1. *A constante de força do $^{79}Br^{79}Br$ e $240\, N \cdot m^{-1}$. Calcule a frequência vibracional fundamental para a energia de ponto zero do $^{79}Br^{79}Br$, considere um OHS.*

$Resolução$

A frequência vibracional de um Oscilador Harmônico Simples é dada por:

$$\omega = 2\pi\nu \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Considerando a massa reduzida

$$\mu = m\left(\frac{M}{m+M}\right),$$

como as massas são as mesmas de uma molécula diatômica onde $m = M$, temos $\mu = \frac{m}{2}$.

Assim, a frequência vibracional será

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{240}{\left(\frac{79}{2}\right)\cdot\frac{10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}}}} \approx \boxed{9{,}63\, THz}$$

---

2. *Considere uma molécula de HI vibrando como um átomo de I imóvel e um átomo de H que oscila aproximando-se e afastando-se do átomo de I. Sendo que a constante de força de ligação do HI igual a $314\, N \cdot m^{-1}$, calcule (a) a frequência de vibração da molécula e (b) o comprimento de onda necessário para excitar a molécula para a vibração.*

$Resolução$

a) Como I está imóvel, não há necessidade de considerar o modelo de massa reduzida. Assim, a frequência vibracional será:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_H}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{314}{\frac{1\times 10^{-3}}{(6{,}022\times 10^{23})}}} \approx \boxed{69{,}2\, THz}$$

b) O comprimento de onda de um fóton necessário para excitar a molécula para a vibração deve condizer com a energia do mesmo que será transferida com aquela frequência. Ou seja, como um fóton viaja na velocidade da luz, temos que:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \approx \frac{2{,}998\times 10^{8}}{69{,}2\times 10^{12}} = \boxed{4{,}33\, \mu m}$$

---

3. *Verifique que* $\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$ *e* $\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$ *satisfazem a equação de Schrödinger para o oscilador harmônico.*

$Resolução$

Para $\psi_1(x)$, temos:

$$\frac{d\psi_1(x)}{dx} = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} (1 - \alpha x^2) e^{-\alpha x^2/2} = (x^{-1} - \alpha x)\psi_1(x)$$

$$\frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} = [-x^{-2} - \alpha + (x^{-1} - \alpha x)^2]\psi_1(x) = (\alpha^2 x^2 - 3\alpha)\psi_1(x)$$

Assim, aplicando na equação de Schrödinger para um oscilador harmônico simples onde

$$dV = -dW$$

$$\int dV = -\int dW$$

$$V = -W$$

$$V = -\left(-\int F(x)dx\right)$$

tal que a força que uma “mola” aplica é proporcional ao deslocamento, ou seja, $F = kx$:

$$V = \int kx\, dx$$

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi_1(x) = E\psi_1(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\alpha^2 x^2 - 3\alpha) + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

$$-\frac{\alpha^2\hbar^2}{2m}x^2 + \frac{3\alpha\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 - E = 0$$

$$\frac{mk - \alpha^2\hbar^2}{2m}x^2 + \frac{3\alpha\hbar^2}{2m} - E = 0$$

Perceba que

$$\left(\frac{mk - \alpha^2\hbar^2}{2m}\right)x^2 + \left(\frac{3\alpha\hbar^2}{2m} - E\right) = 0x^2 + 0$$

Assim, resultamos com o seguinte sistema:

$$\begin{cases} \dfrac{mk - \alpha^2\hbar^2}{2m} = 0 \\ \dfrac{3\alpha\hbar^2}{2m} - E = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha^2\hbar^2 = mk \\ E = \dfrac{3\alpha\hbar^2}{2m} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{\sqrt{mk}}{\hbar} = \dfrac{\sqrt{m(m\omega^2)}}{\hbar} = \dfrac{m\omega}{\hbar} \\ E = \dfrac{3}{2}\left(\dfrac{m\omega}{\hbar}\right)\dfrac{\hbar^2}{m} \end{cases} ;\ \omega = \sqrt{k/m}$$

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{m\omega}{\hbar} \\ E = \dfrac{3}{2}\hbar\omega \end{cases}$$

Perceba que a energia do oscilador encontrada é a energia referente ao primeiro estado quantizado:

$$E = \left(1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$\boxed{E = E_1} \blacksquare$$

Analogamente, para $\psi_2(x)$, temos:

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\frac{d\psi_2(x)}{dx} = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (5\alpha x - 2\alpha^2 x^3)e^{-\alpha x^2/2} = \left(\frac{5\alpha x - 2\alpha^2 x^3}{2\alpha x^2 - 1}\right)\psi_2(x)$$

$$\frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (5\alpha - 11\alpha^2 x^2 + 2\alpha^3 x^4)e^{-\alpha x^2/2}$$

$$= \left(\frac{5\alpha - 11\alpha^2 x^2 + 2\alpha^3 x^4}{2\alpha x^2 - 1}\right)\psi_2(x) = \left(\frac{(\alpha^2 x^2 - 5\alpha)(2\alpha x^2 - 1)}{2\alpha x^2 - 1}\right)\psi_2(x)$$

$$= (\alpha^2 x^2 - 5\alpha)\psi_2(x)$$

Assim, aplicando na equação de Schrödinger para um oscilador harmônico simples onde

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\alpha^2 x^2 - 5\alpha) + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

$$\frac{mk - \alpha^2\hbar^2}{2m}x^2 + \frac{5\alpha\hbar^2}{2m} - E = 0$$

$$\begin{cases} \dfrac{mk - \alpha^2\hbar^2}{2m} = 0 \\ \dfrac{5\alpha\hbar^2}{2m} - E = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha^2\hbar^2 = mk \\ E = \dfrac{5\alpha\hbar^2}{2m} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha = \sqrt{mk}/\hbar = m\omega/\hbar \\ E = \dfrac{5}{2}\left(\dfrac{m\omega}{\hbar}\right)\dfrac{\hbar^2}{m} = \dfrac{5}{2}\omega\hbar \end{cases}$$

$$E = \left(2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$\boxed{E = E_2} \blacksquare$$

---

4. *Mostre para o oscilador harmônico que:*

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) x^2 \psi_2(x) dx = \frac{5}{2}\frac{\hbar}{(\mu k)^{1/2}}$$

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \hat{p}^2 \psi_2(x) dx = \frac{5}{2}\hbar(\mu k)^{1/2}$$

Resolução

Como

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$$

temos que

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) x^2 \psi_2(x) dx$$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 (2\alpha x^2 - 1)^2 e^{-\alpha x^2} dx$$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (4\alpha^2 x^6 - 4\alpha x^4 + x^2) e^{-\alpha x^2} dx$$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} \left(4\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^6 e^{-\alpha x^2} dx - 4\alpha \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx\right) \blacktriangleright$$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} \left[4\alpha^2 \left(\frac{15}{8\alpha^3}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) - 4\alpha\left(\frac{3}{4\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) + \left(\frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)\right]$$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} \left(\frac{15}{2\alpha} - \frac{3}{\alpha} + \frac{1}{2\alpha}\right)\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{15 - 6 + 1}{2\alpha}\right)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{10}{4\alpha} = \frac{5}{2\alpha}$$

Tomando $\alpha = m\omega/\hbar$, temos

$$\langle x^2 \rangle = \frac{5}{2}\frac{\hbar}{m\omega}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{5}{2}\frac{\hbar}{m\sqrt{k/m}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{5}{2}\frac{\hbar}{\sqrt{mk}}$$

Considerando que a massa m é dada pela massa reduzida μ, resultamos com

$$\boxed{\langle x^2 \rangle = \frac{5}{2}\frac{\hbar}{(\mu k)^{1/2}}}$$

Analogamente,

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x)\hat{p}^2\psi_2(x)dx$$

$$\langle p^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\left[(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}\right]\left[-i\hbar\frac{d}{dx}\right]^2\left[(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}\right]dx$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\left[(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}\right]\frac{d^2}{dx^2}\left[(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}\right]dx$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\left[(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}\right]\frac{d}{dx}\left[(5\alpha x - 2\alpha^2 x^3)e^{-\alpha x^2/2}\right]dx$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\left[(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}\right]\left[(5\alpha - 11\alpha^2 x^2 + 2\alpha^3 x^4)e^{-\alpha x^2/2}\right]dx$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}(-5\alpha + 21\alpha^2 x^2 - 24\alpha^3 x^4 + 4\alpha^4 x^6)e^{-\alpha x^2}dx$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\left(-5\alpha\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha x^2}dx + 21\alpha^2\int_{-\infty}^{\infty}x^2 e^{-\alpha x^2}dx - 24\alpha^3\int_{-\infty}^{\infty}x^4 e^{-\alpha x^2}dx\right.$$
$$\left. + 4\alpha^4\int_{-\infty}^{\infty}x^6 e^{-\alpha x^2}dx\right) ▶$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\left[-5\alpha\left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) + 21\alpha^2\left(\frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) - 24\alpha^3\left(\frac{3}{4\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) + 4\alpha^4\left(\frac{15}{8\alpha^3}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)\right]$$

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}}\left(-5\alpha + \frac{21}{2}\alpha - 18\alpha + \frac{15}{2}\alpha\right)\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\langle p^2 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{-10 + 21 - 36 + 15}{2}\alpha\right)$$

$$\langle p^2 \rangle = \frac{5}{2}\hbar^2\alpha$$

$$\langle p^2 \rangle = \frac{5}{2}\frac{\hbar^2 m\omega}{\hbar}$$

$$\langle p^2 \rangle = \frac{5}{2}\hbar m\sqrt{k/m}$$

$$\langle p^2 \rangle = \frac{5}{2}\hbar(mk)^{1/2}$$

Considerando que a massa m é dada pela massa reduzida μ, resultamos com

$$\boxed{\langle p^2 \rangle = \frac{5}{2}\hbar(mk)^{1/2}}$$

---

5. *Para $\ell = 2$, (a) qual é o menor valor possível de $\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle$? (b) Qual é o maior valor de $\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle$? (c) Qual é o valor de $\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle$ para $m = 1$? É possível determinar o valor de L_x ou L_y a partir destes dados? Qual é o* **menor** *valor possível para n?*

$Resolução$

(a) Sabemos que o operador L^2 aplicado na função do momento angular $Y_{\ell,m}$ resulta no autovalor:

$$L^2 Y_{\ell,m} = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m}$$

e o operado L_z resulta no autovalor:

$$L_z Y_{\ell,m} = m\hbar Y_{\ell,m}$$

Assim, seus valores esperados são:

$$\langle L^2 \rangle_{\ell,m} = \ell(\ell+1)\hbar^2$$

$$\langle L_z \rangle_{\ell,m} = m\hbar$$

Como

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2\,,$$

temos que:

$$\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle = \langle L^2 - L_z^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle L_x^2 + L_y^2 \rangle = [\ell(\ell+1) - m^2]\hbar^2$$

Assim, o menor valor possível acontece quando m^2 é máximo, ou seja, se m vai de $-\ell$ a $+\ell$, o maior valor possível de m^2 é ℓ^2, o que resulta em:

$$\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle_{min} = [\ell(\ell+1) - \ell^2]\hbar^2 = \ell\hbar^2$$

Logo, quando $\ell = 2$, temos

$$\boxed{\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle_{min} = 2\hbar^2}$$

(b) Analogamente, o maior valor possível acontece quando m^2 é mínimo, ou seja, se m vai de $-\ell$ a $+\ell$, o menor valor possível de m^2 é 0, o que resulta em:

$$\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle_{max} = [\ell(\ell+1) - 0]\hbar^2 = (\ell^2 + \ell)\hbar^2$$

Logo, quando $\ell = 2$, temos

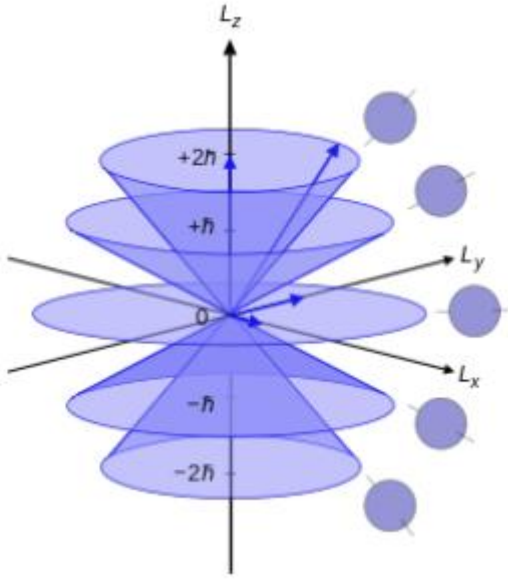
$$\boxed{\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle_{max} = 6\hbar^2}$$

(c) Quando $\ell = 2$ e $m = 1$, temos:

$$\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle = [2(2+1) - 1^2]\hbar^2$$

$$\boxed{\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle = 5\hbar^2}$$

Apenas com estes dados não se pode obter $\langle L_x \rangle$ ou $\langle L_y \rangle$, pois se trata de uma soma vetorial onde o valor de um depende do valor de ambos quando o resultado é constante.



Dado que $\ell = 2$, como $\ell_{max} = (n-1)$, o valor mínimo para n é 3.

---

6. *Para o primeiro estado excitado para $n = 2$, $l = 0$ e $m = 0$:*

$$\psi_{200} = C_{200}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0} :$$

(a) Mostre que a constante de normalização e dada por:

$$C_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

(b) Calcule a densidade de probabilidade $P(r)$ no ponto $r = a_0$.

$Resolução$

(a) Para normalizar, basta resolver a equação

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_{200}^* \psi_{200}\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi = 1$$

$$|C_{200}|^2 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} r^2 \operatorname{sen}\theta \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/a_0} dr\, d\theta\, d\varphi = 1$$

$$u = \frac{Z}{a_0} r \quad \Leftrightarrow \quad r = \frac{a_0}{Z} u$$

$$du = \frac{Z}{a_0} dr \quad \Leftrightarrow \quad dr = \frac{a_0}{Z} du$$

$$u \to 0 \quad \Leftrightarrow \quad r \to 0$$
$$u \to \infty \quad \Leftrightarrow \quad r \to \infty$$

$$|C_{200}|^2 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 u^2 \operatorname{sen}\theta\, (2-u)^2 e^{-u} \left(\frac{a_0}{Z} du\right) d\theta\, d\varphi = 1$$

$$|C_{200}|^2 \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_0^{\infty} (u^4 - 4u^3 + 4u^2) e^{-u} du = 1$$

$$|C_{200}|^2 \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 4\pi \left(\int_0^{\infty} u^4 e^{-u} du - 4\int_0^{\infty} u^3 e^{-u} du + 4\int_0^{\infty} u^2 e^{-u} du\right) = 1 \blacktriangleright$$

$$|C_{200}|^2 \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 4\pi (4! - 4\cdot 3! + 4\cdot 2!) = 1$$

$$|C_{200}|^2 \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 32\pi = 1$$

$$\boxed{C_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}} \blacksquare$$

(b) A densidade de probabilidade $P(a_0)$ é dada por:

$$P(a_0) = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \psi_{200}^* \psi_{200}\, {a_0}^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$P(a_0) = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\pi {a_0}^2 \left(2 - \frac{Za_0}{a_0}\right)^2 e^{-Za_0/a_0} = \frac{Z^3}{8a_0}(2-Z)^2 e^{-Z}$$

Caso $Z = 1$, temos:

$$\boxed{P(a_0) = \frac{e^{-1}}{8a_0}}$$

7. *(a) O valor médio de r para o átomo de hidrogênio de uma forma geral é dado por:*

$$\langle r\rangle_{nl} = \frac{\boldsymbol{n^2 a_0}}{\boldsymbol{Z}}\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}$$

Verifique a fórmula explicitamente para o orbital ψ_{211}.

(b) O valor médio de r^2 para o átomo de hidrogênio de uma forma geral é dado por

$$\langle r^2\rangle_{nl} = \frac{n^4 a_0^2}{Z^2}\left\{1+\frac{3}{2}\left[1-\frac{l(l+1)-\frac{1}{3}}{n^2}\right]\right\}$$

Verifique a fórmula explicitamente para o orbital ψ_{210}.

Resolução

(a) Para $n = 2$ e $l = 1$, temos

$$\langle r\rangle_{21} = \frac{2^2 a_0}{Z}\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{1(1+1)}{2^2}\right]\right\} = \frac{5a_0}{Z}$$

Por outro lado, calculando $\langle r\rangle_{21}$ onde

$$\psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0} r e^{-Zr/2a_0}\,\mathrm{sen}\,\theta\, e^{i\varphi}\,,$$

temos

$$\langle r\rangle_{21} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_{211}^*\, r\, \psi_{211}\, r^2\,\mathrm{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$$

$$\langle r\rangle_{21} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0} r e^{-Zr/2a_0}\,\mathrm{sen}\,\theta\right]^2 r^3\,\mathrm{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$$

$$\langle r\rangle_{21} = \frac{1}{64\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{\pi}\mathrm{sen}^3\,\theta\, d\theta\int_0^{\infty} r^5 e^{-Zr/a_0} dr \;\blacktriangleright\blacktriangleright$$

$$\langle r\rangle_{21} = \frac{2\pi}{64\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(-\frac{\mathrm{sen}^{3-1}\,\theta\cos\theta}{3}\Big|_0^{\pi}+\frac{3-1}{3}\int_0^{\pi}\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta\right)\left[\left(\frac{a_0}{Z}\right)^6 5!\right]$$

$$\langle r\rangle_{21} = \frac{120}{32}\frac{a_0}{Z}\left(-\frac{2}{3}\cos\theta\Big|_0^{\pi}\right)$$

$$\langle r\rangle_{21} = \frac{15}{4}\frac{a_0}{Z}\frac{4}{3}$$

$$\boxed{\langle r\rangle_{21} = \frac{5a_0}{Z}}\;\blacksquare$$

(b) Para $n = 2$ e $l = 1$, temos

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \frac{2^4 a_0^2}{Z^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \left[1 - \frac{1(1+1) - \frac{1}{3}}{2^2} \right] \right\} = \frac{30 a_0^2}{Z^2}$$

Por outro lado, calculando $\langle r^2 \rangle_{21}$ onde

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} r e^{-Zr/2a_0} \cos\theta \, ,$$

temos

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \psi_{211}^* \, r^2 \, \psi_{211} \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} r e^{-Zr/2a_0} \cos\theta \right]^2 r^4 \operatorname{sen}\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta \cos^2\theta \, d\theta \int_0^{\infty} r^6 e^{-Zr/a_0} dr \; ▶$$

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 2\pi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta \, (1 - \operatorname{sen}^2\theta) d\theta \left[\left(\frac{a_0}{Z} \right)^7 6! \right]$$

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \frac{720}{16} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \left(\int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta \, d\theta - \int_0^{\pi} \operatorname{sen}^3\theta \, d\theta \right) ▶$$

$$\langle r^2 \rangle_{21} = \frac{720}{16} \frac{a_0^2}{Z^2} \left(2 - \frac{4}{3} \right)$$

$$\langle r^2 \rangle_{21} = 45 \frac{a_0^2}{Z^2} \frac{2}{3}$$

$$\boxed{\langle r^2 \rangle_{21} = \frac{30 a_0^2}{Z^2}} \; \blacksquare$$

8. *(a) Mostre que a densidade de probabilidade dos orbitais $2p$ é esfericamente simétrico avaliando $\sum_{m=-1}^{1}\psi_{21m}^2$.*

   (b) Mostre que a densidade de probabilidade dos orbitais $3d$ é esfericamente simétrico avaliando $\sum_{m=-2}^{2}\psi_{32m}^2$.

$Resolução$

(a) Como os orbitais $2p$ possuem números quânticos $n = 2$ e $l = 1$, temos que as 3 possíveis autofunções de onda do elétron nesses orbitais, para cada $m = -1, 0, 1$, são dadas por:

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}re^{-Zr/2a_0}\cos\theta$$
$$= (2\cos\theta)\,\delta_1(r)$$
$$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}re^{-Zr/2a_0}\operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\varphi}$$
$$= \left(\sqrt{2}\operatorname{sen}\theta\right)e^{\pm i\varphi}\,\delta_1(r)$$

onde $\delta_1(r) = \frac{1}{8\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 re^{-Zr/2a_0}$.

Assim, calculando o diferencial da densidade de probabilidade da soma das autofunções, temos:

$$dP(r,\theta,\varphi) = \sum_{m=-1}^{1}\psi_{21m}^2\,dV$$
$$dP(r,\theta,\varphi) = (4\cos^2\theta + 2\times 2\operatorname{sen}^2\theta)\,\delta_1^2(r)\,dV$$
$$dP(r,\theta,\varphi) = 4(\operatorname{sen}^2\theta + \cos^2\theta)\,\delta_1^2(r)\,dV$$
$$dP(r) = 4\delta_1^2(r)\,dV$$

Como a variação da densidade de probabilidade encontrada não depende de nenhuma variação de θ ou φ, a soma das autofunções de onda dos orbitais $2p$ são esfericamente simétricas.

(b) Analogamente, para os orbitais $3d$ que possuem números quânticos $n = 3$ e $l = 2$, temos que as 5 possíveis autofunções de onda do elétron nesses orbitais, para cada $m = -2, -1, 0, 1,2$, são dadas por:

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2e^{-Zr/3a_0}(3\cos^2\theta - 1)$$
$$= (6\cos^2\theta - 2)\,\delta_2(r)$$

$$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2e^{-Zr/3a_0}\operatorname{sen}\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$$
$$= \left(2\sqrt{6}\operatorname{sen}\theta\cos\theta\right)e^{\pm i\varphi}\delta_2(r)$$
$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2e^{-Zr/3a_0}\operatorname{sen}^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$
$$= \left(\sqrt{6}\operatorname{sen}^2\theta\right)e^{\pm 2i\varphi}\delta_2(r)$$

onde $\delta_2(r) = \frac{1}{162\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2e^{-Zr/3a_0}$.

Assim, calculando o diferencial da densidade de probabilidade da soma das autofunções, temos:

$$dP(r,\theta,\varphi) = \sum_{m=-2}^{2}\psi_{32m}^2\, dV$$
$$dP(r,\theta,\varphi) = ((6\cos^2\theta - 2)^2 + 2\times 24\operatorname{sen}^2\theta\cos^2\theta + 2\times 6\operatorname{sen}^4\theta)\ \delta_2^2(r)\ dV$$
$$dP(r,\theta,\varphi) = 4\times(9\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1 + 12\operatorname{sen}^2\theta\cos^2\theta + 3\operatorname{sen}^4\theta)\ \delta_2^2(r)\ dV$$
$$12\operatorname{sen}^2\theta\cos^2\theta =$$
$$= 6\operatorname{sen}^2\theta\cos^2\theta + 6\operatorname{sen}^2\theta\cos^2\theta$$
$$= 6\operatorname{sen}^2\theta\,(1-\operatorname{sen}^2\theta) + 6(1-\cos^2\theta)\cos^2\theta$$
$$= 6\operatorname{sen}^2\theta + 6\cos^2\theta - 6\operatorname{sen}^4\theta - 6\cos^4\theta$$
$$dP(r,\theta,\varphi) = 4\times(3\cos^4\theta - 3\operatorname{sen}^4\theta + 6\operatorname{sen}^2\theta + 1)\ \delta_2^2(r)\ dV$$
$$\cos^4\theta = (1-\operatorname{sen}^2\theta)^2$$
$$= 1 - 2\operatorname{sen}^2\theta + \operatorname{sen}^4\theta$$
$$dP(r,\theta,\varphi) = 4\times 4\ \delta_2^2(r)\ dV$$

Como a variação da densidade de probabilidade encontrada não depende de nenhuma variação de θ ou φ, a soma das funções de onda dos orbitais $3d$ são esfericamente simétricas.

9. *Qual é o momento angular orbital (na forma de múltiplos de* $\hbar$*) dos orbitais (a)* $1s$*; (b)* $3s$*; (c)* $3d$*; (d)* $2p$*; (e)* $3p$*? Dê os números de nós angulares e radiais em cada caso. (f) Qual é o elemento químico que possui a configuração (g)* $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ *e (h)* $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$*.*

$Resolução$

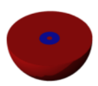
O momento angular orbital de um elétron em um átomo de hidrogênio é dado por:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

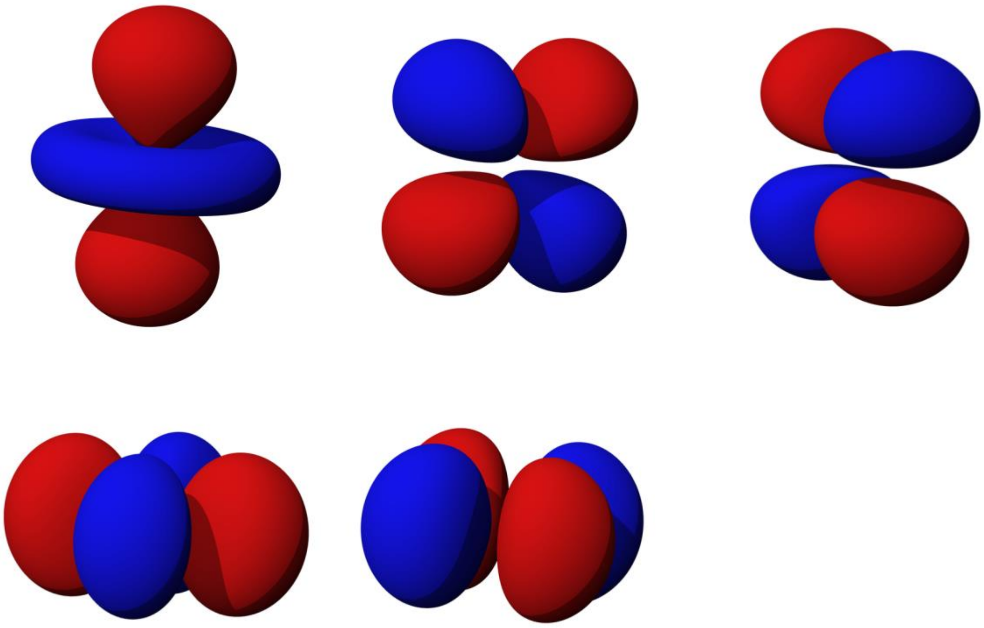
O número de nós radiais é definido pela energia do orbital e é dado por $n-(l+1)$, enquanto que o número de nós angulares depende da geometria dos lóbulos, dado por l.

(a) $1s \;\rightarrow\; n=1,\; l=0 \;\Rightarrow\; L=0 \qquad nós\ radias = 0 \qquad nós\ angulares = 0$

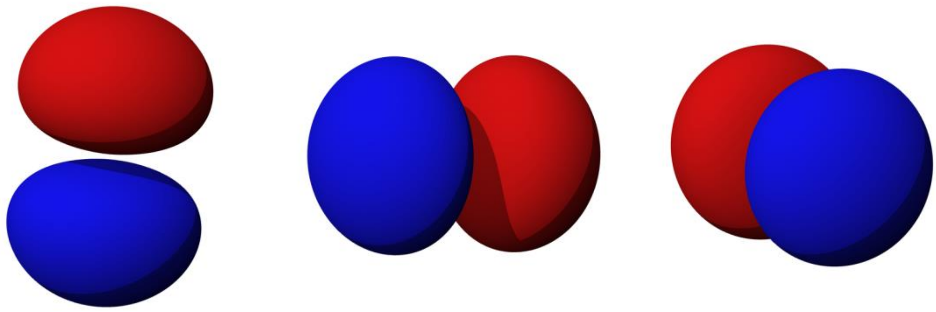
(b) $3s \;\rightarrow\; n=3,\; l=0 \;\Rightarrow\; L=0 \qquad nós\ radias = 2 \qquad nós\ angulares = 0$



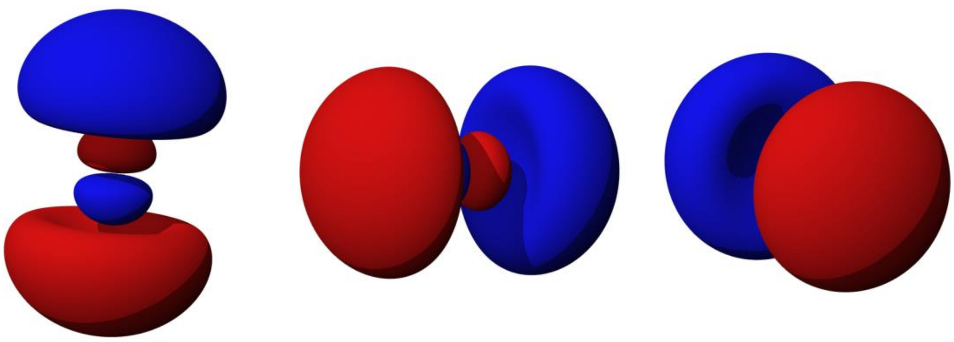
(c) $3d \rightarrow \quad n = 3,\ l = 2 \quad \Rightarrow \quad L = \sqrt{6}\,\hbar \qquad nós\ radias = 0 \qquad nós\ angulares = 2$



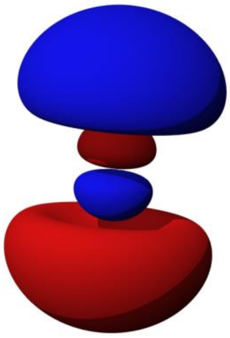
(d) $2p \rightarrow \quad n = 2,\ l = 1 \quad \Rightarrow \quad L = \sqrt{2}\,\hbar \qquad nós\ radias = 0 \qquad nós\ angulares = 1$



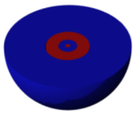
(e) $3p \rightarrow \quad n = 3,\ l = 1 \quad \Rightarrow \quad L = \sqrt{2}\,\hbar \qquad nós\ radias = 1 \qquad nós\ angulares = 1$



(f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 = [Ne]3s^2 3p^2 = \boxed{Si}$



(g) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 = [Ar]4s^2 = \boxed{Ca}$



---

10. *Determine os valores possíveis da componente z do momento angular orbital (a) de um elétron d; (b) de um elétron f.*

Resolução

Os valores possíveis da componente z são quantizados de acordo com

$$L_z = m\hbar\ ,$$

onde m pode ter valores de $-\,l$ a l.

(a) Para um elétron no orbital d de um átomo de hidrogênio, temos $\ell = 2$. Logo:

$$\boxed{L_z = -2\hbar,\ -\hbar,\ 0,\ +\hbar,\ +2\hbar}$$

(b) Para um elétron no orbital f de um átomo de hidrogênio, temos $\ell = 3$. Logo:

$$\boxed{L_z = -3\hbar,\ -2\hbar,\ -\hbar,\ 0,\ +\hbar,\ +2\hbar, +3\hbar}$$

---

11. *Dê a degenerescência dos níveis no átomo de hidrogênio que tem energia (a)* $-hcR_H$ *; (b)* $-\frac{1}{9}hcR_H$ *; (c)* $-\frac{1}{49}hcR_H$ *, onde* R_H *é a constante de Rydberg.*

Resolução

A degenerescência d de um nível atômico para um elétron em um átomo de hidrogênio é o número de estados quânticos que possuem mesma energia correspondente. Ou seja, em relação a um único estado quântico n, sua degenerescência será, se contarmos o *spin*, $2n^2$ (basta contar todos os estados quânticos ℓ e m possíveis).

A energia para o átomo de hidrogênio é dada por:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

A constante de Rydberg é dada por:

$$R_\infty = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

(a)

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -hcR_H$$

$$\Rightarrow -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -hc\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

$$\Rightarrow n^2 = 1$$

Logo, sua degenerescência é $\boxed{d = 2}$.

(b)

$$E_n = -\frac{1}{9}hcR_H$$

$$\Rightarrow n^2 = 9$$

Logo, sua degenerescência é $\boxed{d = 18}$.

(c)

$$E_n = -\frac{1}{49}hcR_H$$

$$\Rightarrow n^2 = 49$$

Logo, sua degenerescência é $\boxed{d = 98}$.