelece uma relação dos valores do número quântico m associados a cada valor de l . Com essas restrições temos:

$$\begin{aligned}
l &= 0, & m &= 0 \\
l &= 1, & m &= -1, 0, 1 \\
l &= 2, & m &= -2, -1, 0, 1, 2 \\
l &= 3, & m &= -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \\
l &= 4, & m &= -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4 \\
l &= 5, & m &= -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5
\end{aligned}$$

Para que essas soluções formem um espaço vetorial e para que possam representar de fato funções de onda, elas devem ser normalizadas. Para isso consideramos um elemento de volume em coordenadas esféricas,

$$d^3\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi, \quad (81)$$

que será utilizado na condição de normalização,

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \int |\mathcal{R}|^2 r^2 dr \int |\mathcal{Y}|^2 \sin\theta d\theta d\phi.$$

É conveniente normalizar a função radial \mathcal{R} separadamente da função angular \mathcal{Y} . Como elas são independentes teremos:

$$\int_0^\infty |\mathcal{R}|^2 r^2 dr = 1$$

e

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\mathcal{Y}|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1.$$

Uma vez normalizadas², as funções de onda angulares são chamadas de **harmônicos esféricos**:

$$\mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta). \quad (82)$$

sendo $\varepsilon = (-1)^m$ para $m \geq 0$ e $\varepsilon = 1$ para $m \leq 0$. Os harmônicos esféricos são ortogonais, ou seja, respeitam o delta de Kronecker.

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi [\mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi)]^* [\mathcal{Y}_{l'}^{m'}(\theta, \phi)] \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{(ll')} \delta_{(mm')},$$

$$\delta_{(uu')} = \begin{cases} u = u' \rightarrow 1 \\ u \neq u' \rightarrow 0 \end{cases}$$

As funções completas e normalizadas para $\mathcal{Y}_l^m = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ conservam o aspecto dos polinômios que encontramos pela fórmula de Rodrigues.

²Esse resultado é bastante conhecido na Eletrodinâmica.

$$\begin{aligned}
\mathcal{Y}_0^0 &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \\
\mathcal{Y}_1^0 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \\
\mathcal{Y}_2^0 &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
\mathcal{Y}_3^0 &= \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta) \\
\mathcal{Y}_1^{\pm 1} &= \pm \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\
\mathcal{Y}_2^{\pm 1} &= \pm \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 3 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\
\mathcal{Y}_3^{\pm 1} &= \pm \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} \\
\mathcal{Y}_2^{\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 3 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \\
\mathcal{Y}_3^{\pm 2} &= \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 15 \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi} \\
\mathcal{Y}_3^{\pm 3} &= \pm \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 15 \sin \theta (1 - \cos^2 \theta) e^{\pm 3i\phi}
\end{aligned}$$

Encerra-se a definição das soluções da parte angular da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e correspondente a esses dois graus de liberdade obtivemos dois números quânticos: por razões históricas, l é chamado de número quântico azimutal e m é o número quântico magnético. O próximo passo é a parte radial, onde finalmente iremos considerar a interação entre próton e elétron.

5.1.4 A EQUAÇÃO RADIAL

Iniciamos o estudo da parte radial, que também estará relacionado com um número quântico. Como a parte angular da função de onda $\mathcal{Y}(\theta, \phi)$, é a mesma parte para todos os potenciais esfericamente simétricos, a forma do potencial, $V(r)$, afetará somente a parte radial da função de onda, $\mathcal{R}(r)$, que é determinada pela Eq.(68),

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \mathcal{R} = l(l+1) \mathcal{R}. \quad (83)$$

Ao contrário da parte angular, resolveremos a parte radial detalhadamente, pois é na equação radial que consideramos o tipo de interação do sistema. Começamos simplificando a equação acima utilizando a seguinte mudança de variável:

$$u(r) \equiv r\mathcal{R}(r).$$

Desse modo temos $\mathcal{R}(r) = \frac{u}{r}$, que deverá ser substituído na Eq.(83). A seguir apresentamos como os termos de derivada de segunda ordem em r são obtidos para a nova variável. Primeiro determinamos $\frac{d\mathcal{R}(r)}{dr}$. Lembrando da definição de derivada de uma divisão de funções

$$\frac{d\mathcal{R}(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{u}{r} \right) = \frac{r \frac{du}{dr} - u \frac{dr}{dr}}{r^2},$$

o que nos remete a seguinte expressão

$$\frac{d\mathcal{R}}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{u}{r} \right) = \frac{r \frac{du}{dr} - u}{r^2}.$$

Com $\frac{d\mathcal{R}(r)}{dr}$ definido, podemos determinar a derivada de segunda ordem:

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\mathcal{R}(r)}{dr} \right] = \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{r \frac{du}{dr} - u}{r^2} \right) = \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} - u \right).$$

Desenvolvendo em detalhes o último termo da equação anterior

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} - u \right) = \frac{dr}{dr} \frac{du}{dr} + r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{du}{dr} = \frac{du}{dr} + r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{du}{dr},$$

obtemos finalmente a derivada de segunda ordem de acordo com essa mudança de variável:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mathcal{R}(r)}{dr} \right) = r \frac{d^2u}{dr^2}.$$

Com esse resultado podemos reescrever a Eq.(68) de acordo com a mudança de variável,

$$r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2\mu r}{\hbar^2} u [V(r) - E] = l(l+1) \frac{u}{r}. \quad (84)$$

Em seguida, multiplica-se a Eq.(84) por $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\right)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \left\{ r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2\mu r}{\hbar^2} u [V(r) - E] \right\} = l(l+1) \frac{u}{r} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \right),$$

de tal forma que é possível escrever essa equação da forma $Operador(autovetor) = autovalor(autovetor)$, como mostramos nas próximas duas equações:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + V(r)u - Eu = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} u$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r} \right] u = Eu. \quad (85)$$

Essa é a chamada equação radial, ela é idêntica em forma à equação unidimensional de Schrödinger (o que justifica a mudança de variável), exceto pelo potencial efetivo,

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad (86)$$

que contém um termo extra, denominado termo centrífugo, $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$. Ele tende a "jogar" a partícula para longe da origem, como a (pseudo)força centrífuga na mecânica clássica.

Da mesma maneira que no caso da parte angular, a parte radial deve obedecer a condição de normalização,

$$\int_0^\infty |u|^2 dr = 1. \quad (87)$$

Até agora fizemos vários cálculos e é natural que possa surgir a pergunta: "Onde está a física desse ou nesse problema?" Essa pergunta se justifica pois esse é o mais longe possível que podemos ir até que um potencial $V(r)$ específico seja considerado. E um potencial é uma força de descrever uma força, que por sua vez uma interação. Para o átomo de hidrogênio, a força elétrica é responsável pela interação entre um próton de carga $= e$ e um elétron de carga $-e$, sendo e a carga do elétron³. Assim, podemos inferir que a energia potencial estará associada ao potencial Coulombiano, dado por:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (88)$$

Portanto, começamos de fato a considerar a física do átomo de hidrogênio ao substituirmos a energia potencial de interação próton-elétron na Eq.(85):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} \right] u = Eu \quad (89)$$

O objetivo é resolver essa equação para $u(r)$ Eq.(89), com a finalidade de determinar as energias E que o sistema pode ter. E para isso, a primeira tarefa será baseada em procedimentos algébricos, ou seja, precisamos "limpar" a notação. Começamos multiplicando a Eq.(89) pelo termo $-\frac{2\mu}{\hbar^2}$:

$$\left(-\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} \right] \right\} u = \left(-\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) Eu, \quad (90)$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left(-\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} \right] u = -u \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (91)$$

Assim, a seguinte expressão é obtida

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{r} u - \frac{l(l+1)}{r^2} u = -u \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (92)$$

³Que também é algo quantizado, pois a carga do elétron é o menor valor possível de carga elétrica de uma partícula elementar, qualquer valor de carga deve ser um múltiplo inteiro de e

Escreveremos $\kappa \equiv \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}$, de tal maneira que $\kappa = \kappa(E)$. Podendo assim simplificar um pouco mais a notação, conforme mostrado a seguir,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{r} u - \frac{l(l+1)}{r^2} u, &= -u\kappa^2 \\ \frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{\kappa^2 r} - \frac{l(l+1)}{\kappa^2 r^2} \right) u &= u, \end{aligned} \quad (93)$$

para obtermos a equação da seguinte forma,

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[1 - \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \frac{1}{(\kappa r)} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2} \right] u, \quad (94)$$

e tal forma é ainda passível de simplificação se considerarmos uma mudança de variável e uma redefinição de termos constantes, respectivamente:

$$\rho \equiv \kappa r \quad e \quad \rho_0 = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \quad (95)$$

Para essa mudança de variável a derivada de primeira ordem será

$$\frac{du}{dr} = \frac{du}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} = \frac{du}{d\rho} \frac{d}{d\rho} (\kappa r) = \kappa \frac{du}{d\rho} \frac{dr}{dr} = \left(\kappa \frac{d}{d\rho} \right) u;$$

enquanto a derivada de segunda ordem se torna

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \kappa \left(\frac{d}{d\rho} \right) \left(\kappa \frac{du}{d\rho} \right) = \kappa^2 \frac{d^2 u}{d\rho^2}$$

Com as derivadas definidas para essa nova mudança de variável, é possível reescrever a Eq.(95) como

$$\frac{1}{\kappa^2} \left(\kappa^2 \frac{d^2 u}{d\rho^2} \right) = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u,$$

e a partir desse resultado finalmente chegamos na versão da equação radial que será de fato resolvida:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u. \quad (96)$$

Geralmente quando estudamos equações diferenciais aprendemos métodos específicos para resolver equações específicas. Contudo, quando a equação a ser resolvida não possui uma estrutura relacionada com algum tipo de técnica de solução, é necessário tentar adquirir alguma noção sobre os comportamentos assintóticos do sistema. Em nosso caso, seria verificar possíveis soluções para os casos em que $\rho \rightarrow \infty$ (distância entre o elétron e o próton extremamente grande, nesse caso a interação seria mais fraca conforme a distância de separação aumenta) e $\rho \rightarrow 0$ (elétron aproximando muito do próton).

Para $\rho \rightarrow \infty$ teríamos $\frac{\rho_0}{\rho} \rightarrow 0$ e igualmente $\frac{l(l+1)}{\rho^2} \rightarrow 0$, então de maneira aproximada o termo constante entre os colchetes é predominante, e a Eq.(96) seria aproximadamente

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = u.$$

Cuja solução geral é:

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho} \quad (97)$$

Repare que o termo e^{ρ} diverge para $\rho \rightarrow 0$, dessa forma a constante B deve ser nula para evitarmos que a solução $u(\rho)$ seja divergente. Então para esse limite assintótico a solução seria"

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} \quad (98)$$

No outro limite, caso no qual $\rho \rightarrow 0$, o termo $\frac{l(l+1)}{\rho^2}$, que depende de ρ^2 , cresce mais rapidamente do que o termo $\frac{\rho_0}{\rho}$, quando $\rho \rightarrow 0$. Com um simples argumento numérico e podemos entender melhor essas relações:

$$\frac{1}{10^{-1}} = 10 \quad \frac{1}{(10^{-1})^2} = 10^2 \quad \frac{1}{10^{-2}} = 10^2 \quad \frac{1}{(10^{-2})^2} = 10^4$$

Consoante a isto, aproximadamente teremos:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2}u, \quad (99)$$

que resulta na seguinte equação

$$\rho^2 \frac{d^2u}{d\rho^2} = l(l+1)u, \quad (100)$$

e essa EDO é conhecida como **Equação Diferencial de Euler**. Para resolvê-la, supõe-se uma solução na forma

$$u = u(\rho) = \rho^{\alpha}, \quad (101)$$

sendo α uma constante que pode determinada ao substituir (101) na Eq.(100), conforme realizado na sequência:

$$\begin{aligned} \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho^{\alpha}) &= l(l+1) \rho^{\alpha}, \\ \rho^2 \frac{d}{d\rho} (\alpha \rho^{\alpha-1}) &= l(l+1) \rho^{\alpha}, \\ \rho^2 (\alpha(\alpha-1) \rho^{\alpha-2}) &= l(l+1) \rho^{\alpha}, \\ \rho^{\alpha} \alpha(\alpha-1) &= l(l+1) \rho^{\alpha}, \\ \alpha(\alpha-1) &= l(l+1). \end{aligned} \quad (102)$$

Dessa forma, obtemos um equação para os possíveis valores de α .

$$\alpha^2 - \alpha - l(l+1) = 0, \quad (103)$$

que é uma equação de 2º grau, cujas soluções são $\alpha_1 = l+1$ e $\alpha_2 = -l$. Com os valores de α determinados, a solução da Eq.(100) será:

$$u(\rho) = C\rho^{\alpha_1} + D\rho^{\alpha_2} = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}.$$

Observe que termo $\rho^{-l} = \frac{1}{\rho}$ diverge para $\rho \rightarrow 0$. Portanto, constatamos que a constante D deve ser nula, de forma que para valores pequenos de ρ a solução será:

$$u(\rho) \approx C\rho^{l+1}. \quad (104)$$

Assim, temos duas relações para u que nos permitem supor uma tentativa de solução da equação radial para o potencial de Coulomb. Usando os resultados (98) e (104), supomos que uma solução para $u(\rho)$ assumirá a seguinte forma:

$$u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho), \quad (105)$$

ou seja, ρ^{l+1} está de acordo com o comportamento previsto para $\rho \rightarrow 0$; $e^{-\rho}$ está de acordo com o comportamento assintótico para $\rho \rightarrow \infty$; $v(\rho)$ é a função que devemos determinar para definirmos a solução⁴. Para isso, substituímos a essa hipótese de solução (105) na Eq.(96), ou seja,

$$\underbrace{\frac{d^2}{d\rho^2} [\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)]}_{\aleph} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] [\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)]. \quad (106)$$

Do lado esquerdo da equação temos uma derivada de segunda ordem do produto de três funções, essas derivadas ,

$$\aleph = \frac{d^2}{d\rho^2} [\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)] = \frac{d^2u}{d\rho^2},$$

estão detalhadas no apêndice (B). Com esse resultado teremos:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left\{ \rho \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \left[-2(l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v(\rho) \right\}, \quad (107)$$

que ao ser considerada na Eq.(106), conduz à subsequente expressão:

$$\begin{aligned} \rho^l e^{-\rho} \left\{ \rho \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \left[-2(l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v(\rho) \right\} = \\ = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho). \end{aligned}$$

Repare que ρ^l e $e^{-\rho}$ aparecem em ambos os lados da equação, e que após simplificarmos esse termos teremos a seguinte equação.

$$\rho \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv(\rho)}{d\rho} = - \left[-2(l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v(\rho) + \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \rho v(\rho).$$

Que por fim resulta na equação a partir da qual iremos obter $v(\rho)$ (que é a função que falta para definirmos a solução de $u(r)$):

$$\rho \frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv(\rho)}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] v(\rho) = 0. \quad (108)$$

⁴Lembre-se que $\rho = \kappa r$

Para resolver a Eq.(108), será empregado o método de Frobenius, ou seja, iremos supor que a solução $v(\rho)$, pode ser expressa como uma série de potência de ρ ,

$$v(\rho) = \sum_{j=1}^{\infty} C_j \rho^j, \quad (109)$$

para a qual devemos determinar os coeficientes (C_0, C_1, C_2, \dots) . Mediante a isso, iremos separadamente calcular as derivadas de primeira e segunda ordem dessa série de potência. Para a derivada de primeira ordem, temos:

$$\frac{dv(\rho)}{d\rho} = \sum_{j=1}^{\infty} C_j \frac{d}{d\rho} \rho^j = \sum_{j=1}^{\infty} C_j(j) \rho^{j-1}.$$

Como o índice j é "mudo" então podemos assumir $j \rightarrow j + 1$, e assim teremos.

$$\frac{dv(\rho)}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} (j + 1) C_{(j+1)} \rho^j. \quad (110)$$

Com esse resultado para a derivada de primeira ordem, é fácil obter a derivada de segunda ordem:

$$\frac{d^2v(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j + 1) C_{(j+1)} \rho^{j-1}. \quad (111)$$

O próximo passo é substituir a solução na forma de série (109), suas derivadas de primeira ordem (110) e de segunda ordem (111) na Eq.(108), conforme mostrado a seguir

$$\rho \left(\sum_{j=0}^{\infty} j(j + 1) C_{(j+1)} \rho^{j-1} \right) + 2(l + 1 - \rho) \left(\sum_{j=0}^{\infty} (j + 1) C_{(j+1)} \rho^j \right) + [\rho_0 - 2(l + 1)] \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^j = 0.$$

Após isso, multiplicamos os polinômios de ρ que estão fora do somatório com os que estão nos somatórios:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} j(j + 1) C_{(j+1)} \rho^j + 2(l + 1) \sum_{j=0}^{\infty} (j + 1) C_{(j+1)} \rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j + 1) C_{(j+1)} \rho^{j+1} + \\ + [\rho_0 - 2(l + 1)] \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^j = 0. \end{aligned} \quad (112)$$

Nosso intuito é deixar todos os termos dessa equação em termos de $\sum(\dots) \rho^j$; contudo no terceiro termo temos $\sum(j + 1) C_{(j+1)} \rho^{j+1}$. Esse detalhe é fácil de ser contornado, basta novamente mudarmos o índice da soma de $j + 1 \rightarrow j$. Portanto teremos:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j + 1) C_{(j+1)} \rho^j + 2(l + 1) \sum_{j=0}^{\infty} (j + 1) C_{(j+1)} \rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} j C_{(j)} \rho^j + [\rho_0 - 2(l + 1)] \sum_{j=0}^{\infty} C_j \rho^j = 0.$$

Como a operação de soma é uma operação linear podemos "colocar o somatório em evidência":

$$\sum_{j=0}^{\infty} \{j(j + 1) C_{(j+1)} + 2(l + 1)(j + 1) C_{(j+1)} - 2j C_{(j)} + [\rho_0 - 2(l + 1)] C_{(j)}\} \rho^j = 0. \quad (113)$$

Temos um somatório de dois termos multiplicados cujo resultado deve ser zero para qualquer valor de j . Existem duas possibilidades para satisfazer essa igualdade. A primeira seria $\rho_j = 0$; contudo, se $\rho_j = 0$ temos como consequência $v(\rho) = 0$, que por sua vez resulta em $u(\rho) = 0$ e isso significa que a parte radial da função de onda seria zero, assim como a função de onda ψ , pois $\psi(r, m, \theta, \phi) = \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \phi)$. A segunda possibilidade é:

$$j(j+1)C_{(j+1)} + 2(l+1)(j+1)C_{(j+1)} - 2jC_{(j)} + [\rho_0 - 2(l+1)]C_j = 0 \quad (114)$$

A partir da qual é possível encontrar uma relação entre os coeficientes $C_{(j+1)}$ e C_j , pois

$$C_{(j+1)} \{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)\} = C_j [2(j+l+1) - \rho_0],$$

ou de uma forma mais fácil de visualizar essa relação

$$C_{(j+1)} = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} C_j. \quad (115)$$

Essa fórmula de recursão determina os coeficientes C 's que são os coeficientes da série de potência que assumimos como a solução de $v(\rho)$. Para obter mais informações sobre esses coeficientes, estudaremos como estes se comportam para valores grandes de j (que corresponde a um ρ grande). Com esse intuito, reescrevemos a formulação de recursão da seguinte maneira:

$$C_{(j+1)} = \left\{ \frac{2j \left(1 + \frac{l}{j} + \frac{1}{j}\right) - j \frac{\rho_0}{j}}{j \left(1 + \frac{1}{j}\right) j \left(1 + \frac{2l}{j} + \frac{2}{j}\right)} \right\} C_j.$$

Quando $j \rightarrow \infty$, as frações do $\frac{a}{j} \rightarrow 0$ (a é uma constante para representar l , 1 , 2 e $2l$). Portanto, teremos:

$$C_{(j+1)} \cong \frac{2j}{(j+1)j} C_j,$$

ou

$$C_{(j+1)} = \frac{2}{j+1} C_j. \quad (116)$$

Analisaremos essa fórmula de recorrência (116) para alguns valores de j ,

$j = 0$:

$$C_{(1)} = \frac{2}{1} C_0;$$

$j = 1$:

$$C_{(2)} = \frac{2}{2} C_1;$$

$j = 2$:

$$C_{(3)} = \frac{2}{3} C_2;$$

$j = 3$:

$$C_{(4)} = \frac{2}{4} C_3;$$

$j = 4$:

$$C_{(5)} = \frac{2}{5} C_4;$$

$j = 5$:

$$C_{(6)} = \frac{2}{6}C_5;$$

e a partir destas relações, podemos inferir por indução uma regra para C_j :

$$C_j = \frac{2^j}{j!}C_0. \quad (117)$$

Com os coeficientes C_j definidos, basta substituí-los na Eq.(109) para definir a série de potência e conseqüentemente definindo também a função $v(\rho)$. Ou seja,

$$v(\rho) = \sum_{j=1}^{\infty} C_j \rho^j = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2^j}{j!} C_0 \rho^j = C_0 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j$$

É possível relacionar essa série de potências em termos de algo mais familiar. Para isso reescrevemos essa série como:

$$v(\rho) = C_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2\rho)^j}{j!}.$$

Nessa forma é possível compará-la com a definição da função exponencial e^x em termos de série de potências,

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}.$$

Por comparação temos que $x = 2\rho$ e $n = j$, o que nos fornece a função $v(\rho)$ em termos de uma função elementar bastante conhecida que é a função exponencial:

$$v(\rho) = C_0 e^{2\rho}. \quad (118)$$

Com a função $v(\rho)$ finalmente definida, retornamos para a Eq.(105), $u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$, que agora fica definida como:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} C_0 e^{2\rho} = C_0 \rho^{l+1} e^{\rho}.$$

A boa notícia é que parece que finalmente chegamos na solução da parte radial. A má notícia é que tal solução diverge para valores muito grandes de ρ . A exponencial positiva é justamente o comportamento assintótico que **não** queremos, pois queremos soluções que sejam normalizáveis. Só há uma maneira de sair dessa situação: a série de potências deve terminar, isto é, deve ter um limite máximo⁵. Portanto, deve existir algum valor máximo de j_{max} :

$$C_{j_{max}+1} = 0, \quad (119)$$

a partir do qual todos os coeficientes devem desaparecer automaticamente, ou seja:

$$C_{(j_{max}+1)} = \left\{ \frac{2(j_{max} + l + 1) - \rho_0}{(j_{max} + 1)(j_{max} + 2l + 2)} \right\} C_{j_{max}} = 0.$$

⁵Outro jeito de expressar isso é dizer que a série dever ser *truncada*.

Para que essa igualdade seja verdadeira ou $C_{j_{max}}$ deve ser igual a zero (esse caso não é interessante pois conduz a $v(\rho) = 0$) ou o termo que multiplica $C_{j_{max}}$ deve ser nulo. Como esse termo é uma fração seu denominador não pode ser nulo, restando assim apenas uma única condição possível para satisfazer a igualdade:

$$2(j_{max} + l + 1) - \rho_0 = 0. \quad (120)$$

Este resultado é de extrema importância, pois podemos definir

$$n \equiv 2j_{max} + l + 1,$$

que por sua vez é o terceiro número quântico encontrado nesse desenvolvimento. Esse é o denominado **Número Quântico Principal** (n). Esse número quântico, que surge “espontaneamente” da estrutura matemática por trás do modelo físico do átomo de H, sendo o primeiro número quântico a ser proposto nos trabalhos de Niels Bohr em sua quantização das órbitas. (BUTTERWORTH, 2017)

Retornando para a condição $2(j_{max} + l + 1) - \rho_0 = 0$, mas dessa vez utilizando a definição em termos de n :

$$2n = \rho_0. \quad (121)$$

A relação com a energia E é obtida a partir do resultado anterior ao lembrarmos que ρ_0 é definido pela Eq.(95),

$$\rho_0 = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa} \quad \text{com} \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar}.$$

Então facilmente obtemos que

$$E = -\frac{\kappa^2\hbar^2}{2\mu}.$$

Utilizando a definição de ρ_0 na Eq.(121),

$$2n = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa},$$

obtemos:

$$\kappa = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{2n}. \quad (122)$$

Com esse resultado é possível, utilizando $\kappa = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar}$, obter uma expressão para as energias do sistema, conforme detalhado a seguir:

$$\frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar} = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{2n},$$

Elevando ambos os lados ao quadrado,

$$-2\mu E = \frac{\mu^2 e^4}{2\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{4n^2},$$

teremos

$$E_n = - \left[\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2}, \quad (123)$$

com $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Essa é a famosa fórmula de Bohr - talvez o resultado mais importante para o desenvolvimento da Mecânica Quântica. Além disso, é possível definir o Raio de Bohr, partindo de

$$\kappa = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n} = \frac{1}{an},$$

onde o único termo que não é uma constante é o número quântico n . A relação entre essas constantes é que define o Raio de Bohr:

$$a \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} m. \quad (124)$$

Também havíamos definido que $\rho = \kappa r$, de forma que:

$$\rho = \frac{r}{an}. \quad (125)$$

Portanto, as funções de onda para o átomo de Hidrogênio são caracterizadas (ou indexadas) por três números quânticos (n, l e m), isto é :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_{n,l}(r) \mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi), \quad (126)$$

sendo $\mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi)$ os harmônicos esféricos, $\mathcal{R}_{n,l}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$. Por sua vez, $v(\rho)$ é um polinômio de grau $j_{max} = n - l - 1$ em ρ , cujos coeficientes são determinados pela fórmula de recursão $C_{(j+1)} = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} C_j$.

Em particular destacamos a existência do estado fundamental ($n = 1$), que é o estado cuja a interação eletrostática é mais intensa, também conhecido com estado de mínima energia. Quantitativamente, é possível obter o valor dessa energia:

$$E_1 = - \left[\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] = -13,6 eV, \quad (127)$$

que também pode ser interpretada com a energia necessária que deve ser transmitida ao elétron (no estado fundamental) para que ele saia do potencial que o confina, isto é, para ionizar o átomo. Além disso, com $n = 1$ podemos definir "quem é" j_{max} . Lembre-se que implicitamente já existe uma restrição sobre j_{max} , que se deve ao fato que ele é o índice de um somatório. Utilizando a definição $n \equiv j_{max} + l + 1$ e considerando $n = 1$ é fácil mostrar que j_{max} deve ser igual ao número quântico l , $j_{max} = l$. Portanto, a relação entre os números quânticos n e l é dada por

$$n = 2l + 1.$$

Definido isto, no estado fundamental teremos $n = 1$, $l = 0$ e $m = 0$, cuja respectiva função de onda é dada por:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_{1,0} \mathcal{Y}_0^0(\theta, \phi). \quad (128)$$

Em particular, nesse estado a fórmula de recursão fica truncada após o primeiro termo, o que resulta em

$$v(\rho) = C_0$$

e

$$\mathcal{R}_{1,0} = \frac{C_0}{a} e^{-\frac{r}{a}}. \quad (129)$$

Para definir o valor de C_0 utilizamos a condição de normalização:

$$\int_0^\infty |\mathcal{R}_{1,0}|^2 r^2 dr = \frac{|C_0|^2}{a^2} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a}} r^2 dr = |C_0|^2 \frac{a}{4} = 1,$$

ou seja, $C_0 = \frac{2}{\sqrt{a}}$. Enquanto isso, $\mathcal{Y}_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Assim, podemos finalmente escrever de maneira explícita a função de onda para o estado Fundamental do átomo de hidrogênio:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}} \quad (130)$$

Para n arbitrário, os possíveis valores de l são:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1. \quad (131)$$

Para cada l existem $(2l + 1)$ possíveis valores de n , então a degenerescência total de um nível de energia E_n será dado por:

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (132)$$

Destaca-se também que o polinômio $v(\rho)$ é uma função bastante conhecida da Física-Matemática; que na sua forma não normalizada, pode ser escrita como:

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho), \quad (133)$$

sendo

$$L_{q-p}^p(x) \equiv (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^p L_q(x) \quad (134)$$

um *polinômio associado de Laguerre*, e

$$L_q(x) \equiv (e)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q)$$

é o q -ésimo *polinômio de Laguerre*.

Por fim, a solução geral e normalizada da equação de Schrödinger independente do tempo para o átomo de hidrogênio é:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3}} e^{im\phi} \left(\frac{2r}{na} \right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right) \right] \mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi),$$

com

$$\mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta). \quad (135)$$

Embora essa não seja uma expressão trivial, esse é um dos poucos sistemas físicos reais que podem ser completamente resolvidos, em uma forma exata e fechada (de forma analítica). Repare que enquanto as funções de onda dependem de todos os 3 números quânticos, as energias são determinadas apenas por n . Essa é uma peculiaridade do potencial de Coulomb (GITMAN; VLADISLAV, 2015).

A ortonormalidade é expressa da seguinte forma

$$\int_i^f \psi_{n,l,m}^* \psi_{n',l',m'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'},$$

o que determina que a solução geral obtida forma um espaço vetorial, assim como é esperado de um sistema confinado ou de um problema de valor de contorno.

Contudo, apesar de toda a importância do problema que acabamos de resolver, essa descrição não explica de onde surge o número quântico de spin. Se o sistema de coordenadas é tridimensional então 3 números quânticos são esperados. Se o spin é um quarto número quântico, deve existir algum grau de liberdade no sistema que não está relacionado com as coordenadas espaciais?

5.2 O MODELO DE DIRAC

Na mecânica quântica não relativística, funções de onda são descritas pela equação de Schrödinger independente do tempo (GITMAN; VLADISLAV, 2015):

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (136)$$

Essa expressão se fundamenta na conservação de energia (energia cinética ($\frac{p^2}{2\mu}$) somada a energia potencial (V) corresponde a energia total (E)) com os termos de momento e energia ocupados pelos seus operadores correspondentes (GITMAN; VLADISLAV, 2015)

$$p \rightarrow -i\nabla \quad E \rightarrow i \frac{\partial}{\partial t}. \quad (137)$$

Ao considerarmos a teoria quântica relativística, podemos representar a conservação da energia-momentum através da equação:

$$E^2 - p^2 = m^2, \quad (138)$$

de forma que ao procedermos essas substituições podemos obter a equação de Klein-Gordon:

$$E^2 - p^2 - m^2 \rightarrow -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + \nabla^2 \Psi - m^2 = 0, \quad (139)$$

que, em notação covariante:

$$-\partial^\mu \partial_\mu \psi - m^2 \psi = 0. \quad (140)$$

Considerando ψ a solução para a equação de Klein-Gordon, ao multiplicarmos por $-i\psi^*$, onde ψ^* é o complexo conjugado da função, temos:

$$i\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - i\psi^* \nabla^2 \psi + i\psi^* m^2 = 0. \quad (141)$$

Na sequência ao multiplicarmos a expressão do complexo conjugado da equação de Klein-Gordon por $-i\psi$ obtemos:

$$i\psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} - i\psi \nabla^2 \psi^* + i\psi m^2 = 0, \quad (142)$$

que ao realizarmos a substituição (141)-(142) nos leva até:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[i \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \right] + \nabla \cdot [-i(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)] = 0. \quad (143)$$

Ao analisarmos a equação da continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot j = 0 \quad (144)$$

e a representação de sua densidade de probabilidade, definida por:

$$\rho = i \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right), \quad (145)$$

podemos expressar a densidade de corrente na forma:

$$j = i(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (146)$$

Consideremos agora a solução para a equação de Klein-Gordon para uma partícula livre (sem a ação de uma potencial) de energia E e momentum p :

$$\psi = N e^{-ip_\mu x^\mu}. \quad (147)$$

Ao substituírmos (147) na expressão da densidade de probabilidade (145) e aplicarmos os operadores:

$$\rho = 2E|N|^2 \quad (148)$$

verificamos que a densidade de probabilidade associada a uma partícula é proporcional a sua energia, dessa forma, ao substituírmos a solução para uma partícula livre na equação de Klein-Gordon iremos obter a mesma relação apresentada na equação (138):

$$E^2 - p^2 = m^2,$$

dessa forma, a energia da partícula pode ser expressa por:

$$E = \pm \sqrt{p^2 + m^2}. \quad (149)$$

Esta solução gerou uma série de discussões no meio científico, não somente por apresentar valores negativos de energia para uma partícula, mas também, por apresentar valores negativos de probabilidade. (TOMONAGA, 1997).

Esse resultado levou Dirac a pensar em outra possível equação de movimento. Seu possível ponto de partida foi fatorar a relação para a energia-momentum. No formalismo covariante:

$$E^2 - p^2 - m^2 \rightarrow p^\mu p_\mu - m^2 - m^2, \quad (150)$$

onde p^μ é o 4-momentum: (E, p_x, p_y, p_z) , de forma que:

$$p^\mu p_\mu - m^2 = (\beta^\kappa p_\kappa + m) (\gamma^\lambda p_\lambda - m), \quad (151)$$

onde κ e λ variam de 0 a 3. Essa notação, embora seja mais confusa permite a redução na expressão, se apresentássemos a equação (151) em notação linear teríamos:

$$p^\mu p_\mu - m^2 = p_0^2 - p \cdot p = p_0^2 - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2 - m^2 \quad (152)$$

e

$$(\beta^\kappa p_\kappa + m) (\gamma^\lambda p_\lambda - m) = (\beta^0 p_0 - \beta^1 p_1 - \beta^2 p_2 - \beta^3 p_3 + m) (\gamma^0 p_0 - \gamma^1 p_1 - \gamma^2 p_2 - \gamma^3 p_3 - m). \quad (153)$$

Ao expandimos a expressão (151) observamos que

$$(\beta^\kappa p_\kappa + m) (\gamma^\lambda p_\lambda - m) = \beta^\kappa \gamma^\lambda p_\kappa p_\lambda - m^2 + m \gamma^\lambda p_\lambda - m \beta^\kappa p_\kappa. \quad (154)$$

Essa expressão deve ser igual a $(p^\mu p_\mu - m^2)$, então devemos retirar os termos lineares p . Pode-se realizar isso ao escolher $(\beta^\kappa = \gamma^\kappa)$:

$$p^\mu p_\mu - m^2 = \gamma^\kappa \gamma^\lambda p_\kappa p_\lambda - m^2, \quad (155)$$

portanto,

$$\begin{aligned} \gamma^\kappa \gamma^\lambda p_\kappa p_\lambda - m^2 &= (\gamma^0)^2 p_0^2 + (\gamma^1)^2 p_1^2 + (\gamma^2)^2 p_2^2 + (\gamma^3)^2 p_3^2 \\ &+ (\gamma^0 \gamma^1 + \gamma^1 \gamma^0) p_0 p_1 + (\gamma^0 \gamma^2 + \gamma^2 \gamma^0) p_0 p_2 \\ &+ (\gamma^0 \gamma^3 + \gamma^3 \gamma^0) p_0 p_3 + (\gamma^1 \gamma^2 + \gamma^2 \gamma^1) p_1 p_2 \\ &+ (\gamma^1 \gamma^3 + \gamma^3 \gamma^1) p_1 p_3 + (\gamma^2 \gamma^3 + \gamma^3 \gamma^2) p_2 p_3 - m^2, \end{aligned}$$

em que essa expressão deve ser igual a:

$$p_\mu p^\mu - m^2 = p_0^2 - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2 - m^2. \quad (156)$$

Uma aproximação inicial, pode-se dar através de $(\gamma^0)^2 = 1$ e $(\gamma^1)^2 = (\gamma^2)^2 = (\gamma^3)^2 = -1$, mas isso não elimina os termos cruzados. Dirac percebeu que para resolver essa expressão precisaria de algum termo não comutável, da forma: $\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu \neq 0$ para $\mu \neq \nu$. Para tal, Dirac percebeu que o termo γ deveria ser uma matriz 4x4 e não um escalar, para que a condição de anti-comutação fosse cumprida (TOMONAGA, 1997). De forma que:

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu}, \quad (157)$$

onde

$$g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (158)$$

É conveniente definirmos também, a matriz $(\gamma^5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3)$ pois será utilizada futuramente. Essa matriz possui a propriedade de que:

$$(\gamma^5)^2 = 1, \quad \{\gamma^5, \gamma^\mu\} = 0, \quad (159)$$

também vamos precisar do conjugado hermitiano dessas matrizes em vários momentos. De forma que é estabelecido:

$$\gamma^{0\dagger} = \gamma^0 \quad \gamma^{5\dagger} = \gamma^5 \quad \gamma^{\mu\dagger} = \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0 = -\gamma^\mu \quad \text{para } \mu \neq 0.$$

Se as matrizes satisfazem essas condições, então é possível fatorar a equação da conservação de energia-momentum na forma:

$$p^\mu p_\mu - m^2 = (\gamma^\kappa p_\kappa + m)(\gamma^\lambda p_\lambda - m) = 0. \quad (160)$$

A equação de Dirac é representada por um desses fatores, geralmente tomada como:

$$(\gamma^\lambda p_\lambda - m) = 0. \quad (161)$$

Ao fazermos a substituição padrão, $p_\mu \rightarrow i\partial_\mu$ obtemos a forma covariante da equação de Dirac:

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m) \psi = 0, \quad (162)$$

sendo m a massa da partícula, γ matrizes 4-D e ∂_μ :

$$\partial_\mu = \left(\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (163)$$

Como utilizamos notação matricial ψ deve ser um matriz coluna de 4 elementos, sendo conhecida como **bi-spinor**. Esse bi-spinor por sua vez, não é um vetor e não segue transformações como tal.

Dessa estrutura, temos como consequência que quaisquer matrizes de 4 elementos que sigam a fundamentação algébrica expressa anteriormente irá permitir a solução dessa equação, porém, são poucas as matrizes possíveis de forma a conservar o fundamento físico por trás das soluções. Com essa condição, para a descrição de um elétron se fazia necessário o uso de matrizes spinoriais $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Originalmente utilizada, o conjunto spinorial de Pauli ⁶ demonstrou satisfazer as condições matemáticas do modelo conservando o “sentido” físico da expressão, dessa forma, emergia da aplicação do modelo matricial de Pauli como solução para a equação relativística de Dirac o quarto número quântico, o **Número Quântico de Spin** (s) (PAULA; ATKINS, 2017).

As matrizes de Pauli possuem componentes do operador spinorial⁷ S . Para partículas de spin fracionário igual a $\frac{1}{2}$ é definido pela sua própria matriz (GRIFFITHS, 2008)

$$S_x = \frac{1}{2}\sigma_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{2}\sigma_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{1}{2}\sigma_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Em termos das matrizes spinoriais de Pauli, as matrizes γ podem ser expressas como

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \gamma^\mu = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^\mu \\ -\sigma^\mu & 0 \end{pmatrix} \quad \gamma^5 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (164)$$

estas, são matrizes 2x2 onde seus diferentes termos possuem diferentes representações. 1 denota uma matriz 2x2 unitária, 0 denota uma matriz 2x2 nula e os termos σ representam matrizes de Pauli⁸ (LI, 2003).

5.2.1 A DENSIDADE DE PROBABILIDADE

Grandezas podem ser expressas a partir de suas características, uma das mais marcantes é a própria noção de densidade. A densidade, seja de partículas em um corpo ou seja de probabilidade está associada a um fator aditivo em relação ao intervalo. Um corpo metálico usualmente possui mais partículas que um corpo plástico de mesmo volume, e mesmo ao tratar-se de um mesmo corpo a distribuição de suas partículas pode ser desigual o que levaria a formação de um gradiente de densidade. A probabilidade associada a um estado, representado por certo ψ não é constante para todo o estado, podendo possuir nuâncias e variações conforme as características desse sistema, podendo então ser menos ou mais densa (LI, 2003).

A partir da equação de Dirac, (162), na sua forma linear podemos derivar uma equação que descreva a continuidade de probabilidade associada a tal estado para um elétron em um átomo de hidrogênio.

Como:

$$i\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} + i\gamma^1 \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\gamma^2 \frac{\partial \psi}{\partial y} + i\gamma^3 \frac{\partial \psi}{\partial z} - m\psi = 0, \quad (165)$$

⁶Também conhecido como conjunto de matrizes *Spin*.

⁷Embora atualmente seja conhecida dessa forma originalmente surgiu apenas como mais um operador.

⁸Essa condição também é conhecida como convenção de Bjorken-Drell.

desejamos obter o Hermitiano conjugado dessa expressão

$$\left[i\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} + i\gamma^1 \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\gamma^2 \frac{\partial \psi}{\partial y} + i\gamma^3 \frac{\partial \psi}{\partial z} - m\psi \right]^\dagger. \quad (166)$$

Ao tomarmos γ e ψ nas suas formas matriciais temos que

$$\left[\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} \right]^\dagger = \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi_3}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi_4}{\partial t} \end{pmatrix} \right]^\dagger \quad (167)$$

desenvolvendo

$$\left[\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} \right]^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi_3}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi_4}{\partial t} \end{pmatrix}^\dagger, \quad (168)$$

$$\left[\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} \right]^\dagger = \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_1}{\partial t}^\dagger & \frac{\partial \psi_2}{\partial t}^\dagger & \frac{\partial \psi_3}{\partial t}^\dagger & \frac{\partial \psi_4}{\partial t}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (169)$$

onde, na sua forma compacta, chegamos a

$$\left[\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} \right]^\dagger = \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \gamma^0. \quad (170)$$

Usando as propriedades de conjugação do Hermitiano para γ como definimos nas seções anteriores podemos reescrever a equação (166) como:

$$-i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \gamma^{0\dagger} - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x} \gamma^{1\dagger} - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial y} \gamma^{2\dagger} - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial z} \gamma^{3\dagger} - m\psi^\dagger. \quad (171)$$

Sabendo que, $\gamma^{\mu\dagger} = -\gamma^\mu$ para $\mu \neq 0$ podemos reescrever:

$$-i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \gamma^0 - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x} (-\gamma^1) - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial y} (-\gamma^2) - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial z} (-\gamma^3) - m\psi^\dagger. \quad (172)$$

Porém essa estrutura gera um problema, não estar mais na forma covariante. Os termos, ao serem negativos nas componentes espaciais, advindos de $-\gamma^\mu$ interferem no produto escalar. Para corrigirmos esse problema temos que multiplicar a equação por γ^0 , assim podemos redefinir o sinal das matrizes γ através da relação $-\gamma^\mu \gamma^0 = \gamma^0 \gamma^\mu$. Dessa forma:

$$-i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \gamma^0 \gamma^0 - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x} (-\gamma^1 \gamma^0) - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial y} (-\gamma^0 \gamma^2) - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial z} (-\gamma^3 \gamma^0) - m\psi^\dagger \gamma^0 \quad (173)$$

ou ainda

$$-i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \gamma^0 \gamma^0 - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x} (\gamma^0 \gamma^1) - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial y} (\gamma^0 \gamma^2) - i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial z} (\gamma^0 \gamma^3) - m\psi^\dagger \gamma^0. \quad (174)$$

Se definirmos o spinor adjunto como $\bar{\psi} = \psi^\dagger \gamma^0$ podemos reescrever essa equação, de forma que

$$-i \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \gamma^0 - i \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} (\gamma^1) - i \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial y} (\gamma^2) - i \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial z} (\gamma^3) - m \bar{\psi}, \quad (175)$$

obtendo assim a equação de Dirac adjunta:

$$\bar{\psi} (i \partial_\mu \gamma^\mu + m) = 0. \quad (176)$$

Multiplicando a equação de Dirac por $\bar{\psi}$

$$\bar{\psi} (i \gamma^\mu \partial_\mu - m) \psi = 0, \quad (177)$$

sua adjunta, por $\bar{\psi}$ será:

$$\bar{\psi} (i \partial_\mu \gamma^\mu + m) \psi = 0, \quad (178)$$

dessa forma, para a soma dessas expressões temos uma nova expressão independente da massa, dada por

$$\bar{\psi} (\gamma^\mu \partial_\mu \psi) + (\bar{\psi} \partial_\mu \gamma^\mu) \psi = 0, \quad (179)$$

que mais sucintamente pode ser expressa como

$$\partial_\mu (\bar{\psi} \gamma^\mu \psi) = 0. \quad (180)$$

Ao assumirmos a expressão para uma corrente de probabilidade como sendo

$$j^\mu = (\rho, \mathbf{j}), \quad (181)$$

onde ρ é a densidade de probabilidade e \mathbf{j} a própria corrente de probabilidade, podemos reescrever a equação de conservação da forma

$$\partial_\mu j^\mu = 0 \quad \text{sendo} \quad j^\mu = \bar{\psi} \gamma^\mu \psi, \quad (182)$$

que é a forma covariante da equação da continuidade. A densidade de probabilidade será dada portanto através de $\rho = \bar{\psi} \gamma^0 \psi = \psi^\dagger \gamma^0 \gamma^0 \psi = \psi^\dagger \psi$ e a corrente de probabilidade $\mathbf{j} = \bar{\psi} \boldsymbol{\gamma} \psi$.

Essa corrente é descrita como um campo vetorial na qual a probabilidade “flui” e nela a partícula se move não deterministicamente. Essa corrente de probabilidade é a mesma apresentada em diagramas de Feynman, sendo chamada de *vetor corrente* e está associada a interação eletromagnética (fluxo de bósons, entre partículas com carga) (TOMONAGA, 1997).

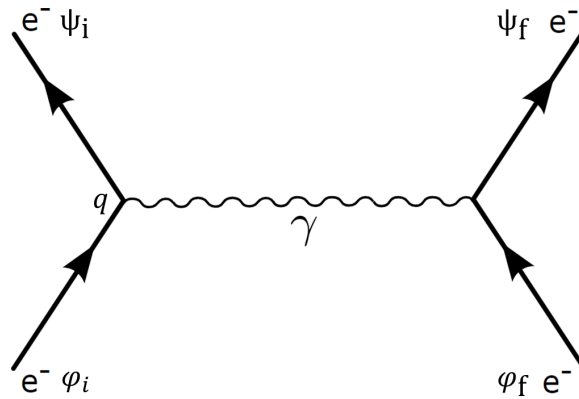
Para um exemplo com duas partículas com carga interagindo, obteríamos a expressão

$$M = \frac{e^2}{4\pi} [\bar{\psi}_f \gamma^\mu \psi_i] \frac{1}{q^2} [\bar{\phi}_f \gamma^\nu \phi_i], \quad (183)$$

que descreve esse comportamento e resume o diagrama de Feynman para esse tipo de interação, apresentado na figura 9.

Podemos na sequência analisar algumas das soluções da equação de Dirac para e verificar como importantes contribuições para a física moderna emergem espontaneamente da existência do spin.

Figura 9 – Diagrama de Feynman para a interação de um elétron e um pósitron em função do vetor corrente.



Fonte: (LI, 2003)

5.2.2 A EQUAÇÃO DE DIRAC PARA UMA PARTÍCULA EM REPOUSO

Considerando a função de onda de um férmion como uma onda plana, de forma que

$$\psi(p) = e^{-i\chi_\mu p^\mu} u(p) \quad (184)$$

onde $p_\mu = (E, -p_x, -p_y, -p_z)$ e $\chi^\mu = (t, x, y, z)$ de forma que $-i\chi_\mu p^\mu = -i(E_{total} - x.p)$, representando as fases da oscilação plana. Veremos que para uma partícula em repouso o termo que representa o *momentum* desaparece: ($-i\chi_\mu p^\mu = -i(E_t)$), dessa forma ao considerarmos o *momentum* zero as derivadas espaciais também devem ser zero (uma vez que permanece estática): $\frac{\partial \psi}{\partial x, y, z} = 0$. A equação de Dirac portanto poderá ser apresentada como (GITMAN; VLADISLAV, 2015):

$$i\gamma^0 \frac{\partial \psi}{\partial t} - m\psi = 0, \quad (185)$$

ou ainda

$$i\gamma^0 (-iE) u(p) = mu(p) = 0,$$

$$E\gamma^0 u(p) = mu(p). \quad (186)$$

O termo $u(p)$, deverá ser um bi-spinor de 4 componentes para solucionar a equação. Ao utilizarmos portanto a notação matricial obtemos que

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = m \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \quad (187)$$

visto que essa é uma equação de autovalor que possui quatro soluções independentes. Duas com energia $E = m$ e duas com energia $E = -m$. Expressas por

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

com autovalores respectivamente $m, m, -m$ e $-m$.

As duas primeiras soluções podem ser interpretadas como as soluções de energia positiva das partículas com spin *up* e spin *down*. Isso pode ser checado ao utilizarmos essas soluções na matriz spinorial (operador S_z) de Pauli (TOMONAGA, 1997).

$$S_z u_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} u_1, \quad (188)$$

em contrapartida, as soluções u_3 e u_4 , de energia negativa, não são fisicamente possíveis. A implicação da existência de soluções com energia negativa será posteriormente abordada.

5.2.3 A EQUAÇÃO DE DIRAC PARA UMA PARTÍCULA EM MOVIMENTO

Partindo novamente de uma solução ondulatória plana, expressa na equação (184) podemos obter a descrição para uma partícula em movimento.

Ao considerarmos que a partícula se move, não podemos considerar nulas suas componentes espaciais nem seu termo *momentum*. Aplicando a solução completa na equação de Dirac, substituindo $\partial_\mu \rightarrow p_\mu$ e removendo o termo oscilatório obtemos uma expressão para o *momentum*-espaço através da equação de Dirac (LI, 2003):

$$\psi(p) = e^{-i\chi_\mu p^\mu} u(p),$$

$$(\gamma^\mu p_\mu - m) u(p) = 0. \quad (189)$$

Sendo essa uma expressão de fácil resolução (5.2.3):

$$\begin{aligned} \gamma^\mu - m &= E\gamma^0 - p_x\gamma^1 - p_y\gamma^2 - p_z\gamma^3 - m \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} E - \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ -\sigma & 0 \end{pmatrix} \cdot p - m \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (E - m) & -\sigma \cdot p \\ \sigma \cdot p & -(E + m) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (190)$$

onde cada elemento da matrix 2x2 é por si só uma matriz 2x2. De forma semelhante podemos apresentar o bi-spinor solução de 4 componentes como um vetor de de 2 componentes (GITMAN; VLADISLAV, 2015)

$$u = \begin{pmatrix} u_a \\ u_b \end{pmatrix}. \quad (191)$$

A equação de Dirac

$$(\gamma^\mu p_\mu - m) u(p) = 0,$$

implica que:

$$\begin{pmatrix} (E - m) & -\sigma \cdot p \\ \sigma \cdot p & -(E + m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_a \\ u_b \end{pmatrix} = 0. \quad (192)$$

Tratando das duas equações acopladas simultaneamente

$$(\sigma \cdot p) u_a = (E - m) u_a \quad (193)$$

e

$$(\sigma \cdot p) u_b = (E + m) u_b \quad (194)$$

e expandindo $(\sigma \cdot p)$, obtemos

$$\begin{aligned} (\sigma \cdot p) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} p_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} p_y + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} p_z \\ &= \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (195)$$

Retomando nas equações acopladas (193 e 194)

$$u_b = \frac{\sigma \cdot p}{E + m} u_a, \quad (196)$$

$$u_b = \frac{a}{E + m} \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} u_a. \quad (197)$$

Lembrando que u_a é um bi-spinor de dois componentes, suas formas possíveis serão portanto:

$$u_a = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_a = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

o que nos gera:

$$u_1 = N_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z}{E+m} \\ \frac{p_x + ip_y}{E+m} \end{pmatrix} \quad u_1 = N_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{p_x - ip_y}{E+m} \\ \frac{-p_z}{E+m} \end{pmatrix} \quad (198)$$

onde N_1 e N_2 correspondem aos fatores de normalização. É importante observar que, para $p = 0$ essas expressões correspondem as soluções de energia positiva que obtemos para uma partículas em repouso.

Repetindo o mesmo processo para u_b

$$u_b = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_b = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

o que nos gera:

$$u_3 = N_3 \begin{pmatrix} \frac{p_z}{E-m} \\ \frac{p_x+ip_y}{E-m} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_4 = N_4 \begin{pmatrix} \frac{p_x-ip_y}{E-m} \\ \frac{-p_z}{E-m} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (199)$$

Ao todo, nos fornecendo as quatro soluções da matriz spinorial para uma partícula em movimento:

$$u_1 = N_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z}{E+m} \\ \frac{p_x+ip_y}{E+m} \end{pmatrix}, \quad u_2 = N_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{p_x-ip_y}{E+m} \\ \frac{-p_z}{E+m} \end{pmatrix}, \quad u_3 = N_3 \begin{pmatrix} \frac{p_z}{E-m} \\ \frac{p_x+ip_y}{E-m} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_4 = N_4 \begin{pmatrix} \frac{p_x-ip_y}{E-m} \\ \frac{-p_z}{E-m} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

cada uma dessas soluções, se colocadas na Equação de Dirac, produzem o mesmo resultado que já havíamos encontrado $E^2 = p^2 + m^2$. Ao compararmos com o caso da partícula em repouso podemos identificar u_1 e u_2 como soluções energéticas positivas com energia $E = \sqrt{p^2 + m^2}$ e u_3, u_4 como soluções energéticas negativas com energia $E = \sqrt{p^2 + m^2}$. A interpretação convencional dessas energias negativas é chamada de Interpretação de Feynman-Stuckelberg, na qual uma solução de energia negativa representa uma negativa partícula viajando para trás no tempo, ou equivalentemente, uma antipartícula de energia positiva indo para frente no tempo. Como fisicamente não existe fundamentação capaz de provar que uma partícula seria capaz de “voltar” no tempo, introduziu-se o conceito de antimatéria como uma consequência espontânea desse modelo.

Ao tentarmos reescrever as soluções de energia negativa para representar antipartículas sem que a energia seja “negativa” podemos partir das soluções onde $E < 0$:

$$u_3 = N_3 \begin{pmatrix} \frac{p_z}{E-m} \\ \frac{p_x+ip_y}{E-m} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad u_4 = N_4 \begin{pmatrix} \frac{p_x-ip_y}{E-m} \\ \frac{-p_z}{E-m} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (200)$$

Nós definiremos os estados das antipartículas apenas lançando o sinal de E e p seguindo a convenção de Feynman-Stuckelberg

$$\nu_1(E,p)e^{-i(Et-x.p)} = u_4(-E, -p)e^{i(Et-x.p)}, \quad (201)$$

$$\nu_2(E,p)e^{-i(Et-x.p)} = u_3(-E, -p)e^{i(Et-x.p)}. \quad (202)$$

note que ν_1 está associada com u_4 e ν_2 com u_3 . Fazemos isso já que a matriz spin $S_{\text{antipartícula}}$, para antipartículas é igual a $-S_{\text{partícula}}$, isso uma vez que spin muda de up ($\langle \uparrow |$) para partículas à *down* ($\langle \downarrow |$) para antipartículas.

Seus autovalores para o operador S_z ,

$$S_z u_1 = +\frac{1}{2}u_1 \quad S_z^{\text{anti}} \nu_1 = -S_z \nu_1 = +\frac{1}{2}\nu_1 \quad (203)$$

e

$$S_z u_2 = -\frac{1}{2}u_2 \quad S_z^{\text{anti}} \nu_2 = -S_z \nu_2 = -\frac{1}{2}\nu_2. \quad (204)$$

Dessa forma, encontramos as soluções de Dirac, que são também auto-estados do spin, não somente para a matéria, mas também para (a até a época desconhecida) antimatéria. As consequências do número quântico de *spin* (s) serão apresentadas com mais detalhes no próximo capítulo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos principais méritos da mecânica quântica foi permitir a descrição de um universo até então desconhecido utilizando-se de ferramentas já existentes.

O átomo de hidrogênio, embora seja o sistema atômico mais simples é também um dos que mais nos permite adquirir informações. Sendo “simples” podemos estudá-lo a fundo, obter soluções precisas e uma modelagem ampla de todas suas peculiaridades.

Ao resolvermos a equação de Schrödinger para um átomo de hidrogênio estudamos as inúmeras complexidades envolvidas em sua estrutura, porém, ao determinarmos um modelo para suas soluções alcançamos a possibilidade de abordar um sistema realista e utilizar todas as ferramentas garantidas pela fundamentação mecânico-quântica. Podemos, ante a necessidade, utilizar dos mais diversos operadores para obtermos seus respectivos observáveis (energia cinética, momento linear, posição, etc.), além de nos permitir observar como a própria distribuição de probabilidade associada ao sistema se comporta.

Abaixo podemos ver as diferentes funções de onda para um átomo de hidrogênio ou hidrogenóide, obtidas a partir da equação (135) avaliada sob os parâmetros quânticos (n, l e m_l).

n	l	m_l	ψ
1	0	0	$\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a}$
2	0	0	$\frac{1}{8} \left(\frac{2Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/a}$
2	1	-1	$\frac{1}{8} \left(\frac{2Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/a} \sin \theta e^{-i\phi}$
2	1	0	$\frac{1}{8} \left(\frac{2Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/a} \cos \theta$
2	1	+1	$\frac{1}{8} \left(\frac{2Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/a} \sin \theta e^{i\phi}$

Observe que na medida que elevamos os números quânticos, aumentamos a complexidade da função de onda. Para um elétron nS^1 por exemplo teríamos apenas uma dependência radial da função de onda, logo, esfericamente simétrico. Em contrapartida para um elétron nP^1 observamos uma dependência do ângulo azimutal no argumento trigonométrico e do ângulo polar na exponencial, tornando menos trivial suas projeções e a análise de seus observáveis (RESNICK; EISBERG, 1979).

O número quântico principal (n) que obtivemos é o sucessor do número quântico introduzido por Bohr em seu modelo para o átomo de hidrogênio. A partir do número quântico

principal podemos determinar a energia de seus diferentes estados possíveis, além de podermos sondar o número de nós (região de probabilidade nula) dentro do sistema, já que:

$$C^0 = n - 1 \quad (205)$$

A energia, para cada estado n por sua vez pode ser obtida ao se aplicar o operador Hamiltoniano na função de onda, porém para o estado fundamental sempre alcançaremos a equação:

$$E = -\frac{\mu e^2 Z^2}{\hbar^2 n^2} \quad (206)$$

equivalente à expressão de Bohr para a energia de um estado estacionário orbital.

De forma semelhante, para a antiga teoria de Bohr o elétron estaria restrito a uma órbita de raio a_0 porém ao aplicarmos a análise da probabilidade para a função do átomo de H no estado fundamental obtemos o resultado de que o elétron não está restrito a essa faixa, pelo contrário, poderia ocupar qualquer posição (exceto dentro do núcleo) em qualquer local no espaço, em contrapartida ao analisarmos o pico de probabilidade máxima observamos que ele coincide com o próprio raio de Bohr (a_0). Para o próximo nível, ($n = 1, l = 0$), encontramos além de uma faixa de probabilidade predominante, uma segunda faixa de probabilidade considerável, em $r = 0,52a_0$ e uma outra, menor, em $r = 0,8a_0$ que estão associadas ao fenômeno da *penetração*, não previsto pelo modelo de Bohr mas podendo de ser sondado pelo modelo quântico (MOORE, 1976).

O fenômeno da penetração afirma que elétrons em certos estados podem ocupar posições de raios menores por certos momentos. Isso implica em uma redução abrupta na energia do sistema em função de uma maior interação eletrostática.

A densidade de probabilidade radial para o elétron em um átomo de H em diferentes valores de n é demonstrada na figura 3.

O número quântico azimutal l estará diretamente associado ao momento angular do sistema. É igual ao número de nós no próprio ângulo azimutal, sendo assim variando sempre entre (0 e $n - 1$). Para ($l = 0$), dizemos que não existem nós. A figura 4 apresenta através de diagramas polares como se dá a dependência direcional das densidades de probabilidade do átomo de um elétron para diferentes valores de m e l (RESNICK; EISBERG, 1979).

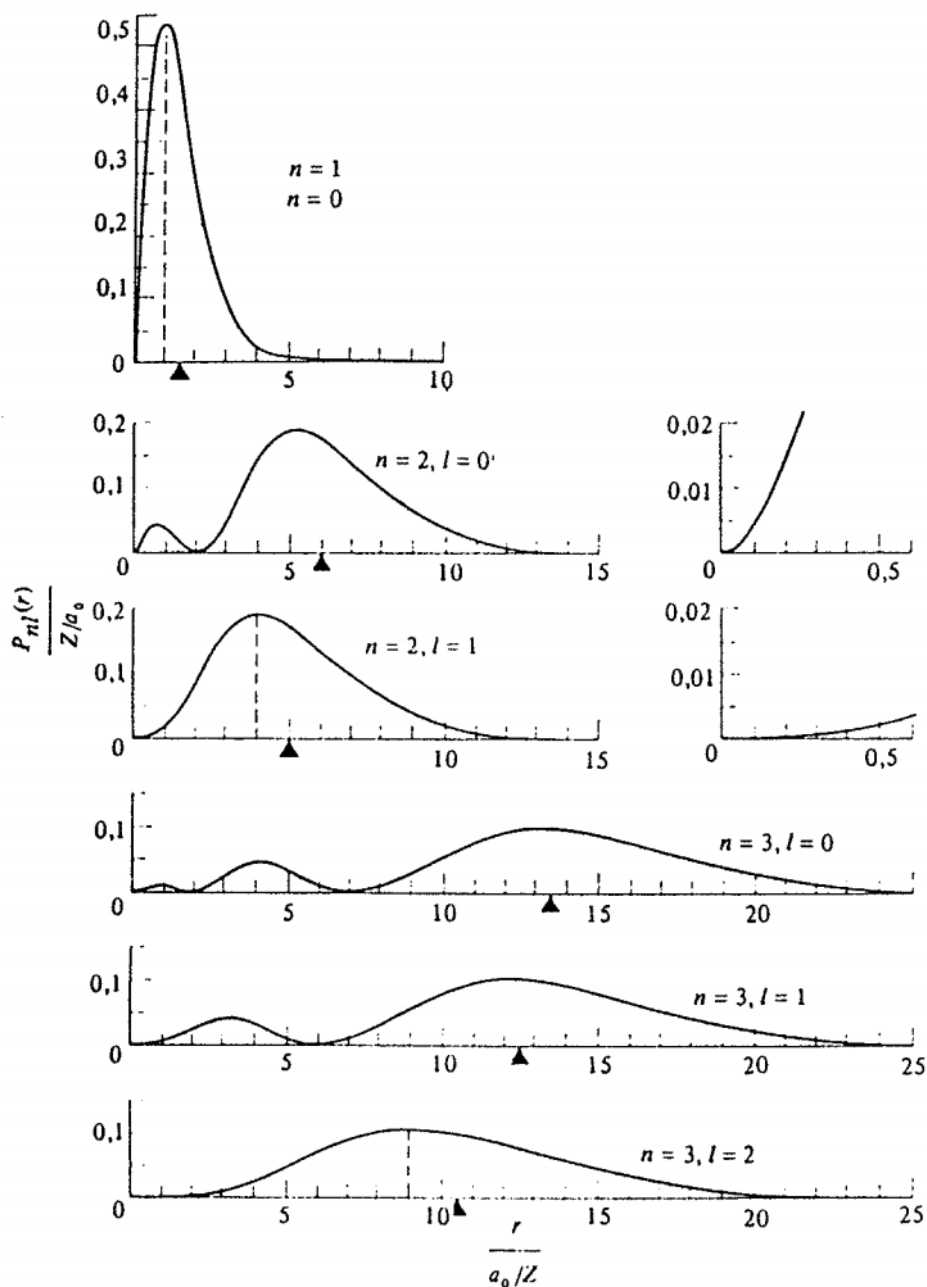
A partir do número quântico l podemos expressar o momento angular do elétron L , que é quantizado e pode ser obtido através de:

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (207)$$

Para estados ($l = 0$) o momento angular será nulo.

Para o número quântico (m_l), número quântico magnético. Se considerarmos um átomo de hidrogênio exposto a um campo magnético dirigido, um sentido espacial é fisicamente estabelecido pelo campo e o vetor momento angular sofrerá precessão ao redor dessa direção

Figura 10 – Densidade de probabilidade para diferentes estados de um átomo de H.



Fonte: (RESNICK; EISBERG, 1979)

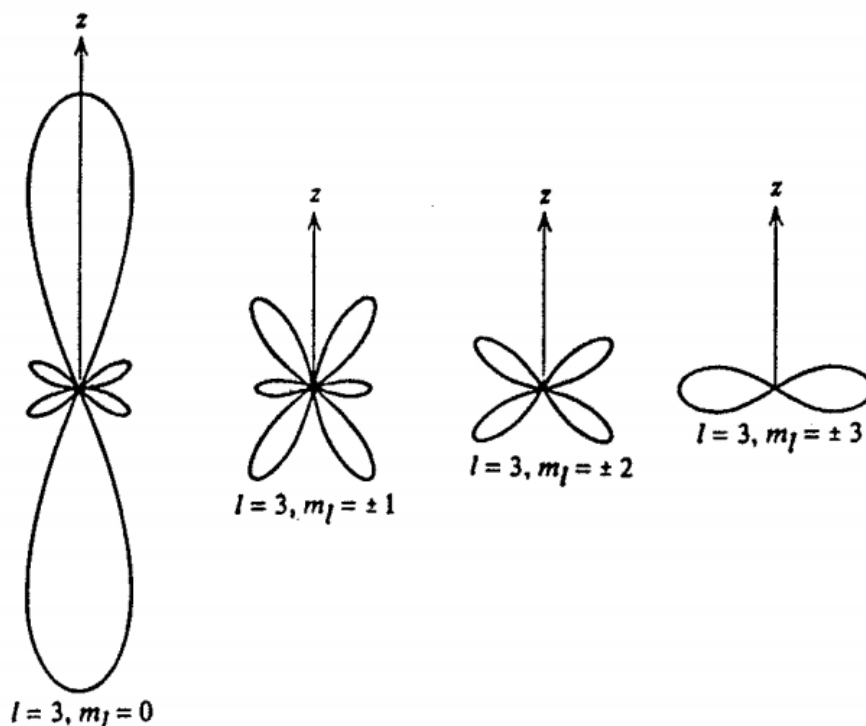
de campo. A equação de Schrödinger prevê que as únicas orientações tomadas por esse campo serão aquelas onde o momento angular é quantizado, segundo a equação:

$$L = m_l h \tag{208}$$

Ou, em outras palavras, o número quântico magnético será o responsável por indicar o sentido do momento angular diante de um campo magnético.

Em um átomo de hidrogênio o elétron se move em uma velocidade v , uma carga em

Figura 11 – Representação da dependência direcional das densidades de probabilidade.



Fonte: (RESNICK; EISBERG, 1979)

movimento leva a criação de um campo elétrico e, conjuntamente, um campo magnético. Se o elétron está localizado na extremidade de um vetor \vec{r} a indução magnética será dada por:

$$B(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e(\vec{r} \times \vec{v})}{r^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{eL}{mr^3} \quad (209)$$

Por sua vez, a relação entre o momento magnético e o momento angular é chamado de relação magnetogírica (γ):

$$\gamma = \frac{P_m}{L} = \frac{e}{2m} \quad (210)$$

Como o momento angular de um átomo de H será descrito por ($L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$) assumindo apenas os sentido dados por (m_l) (MOORE, 1976).

Dessa forma, podemos expressar o próprio momento magnético de um átomo de H através do número quântico magnético:

$$P = \frac{m_l \hbar e}{2m} \quad (211)$$

Outro ponto que deve ser mencionado como fruto do estudo do átomo de H pela equação de Schrödinger é a própria modificação na interpretação da função de onda. Nessa nova perspectiva do modelo atômico não existem órbitas e toda a informação acerca da posição de um elétron estaria associada à função ψ .

Partindo dos mesmos postulados que Schrödinger, Dirac observou que ao utilizar a equação da energia relativística seria capaz de reescrever a equação de Schrödinger de uma forma relativística, ou seja invariável ante transformações de Lorentz. Com sua equação Dirac foi capaz de demonstrar que um elétron deve ter um momento angular intrínseco $s = \frac{1}{2}$, um momento de dipolo magnético com um fator igual a 2 além de todas as demais propriedades já estabelecidas pela equação de Schrödinger, evidenciando que o spin do elétron é uma propriedade intimamente ligada à relatividade (LI, 2003).

O conceito de spin surgiu como uma hipótese extra, que precisava ser incorporada ao modelo de Schrödinger. Como resultado obteve-se 4 números quânticos (n, l, m_l e s). Como na teoria ondulatória para cada dimensão na qual o elétron é capaz de deslocar está associado a um número quântico, a existência do spin (s) deveria estar associado a uma “quarta dimensão”, essa quarta dimensão foi comprovada por Dirac como sendo o próprio tempo (TOMONAGA, 1997).

A introdução do conceito de spin na mecânica quântica foi um importante e decisivo passo. Na medida que estes estudos prosseguiram verificou-se que diferentes partículas possuem uma diferente relação de momentum. Essas diferenças foram fundamentais na estruturação do que hoje conhecemos como modelo padrão de partículas. O Modelo Padrão de Partículas hoje utilizado é uma relação de todas as partículas fundamentais e como elas se interagem, sendo o spin um dos parâmetros utilizados na classificação das partículas.

Férmions: Possuem spin fracionário como elétrons, quarks, múon, tau e seus neutrinos.

Bósons: Possuem spin inteiro como fótons, partículas w, z e glúons.

Essa classificação se mostrou muito eficaz uma vez que bósons e férmions, que são partículas muito diferentes entre si e possuem uma importante dinâmica de interação, puderam ser seccionadas através desse número quântico.

Não obstante, Wolfgang Pauli em 1925 foi capaz de avaliar a relação entre todos os quatro números quânticos determinados para o elétron, através do estudo das “forças” de troca da função de onda sendo a (parte espacial)X(parte do spin), também explicando o conceito de uma ligação covalente (LI, 2003).

Seu princípio da Exclusão previa:

“Dois elétrons em um campo de força central nunca podem estar em estados de energia de ligação com os mesmo quatro números quânticos”(TOMONAGA, 1997)

Sobre este, Pauli foi capaz de propor uma sequência de ocupação de orbitais pelos elétrons na estrutura atômica, dando um grande passo para o entendimento da matéria.

Além dessa série de benefícios o trabalho de Dirac para o átomo de H foi capaz de introduzir um novo conceito que viria a revolucionar a física moderna.

A solução de Dirac para uma partícula em movimento forneceu quatro soluções, duas delas de energia positiva e outras duas de energia negativa, porém, apesar de inicialmente parecer um indício de falhas na teoria o que acabou por ser provado é que Dirac havia naquele momento “descoberto” a antimatéria.

As soluções de energia negativa não possuíam efetivamente energia negativa, mas, sob sinal negativo pode-se observar que se tratavam das mesmas soluções da partícula em movimento porém, diante de observáveis (carga, spin, etc.) opostos.

7 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O estudo da estruturação matemática por trás dos modelos físicos do átomo de H é de grande importância para se romper o “misticismo” que se cria sobre os números quânticos e, conseqüentemente, sobre todo comportamento quantizado apresentado pela matéria.

A quantização surge inicialmente na forma de postulados, sendo depois apresentadas em teorias e modelos. Observamos que os números quânticos emergem da estrutura matemática desses modelos como condições necessárias para suas soluções, porém, como já debatido, não são parâmetros vagos. São importantes conclusões que associam-se as mais diversas propriedades da matéria. A partir do trabalho voltado ao entendimento dessas estruturas que Schrodinger, Heisenberg e Dirac (e outros) conseguiram dar início a mecânica quântica e posteriormente, a partir de novas abordagens de Dirac surgia as Teorias Quânticas de Campo.

Observa-se na natureza uma série de fenômenos cujos quais se assemelham ou que estão associados a quantização estudada no modelo do átomo de H. Na química todo o campo da espectroscopia desenvolveu-se a partir de regras de seleção, conseqüentes da quantização da radiação eletromagnética e da eventual “resposta” atômica, e também conseqüências práticas e tecnológicas como o entendimento dos semicondutores (modelos quânticos de condução elétrica) e a diminuição dos circuitos (semicondutores dopados → diodos → transistores → Circuitos integrados).

No campo das ciências fomos capazes de perceber que moléculas incididas com uma radiação $h\nu$ poderão ser rotacionadas, ter suas ligações deformadas, seus elétrons excitados e mais uma gama de parâmetros sondáveis e passíveis de interpretação uma vez que se é conhecido os parâmetros quânticos que seguem (PAULA; ATKINS, 2017).

Na física, em seus mais diversos campos a quantização se mostra natural. Quando tratamos de semicondutores o Teorema de Bloch nos demonstra que uma movimentação de elétrons em um sólido se dará de forma ordenada, em pacotes quânticos através do retículo. Excitações coletivas (*phonons*) em um arranjo periódico e elástico de átomos ou moléculas em na matéria condensada, sendo os de frequência mais alta responsáveis pela maior parte da capacidade térmica dos sólidos (GRIFFITHS, 2008). Além de que em várias universidades hoje, físicos teóricos tem se dedicado ao estudo de outra propriedade (supostamente) quantizada, o tempo ¹.

As conseqüências da mecânica quântica estão no nosso dia-a-dia, mas por outro lado estamos aparentemente cada vez mais distantes de entender as coisas básicas dessa teoria. A linguagem matemática utilizada e a falta de fundamentação a torna muito mais “enigmática”. Assim mesmo o átomo de hidrogênio, que é o elemento mais simples da tabela periódica se torna motivo de incompreensão.

¹Nos mais avançados estudos de gravitação quântica sonda-se a possibilidade do próprio tempo ser seccionado em pequenos “pacotes”, os quais fundamentariam a teoria das gravitação quântica em loop.

O entendimento da descrição quantizada da matéria é necessário assim como desmistificar seus conceitos pois é através deles que conseguiremos seguir abstraindo problemas complexos e moldá-los de forma que possam se tornar tratáveis. Estudar o átomo de hidrogênio é só o primeiro passo para entender a complexidade das coisas a nossa volta.

Conclui-se portanto que esse trabalho de conclusão de curso cumpriu seu objetivo de apresentar, estudar e elucidar como deu toda a estruturação dos nossos conceitos modernos que descrevem a matéria, partindo do seu mais simples sistema ligado, o átomo de hidrogênio e espera-se que esse trabalho possa contribuir com o aprendizado e com o aumento do apreço pela ciência.

Referências

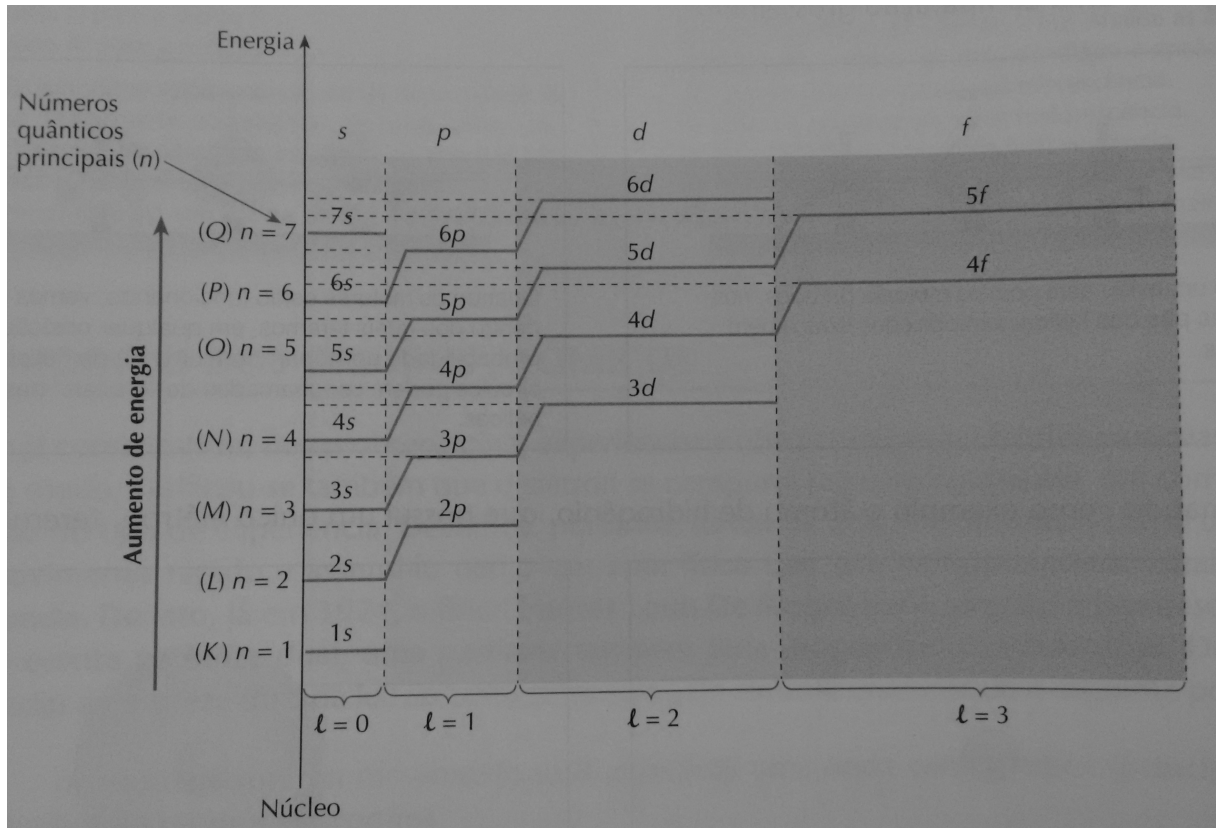
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**: Quanta, matter and charge. [S.l.], 2009. 977 p. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 25.
- BALL, D. **Physical Chemistry**. [S.l.], 1962. 255 p. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- BELLAH, R. N. **Religion in Human Evolution**: From the paleolithic to the axial age. [S.l.], 2011. Citado na página 1.
- BERMAN, P. R. **Introductory Quantum Mechanics**: A traditional approach emphasizing connections with classical physics. [S.l.], 2018. 637 p. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 25.
- BROGLIE, L. de. **The wave nature of the electron**. [S.l.], 1976. Citado na página 22.
- BUTTERWORTH, J. **Atom Land**: A guided tour through the strange world of particle physics. [S.l.], 2017. 147 p. Citado 3 vezes nas páginas 19, 21 e 48.
- DAVIES, E. B.; LEWIS, J. T. **An operational approach to quantum probability**: Quantum detection and estimation theory. [S.l.], 1976. 239-241 p. Citado na página 28.
- FELTRE, R. **Química**: Volume 1: Química geral. [S.l.], 2004. 384 p. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 74.
- FEYNMAN, R. P. **Feynman Lectures on Physics**: Vol i. [S.l.], 1977. Citado na página 30.
- GITMAN, D.; VLADISLAV, B. **The Dirac Equation and its Solutions**. [S.l.], 2015. 429 p. Citado 3 vezes nas páginas 51, 58 e 60.
- GOLDFARB, A. M. A. **Da Alquimia à Química**: Um estudo sobre a passagem do pensamento mágico-vitalista ao mecanismo. [S.l.], 1987. 280 p. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol11No4_487_v11_n4_%2819%29.pdf>. Acesso em: 14 de novembro de 2018. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 17.
- GRIFFITHS, D. **Quantum Electrodynamics**: Introduction to elementary particles. [S.l.], 2008. 255 p. Citado 4 vezes nas páginas 20, 26, 55 e 69.
- JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. [S.l.], 1999. 57-135 p. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- KOESTLER, A. **The Sleepwalkers**: A history of man's changing vision of the universe. [S.l.], 1959. Citado na página 1.
- LI, G. **What is The Electron Spin?** [S.l.], 2003. 89 p. Citado 6 vezes nas páginas 13, 32, 55, 58, 59 e 67.
- MOORE, W. J. **Físico-Química**. [S.l.], 1976. 870 p. Citado 8 vezes nas páginas 15, 17, 18, 24, 25, 26, 64 e 66.
- MORIN, D. **Classical Mechanics**: Waves and other topics. [S.l.], 2008. Citado 3 vezes nas páginas 10, 13 e 14.

- MOSS, R. E. **Advanced Molecular Quantum Mechanics**. [S.l.], 1973. 212 p. Citado 4 vezes nas páginas 15, 18, 21 e 26.
- PAULA, J. de; ATKINS, P. W. **Elements of Physical Chemistry: Quanta, matter and charge**. [S.l.], 2017. 537 p. Citado 6 vezes nas páginas 16, 20, 24, 25, 55 e 69.
- POTTER, C. N. **On Modern Physics: Four of the world's great physicists discuss the implications of modern scientific advances**. [S.l.], 1962. 132 p. Citado na página 18.
- RAMOS, T. A. **Introdução a Mecânica dos Quanta: História da física e ciências afins**. [S.l.], 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172003000300010#nt>. Acesso em: 22 de setembro de 2018. Citado na página 1.
- RESNICK, R.; EISBERG, R. **Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. [S.l.], 1979. 928 p. Citado 11 vezes nas páginas 15, 17, 18, 20, 24, 27, 31, 63, 64, 65 e 66.
- SILVA, F. W. da. **A evolução da teoria ondulatória da luz e os livros didáticos: História da física e ciências afins**. [S.l.], 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172007000100021>. Acesso em: 22 de setembro de 2018. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 17.
- SIMON, J. D.; MCQUARRIE, D. A. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [S.l.], 1997. 1360 p. Citado 5 vezes nas páginas 15, 16, 17, 18 e 23.
- STEWART, I. **Dezessete equações que mudaram o mundo**. [S.l.], 2013. 163-183 p. Citado na página 5.
- STROGATZ, S. **A Matemática do dia a dia: transforme o medo de números em ações eficazes para a sua vida**. [S.l.], 2013. 99 p. Citado na página 5.
- TOMONAGA, S.-I. **The Story of Spin**. [S.l.], 1997. 247 p. Citado 5 vezes nas páginas 53, 54, 57, 59 e 67.

Apêndices

APÊNDICE A – DIAGRAMA ENERGÉTICO

Figura 12 – Diagrama energético apresentado no livro: Química Volume 1 - Química Geral.



Fonte: (FELTRE, 2004)

APÊNDICE B – DESENVOLVENDO O TERMO \aleph

$$\begin{aligned} \aleph &= \frac{d}{d\rho} [\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)] = \rho^{l+1} \frac{d}{d\rho} [e^{-\rho} v(\rho)] + e^{-\rho} v(\rho) \frac{d}{d\rho} (\rho^{l+1}) \\ \frac{d}{d\rho} [\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)] &= (l+1) \rho^l e^{-\rho} v(\rho) + \rho^{l+1} \left[e^{-\rho} \frac{dv(\rho)}{d\rho} + v(\rho) \frac{d}{d\rho} (e^{-\rho}) \right] \\ \frac{d}{d\rho} [\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)] &= (l+1) \rho^l e^{-\rho} v(\rho) + \rho^{l+1} e^{-\rho} \frac{dv(\rho)}{d\rho} - v(\rho) e^{-\rho} \rho^{l+1} \\ \frac{d}{d\rho} [\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)] &= \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1) v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} - \rho v(\rho) \right] \\ \frac{d}{d\rho} [\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)] &= \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1 - \rho) v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] \\ \frac{d^2}{d\rho^2} [\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)] &= \frac{d}{d\rho} \left\{ \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1 - \rho) v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] \right\} \\ \aleph &= \rho^l e^{-\rho} \frac{d}{d\rho} \left[(l+1 - \rho) v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] + \left[(l+1 - \rho) v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] \frac{d}{d\rho} (\rho^l e^{-\rho}) \\ \aleph &= \rho^l e^{-\rho} \left[\frac{d}{d\rho} ((l+1) v(\rho) - \rho v(\rho)) + \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right) \right] + \\ &\quad \left[(l+1) v(\rho) - \rho v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] (-\rho^l e^{-\rho} + l\rho^l - 1e^{-\rho}) \\ \aleph &= \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1) \frac{dv(\rho)}{d\rho} - \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} - v(\rho) + \rho \frac{d^2 v(\rho)}{d\rho^2} + \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] + \\ &\quad \left[(l+1) v(\rho) - \rho v(\rho) + \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] e^{-\rho} \rho^l \left(-1 + \frac{l}{\rho} \right) \\ \aleph &= \rho^l e^{-\rho} \left\{ \rho \frac{d^2 v(\rho)}{d\rho^2} + \frac{dv(\rho)}{d\rho} [(l+1) - \rho + 1] - v(\rho) \right\} + \\ \rho^l e^{-\rho} \left[- (l+1) v(\rho) + \rho v(\rho) - \rho \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \frac{l(l+1) v(\rho)}{\rho} - l v(\rho) + l \frac{dv(\rho)}{d\rho} \right] \\ \aleph &= \rho^l e^{-\rho} \left\{ \rho \frac{d^2 v(\rho)}{d\rho^2} + \frac{dv(\rho)}{d\rho} [(l+1) - \rho + 1 - \rho + l] \right\} + \\ &\quad \rho^l e^{-\rho} \left\{ v(\rho) \left[-1 - (l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} - l \right] \right\} \\ \aleph &= \rho^l e^{-\rho} \left\{ \rho \frac{d^2 v(\rho)}{d\rho^2} + (2l - 2\rho + 2) \frac{dv(\rho)}{d\rho} + \left[-2 - 2l + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v(\rho) \right\} \end{aligned}$$