

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Instituto de Física**

**Curso de Física – Habilitação em Materiais e Nanotecnologia**

**O Espectro de Energia do Átomo de Hidrogênio: Um Estudo Comparativo  
Entre as Abordagens Não Relativística e Relativística**

Lucas Bourscheidt

Lucas Bourscheidt

**O Espectro de Energia do Átomo de Hidrogênio: Um Estudo Comparativo Entre as  
Abordagens Não Relativística e Relativística**

Trabalho de conclusão apresentado à banca examinadora do curso de Física – Habilitação em Materiais e Nanotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como exigência para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientação: Prof. Dr. Fernando Haas

Porto Alegre  
Janeiro de 2018

---

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, Silvestre, Natalia, Luís, Débora e Lara por todo incentivo e suporte.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Haas, pelo conhecimento, incentivo, dedicação e paciência.

---

## RESUMO

Neste trabalho detalhamos os procedimentos empregados na predição teórica do espectro de energia do átomo de hidrogênio. Iniciamos com a problematização da estabilidade do átomo de Rutherford e do espectro de linhas do átomo de hidrogênio, dando atenção especial à chamada estrutura fina do espectro. Seguimos com o desenvolvimento e discussão da física envolvida nas equações de onda de Schrödinger (não relativística) e de Klein-Gordon (relativística). Os espectros de energia decorrentes destas equações são comparados com dados experimentais e também comparados entre si. Por fim, introduzimos a equação de Dirac – a qual descreve partículas de spin  $\frac{1}{2}$  – e encontramos o espectro de energia de uma partícula de Dirac num potencial de Coulomb empregando teoria de perturbação. O espectro assim obtido é finalmente comparado aos resultados obtidos pelas equações de Schrödinger e de Klein-Gordon.

Palavras-chave: Átomo de hidrogênio. Espectro de linhas. Estrutura fina. Equação de Dirac. Correções relativísticas.

---

## ABSTRACT

In this work we detail the procedures employed in the theoretical prediction of the energy spectrum of the hydrogen atom. We begin with the problematization of the stability of the Rutherford atom and the line spectrum of the hydrogen atom, paying special attention to the so-called fine structure of the spectrum. We continue with the development and discussion of the physics involved in the Schrödinger (non-relativistic) and Klein-Gordon (relativistic) wave equations. The energy spectra resulting from these equations are compared with experimental data and also compared to each other. Finally, we introduce the Dirac equation – which describes spin  $\frac{1}{2}$  particles – and find the energy spectrum of a Dirac particle in a Coulomb potential employing perturbation theory. The spectrum thus obtained is finally compared to the results obtained by the Schrödinger and Klein-Gordon equations.

Keywords: Hydrogen atom. Line spectrum. Fine structure. Dirac equation. Relativistic corrections.

---

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	7
1.1	O Átomo de Rutherford.....	7
1.2	As Linhas Espectrais .....	8
1.3	A Estrutura Fina .....	9
1.4	Uma Visão Geral dos Capítulos Seguintes .....	10
<b>2</b>	<b>AS EQUAÇÕES DE SCHRÖDINGER E DE KLEIN-GORDON</b> .....	12
2.1	Equações de Onda, Acoplamento Eletromagnético e Conservação da Probabilidade	12
2.1.1	Equação de Onda Não Relativística .....	14
2.1.2	Equação de Onda Relativística.....	16
2.2	O Limite Não Relativístico da Equação de Klein-Gordon.....	20
2.3	Comparação Entre as Equações de Onda Num Potencial de Coulomb .....	21
2.4	O Espectro de Energia e a Estrutura Fina .....	24
2.4.1	O Espectro Não Relativístico de Schrödinger .....	25
2.4.2	O Espectro Relativístico de Klein-Gordon.....	28
<b>3</b>	<b>A EQUAÇÃO DE DIRAC: SPIN E RELATIVIDADE</b> .....	35
3.1	Uma Nova Equação de Onda .....	35
3.2	O Momento Angular de uma Partícula de Dirac.....	40
3.3	Acoplamento Eletromagnético e Conservação da Probabilidade .....	47
3.4	O Limite Não Relativístico da Equação de Dirac .....	49
3.5	Correções Relativísticas de Primeira Ordem em Problemas Eletrostáticos.....	55
3.6	Solução Perturbativa da Equação de Dirac para o Átomo de Hidrogênio .....	62
3.6.1	Correções de Massa-Velocidade .....	64
3.6.2	Correções Decorrentes da Interação Spin-Órbita .....	65
3.6.3	Correções de Darwin .....	66
3.6.4	Correção Relativística Total e a Estrutura Fina de Dirac .....	67
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	71

---

<b>APÊNDICES .....</b>	<b>72</b>
<b>APÊNDICE A – O MODELO SEMI-CLÁSSICO DE BOHR.....</b>	<b>72</b>
A-1 Os Postulados de Bohr.....	72
A-2 Cálculo das Órbitas Eletrônicas e das Suas Energias de Acordo com Bohr .....	73
A-2-1 Os Raios das Órbitas Permitidas .....	74
A-2-2 As Energias das Órbitas Permitidas .....	75
A-3 A Explicação das Linhas Espectrais Segundo Bohr.....	77
A-4 A Velocidade Orbital do Elétron e a Constante de Estrutura Fina.....	79
A-5 As Deficiências do Modelo de Bohr.....	81
<b>APÊNDICE B – SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE SCHRÖDINGER E DE KLEIN- GORDON PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO.....</b>	<b>83</b>
B-1 Separação de Variáveis.....	83
B-2 Resolução da Equação para o Fator Angular.....	85
B-2-1 As Soluções para $\Phi$ .....	86
B-2-2 As Soluções para $\Theta$ .....	89
B-2-3 Forma Final e Significado Físico das Soluções.....	106
B-3 Resolução das Equações para os Fatores Radiais .....	111
B-3-1 Obtenção das Soluções.....	111
B-3-2 Ortogonalidade das Soluções .....	120
B-3-3 Os Polinômios Generalizados de Laguerre .....	123
B-3-4 Normalização dos Fatores Radiais .....	128
B-4 As Funções de Onda Hidrogenóides .....	133
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>137</b>

---

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste primeiro capítulo, revisaremos as problemáticas físicas básicas a serem tratadas nos capítulos seguintes, quais sejam: a estrutura eletrônica e o espectro de energia dos átomos hidrogenóides, a estrutura de linhas do espectro de absorção do hidrogênio e a estrutura fina deste espectro de linhas. Nos capítulos posteriores serão discutidos, em ordem crescente de complexidade matemática, três modelos físicos para a compreensão do átomo: o modelo quântico não relativístico (equação de Schrödinger), o modelo quântico relativístico sem spin (equação de Klein-Gordon) e o modelo quântico relativístico com spin (equação de Dirac). O propósito deste trabalho é realizar uma comparação detalhada entre as equações envolvidas nos modelos, verificando seus pontos de concordância, os limites de cada um e a sua acurácia na predição de resultados experimentais. Quando pertinente, os resultados obtidos com as equações de onda serão interpretados em termos de parâmetros e resultados obtidos pelo modelo atômico semi-clássico de Bohr, tratado em detalhes no apêndice A. A base para os desenvolvimentos e discussões apresentados foi uma revisão relativamente extensa em livros e em alguns artigos versando sobre o tema.

### 1.1 O Átomo de Rutherford

Em 1911, Rutherford publicou a sua descoberta da existência do núcleo atômico, uma região de dimensões diminutas dotada de carga elétrica positiva e localizada no centro do átomo [1]. De acordo com o modelo de Rutherford, os elétrons estariam “girando” ao redor do núcleo – de uma forma ainda incompreendida à época – em uma região de grande volume, quando comparada ao núcleo, chamada de eletrosfera. Esse modelo atômico, apesar de coerente com os resultados experimentais obtidos por Rutherford e seu grupo, era completamente dissonante com os conhecimentos empíricos e as melhores teorias existentes à época sobre o comportamento de partículas eletricamente carregadas.

Pelo que se sabia em 1911, o elétron deveria espiralar colidindo com o núcleo atômico. Sendo uma partícula eletricamente carregada, o elétron sofre ação de uma força quando submetido ao potencial atrativo do núcleo e, conseqüentemente, desenvolve uma aceleração. Assumindo uma trajetória eletrônica circular a aceleração seria, nesse caso, centrípeta, o que por

---

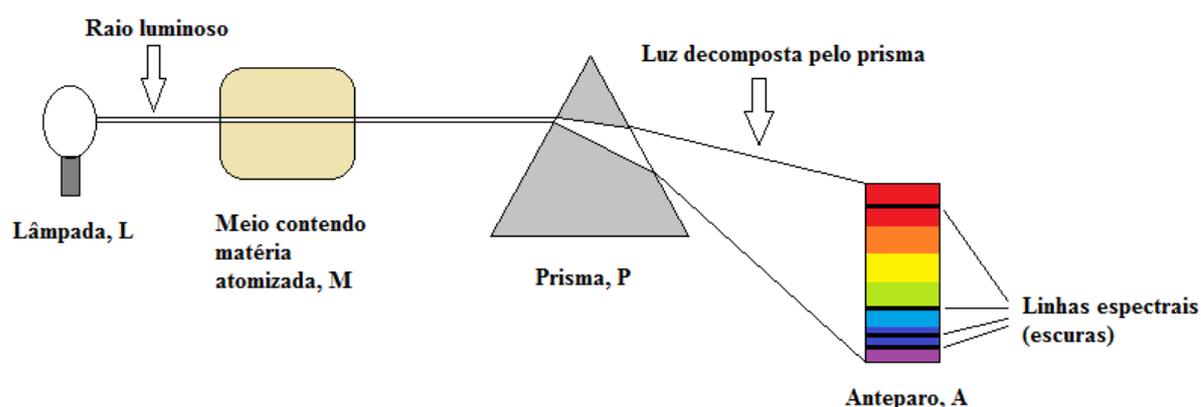
si só não implica na “queda” do elétron no núcleo. No entanto, é um fato bem estabelecido e justificado pelo eletromagnetismo clássico que qualquer partícula eletricamente carregada e acelerada emite energia na forma de radiação. Assim, devido à radiação emitida, o elétron perderia mais e mais energia até finalmente cair no núcleo: o átomo de Rutherford seria, desta forma, instável.

Esse descompasso entre a previsão teórica clássica da instabilidade do átomo e a verificação experimental da sua estabilidade deixou confusos os cientistas da época e, obviamente, carecia de explicações.

## 1.2 As Linhas Espectrais

Quando luz policromática (luz branca) emitida por uma fonte (lâmpada **L**) é transmitida através de um meio **M** constituído de matéria atomizada, sendo subsequentemente decomposta por um prisma **P** e finalmente projetada contra um anteparo branco **A**, observa-se que alguns comprimentos de onda são subtraídos ou absorvidos pelos átomos do meio **M** e, em seu lugar, aparecem no anteparo branco **A** linhas escuras chamadas de **raias espectrais** ou **linhas espectrais** (veja o esquema da figura 1).

Figura 1 – Esquema de um experimento para a obtenção do espectro atômico de absorção de radiação.



Fonte: autoria própria, 2017.

Por exemplo, se o meio **M** contiver átomos de hidrogênio, aparecerão linhas escuras nos seguintes comprimentos de onda: 410 nm (violeta), 434 nm (azul), 486 nm (azul) e 656 nm

(vermelho), entre outros. O espectro de absorção do átomo de hidrogênio na região visível do espectro é apresentado na figura 2. Além de absorções no visível, absorções em outras regiões espectrais – como UV e infravermelho – são também observadas [2].

Figura 2 - O espectro de absorção do hidrogênio mostrando as linhas espectrais (em preto).



Fonte: Com Ciência – Revista Eletrônica de Jornalismo Científico<sup>1</sup>

As linhas espectrais são características de cada elemento químico e a explicação de sua ocorrência é da maior importância para o entendimento dos métodos espectroscópicos utilizados, por exemplo, em análises físicas de materiais e em astrofísica. Porém, não havia em 1911 – época da publicação dos trabalhos de Rutherford – qualquer teoria que justificasse a sua existência e a sua posição (comprimento de onda).

### 1.3 A Estrutura Fina

Um aspecto interessante e curioso a respeito das linhas do espectro de hidrogênio – e, de fato, um dos assuntos centrais deste trabalho – é que, se observadas com alta resolução espectral, verifica-se que cada uma delas é, na verdade, um conjunto de linhas escuras muito próximas, ou multipletos [2]. Por exemplo, a linha na região do ultravioleta denominada Lyman- $\alpha$  ( $K-\alpha$ ), que ocorre em torno de 121,57 nm, de fato corresponde a duas linhas – um dupletto –  $K-\alpha_1$  e  $K-\alpha_2$ , nos comprimentos de onda  $\lambda_1 = 121,56682$  nm e  $\lambda_2 = 121,56736$  nm, respectivamente [3]. Como veremos nos capítulos seguintes, uma teoria consistente descrevendo corretamente essa **estrutura fina** do espectro só pode ser obtida com a inclusão de efeitos relativísticos e do momento angular intrínseco do elétron (spin).

<sup>1</sup> Disponível em: <<http://www.comciencia.br/dossies-172/reportagens/cosmicos/cos02.shtml>>.

## 1.4 Uma Visão Geral dos Capítulos Seguintes

No capítulo 2 serão desenvolvidas as equações de onda de Schrödinger e de Klein-Gordon pelo procedimento de primeira quantização. Serão discutidas as leis de conservação decorrentes destas equações, o acoplamento eletromagnético e será realizado um comparativo entre as equações. Especialmente, serão desenvolvidas e comparadas as expressões da densidade de probabilidade de acordo com cada formulação. Ao final deste capítulo, encontraremos os espectros de energia decorrentes das equações de Schrödinger e de Klein-Gordon e veremos que a estrutura fina prevista pela equação de Klein-Gordon está em desacordo com os resultados experimentais apresentados no capítulo 1 e que a equação de Schrödinger sequer é capaz de prever uma estrutura fina espectral – assim como o modelo de Bohr. No capítulo 3 desenvolveremos e interpretaremos a equação de Dirac que, diferente da equação de Klein-Gordon, descreve naturalmente partículas de spin  $\frac{1}{2}$ . Encontraremos o espectro de energia de uma partícula de Dirac num potencial de Coulomb empregando teoria de perturbação. Como veremos, os autovalores de energia obtidos se assemelham muito àqueles obtidos por meio da equação de Klein-Gordon, porém, descrevem quase que exatamente a estrutura fina do hidrogênio. Por fim, no capítulo 4, realizaremos uma retrospectiva e uma crítica aos resultados obtidos, assinalando em que sentido as teorias abordadas podem ser melhoradas. Supõe-se que o leitor esteja familiarizado com o tratamento de Bohr para o problema do átomo de hidrogênio, com os princípios, formalismo e métodos da mecânica quântica – especialmente com o método da primeira quantização, com o acoplamento ao campo eletromagnético, com o formalismo de Pauli e com a teoria da perturbação – com os fundamentos e com a notação tensorial da relatividade restrita – incluindo noções de métrica, quadri-vetores e componentes covariantes e contravariantes – com a equação da continuidade e com as relações clássicas entre momentum e energia.

Ao final do trabalho, são deixados como apêndices uma revisão detalhada do modelo atômico semi-clássico de Bohr (apêndice **A**) e a resolução detalhada das equações de onda de Schrödinger e de Klein-Gordon para o problema do átomo de hidrogênio (apêndice **B**). O principal objetivo do apêndice **A** é estabelecer alguns resultados de fácil interpretação física (como a dependência da energia eletrônica com o número atômico), algumas ordens de grandeza (como o raio de Bohr), alguns parâmetros importantes (como, por exemplo, a constante de

---

estrutura fina) e abordar os processos de absorção e emissão de radiação da forma mais elementar possível. A leitura desse apêndice requer apenas um conhecimento de mecânica básica – especialmente movimento circular – e algumas ideias rudimentares a respeito dos quanta do campo eletromagnético, os fótons, e de teoria da relatividade restrita. Já o apêndice **B** é destinado ao leitor interessado nos detalhes matemáticos e físicos envolvidos na resolução das equações diferenciais tratadas no texto principal.

---

## 2 AS EQUAÇÕES DE SCHRÖDINGER E DE KLEIN-GORDON

### 2.1 Equações de Onda, Acoplamento Eletromagnético e Conservação da Probabilidade

Muitos dos resultados encontrados na teoria de Bohr [4] concordam bem com as observações experimentais (veja apêndice A). No entanto, este modelo não é perfeito, pois consiste de um remendo de equações da mecânica clássica com novas hipóteses de quantização que não se enquadravam em nenhuma teoria existente até o momento de sua proposição. Estabeleceremos no presente capítulo as equações de onda utilizadas na descrição do elétron no âmbito da teoria quântica. Essas equações são desenvolvidas partindo das relações clássicas entre momentum e energia para uma partícula livre, tanto no contexto não relativístico quanto relativístico, fazendo as substituições formais<sup>2</sup>

$$\begin{cases} H \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \end{cases} \quad (2.1)$$

Esse procedimento é conhecido como primeira quantização e leva às equações de onda de Schrödinger (não relativística) e de Klein-Gordon (relativística) [5]. Discutiremos como essas equações são (ou não) coerentes com a interpretação probabilística da mecânica quântica. Analisaremos também o limite não relativístico da equação de Klein-Gordon e mostraremos que esta descreve uma partícula sem spin (bóson escalar), não sendo exatamente apropriada para a descrição de elétrons. A dinâmica quântica da partícula na presença de um campo eletromagnético será incorporada à teoria via substituição

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\varphi \\ -i\hbar \nabla \rightarrow -i\hbar \nabla - q\mathbf{A} \end{cases} \quad (2.2)$$

onde  $q$  é a carga elétrica da partícula,  $\varphi$  é o potencial escalar eletromagnético e  $\mathbf{A}$  é o potencial vetorial eletromagnético. Quando conveniente, as substituições formais (2.1) e (2.2) serão

---

<sup>2</sup> Essas substituições equivalem a assumir a relação de Planck-Einstein entre energia e frequência,  $E = \hbar\omega$ , e a relação de de Broglie entre momentum e vetor de onda,  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , substituí-las nas relações clássicas entre momentum e energia encontrando as relações de dispersão e, a partir destas últimas, determinar as equações de onda decorrentes.

realizadas em termos do quadrivetor momentum e do quadrivetor potencial eletromagnético, conforme as prescrições [6,7]

$$P_\mu \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\mu} = i\hbar \partial_\mu \quad (2.1')$$

e

$$i\hbar \partial_\mu \rightarrow i\hbar \partial_\mu - qA_\mu. \quad (2.2')$$

Aqui, o índice  $\mu$  pode assumir os valores 0, 1, 2 e 3, sendo  $x^0 = ct$  a coordenada temporal e  $x^1 = x$ ,  $x^2 = y$  e  $x^3 = z$  as coordenadas espaciais retangulares. As componentes contravariantes dos quadrivetores momentum e potencial eletromagnético são, por sua vez, dados respectivamente por

$$P^\mu = (P^0, P^1, P^2, P^3) = (E/c, p_x, p_y, p_z) \quad (2.3)$$

e

$$A^\mu = (A^0, A^1, A^2, A^3) = (\phi/c, A_x, A_y, A_z) \quad (2.4)$$

Pode-se obter facilmente as componentes covariantes destes vetores pela contração com o tensor métrico  $\eta_{\mu\nu}$ , cujas componentes podem ser dispostas numa matriz quadrada de quarta ordem. No caso da relatividade restrita, a representação matricial do tensor métrico fica, em coordenadas retangulares<sup>3</sup>,

$$\eta_{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Assim, encontra-se para as componentes covariantes dos quadrivetores momentum e potencial:

$$P_\mu = (P_0, P_1, P_2, P_3) = (E/c, -p_x, -p_y, -p_z) \quad (2.3')$$

e

$$A_\mu = (A_0, A_1, A_2, A_3) = (E/c, -A_x, -A_y, -A_z) \quad (2.4')$$

Define-se ainda o operador  $\partial$  em quatro dimensões, como sendo o análogo ao operador  $\nabla$  no espaço tridimensional ordinário. Em termos das componentes covariantes,

---

<sup>3</sup> A escolha de uma métrica com componentes diagonais  $(-1,1,1,1)$  é também possível, sendo a representação dada em (2.5), de certa forma, convencional.

$$\partial_\mu = (\partial_0, \partial_1, \partial_2, \partial_3) = \left( \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (2.6)$$

Ou ainda, em termos das componentes contravariantes,

$$\partial^\mu = \eta^{\mu\nu} \partial_\nu = (\partial^0, \partial^1, \partial^2, \partial^3) = \left( \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -\frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\partial}{\partial y}, -\frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (2.6')$$

Com estes ingredientes, partimos agora para a formulação das equações de onda de Schrödinger e de Klein-Gordon para uma partícula livre e, em seguida, para a descrição da interação com o campo eletromagnético, para a interpretação das funções de onda e para a comparação entre as duas equações de onda. Resta-nos antes apenas recordar as expressões das funções hamiltonianas clássicas de partículas livres de massa  $m$  não relativísticas e relativísticas. Estas funções são respectivamente dadas por

$$H = \frac{p^2}{2m} \quad (2.7)$$

e

$$H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} \quad (2.8)$$

### 2.1.1 Equação de Onda Não Relativística

O procedimento de primeira quantização – equações (2.1) – aplicado à equação (2.7) leva diretamente à equação de onda não relativística, ou equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi \quad (2.9)$$

$\Psi$  é a função de onda da partícula, cujo significado será discutido em breve. A inclusão da interação com um campo eletromagnético através das substituições (2.2) resulta na seguinte equação de onda

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \Psi + q\phi \Psi. \quad (2.10)$$

ou, realizando as operações indicadas à direita da igualdade em (2.10) e empregando o calibre de Coulomb ( $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ )<sup>4</sup>,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + q\phi \Psi + \frac{i\hbar q}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} \Psi. \quad (2.10')$$

A equação (2.10') não incorpora naturalmente graus de liberdade internos das partículas (spin) necessários para a correta descrição do elétron, por exemplo.

No caso eletrostático e na ausência de campos magnéticos externos, fazendo  $\phi = \phi(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ , a equação 2.10 pode ser resolvida por separação de variáveis, admitindo soluções da forma [9]

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-iE't/\hbar), \quad (2.11)$$

sendo  $E'$  a energia não relativística da partícula e  $\psi(\mathbf{r})$  uma solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$E'\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + q\phi\psi \quad (2.12)$$

A resolução de (2.12) fornece as funções de onda e os autovalores de energia  $E'$  dos estados estacionários não relativísticos.

Vamos agora verificar a compatibilidade da equação de Schrödinger com a interpretação probabilística da mecânica quântica, segundo a qual a função de onda representa uma amplitude de probabilidade. Multiplicando a equação (2.10') pelo complexo conjugado da função de onda,  $\Psi^*$ , obtém-se

$$i\hbar \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \nabla^2 \Psi + q\phi \Psi^* \Psi + \frac{i\hbar q}{m} \Psi^* \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} \Psi^* \Psi. \quad (2.13)$$

Tomando o complexo conjugado da (2.13), temos

$$-i\hbar \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi \nabla^2 \Psi^* + q\phi \Psi \Psi^* - \frac{i\hbar q}{m} \Psi \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi^* + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} \Psi \Psi^*. \quad (2.14)$$

Agora, fazendo a diferença entre a equação (2.13) e a (2.14), encontramos

---

<sup>4</sup> Na forma apresentada, supondo que o campo eletromagnético seja fraco de tal sorte que possamos desprezar o termo quadrático em  $\mathbf{A}$ , essa equação é fundamental para a descrição da interação da radiação com a matéria. Especialmente, pelo emprego da teoria de perturbação dependente do tempo, permite o cálculo das taxas de transição e das intensidades espectroscópicas [5,6,7,8,9,10,11].

$$\nabla \cdot \left[ \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{q}{m} \mathbf{A} \Psi^* \Psi \right] + \frac{\partial \Psi^* \Psi}{\partial t} = 0. \quad (2.15)$$

Identificamos nessa equação a **densidade**  $\rho$  e a **densidade de corrente**  $\mathbf{j}$  como

$$\begin{cases} \rho = \Psi^* \Psi \\ \mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{q}{m} \mathbf{A} \Psi^* \Psi \end{cases} \quad (2.16)$$

o que nos permite escrever a equação (2.15) na forma usual de uma equação de continuidade:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.15')$$

Integrando a (2.15') em todo o volume, empregando o teorema da divergência de Gauss e assumindo a condição de contorno universal

$$\lim_{|r| \rightarrow \infty} \mathbf{j} = 0 \quad (2.17)$$

obté-m-se

$$\frac{d}{dt} \int \rho dv = 0 \quad (2.18)$$

onde fica entendido que a integral se estende sobre todo o espaço. A equação (2.18), por sua vez, implica que a integral de volume da densidade  $\rho$  seja uma constante. Assumindo arbitrariamente que essa constante seja igual a unidade, encontramos que

$$\int \rho dv = 1 \quad (2.19)$$

Este resultado, unido ao fato de que  $\rho = \Psi^* \Psi$  é uma função positiva definida das coordenadas e do tempo, mostra que  $\rho$  pode ser interpretada como um a densidade de probabilidade e que  $\mathbf{j}$  definido na equações (2.16) faz o papel de uma densidade de corrente de probabilidade.

### 2.1.2 Equação de Onda Relativística

Vamos agora proceder de forma análoga ao caso não relativístico para obter a equação de onda relativística. Para chegarmos a uma equação que seja manifestamente covariante, ou seja, uma equação na qual a coordenada temporal desempenhe um papel matematicamente idêntico às coordenadas espaciais e que mantenha a forma sob uma transformação de Lorentz, é preciso elevarmos inicialmente a função hamiltoniana clássica – equação (2.8) – ao quadrado [7,12]

$$H^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad (2.8')$$

O procedimento de primeira quantização – equações (2.1) – aplicado agora à equação (2.8') leva à equação de onda relativística, ou equação de Klein-Gordon<sup>5</sup>:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -c^2 \hbar^2 \nabla^2 \Phi + m^2 c^4 \Phi \quad (2.20)$$

Aqui, simbolizamos a função de onda de Klein-Gordon pela letra  $\Phi$  para diferenciá-la da função de onda de Schrödinger (ou, mais tarde, de um spinor de Dirac)  $\Psi$ . Para a inclusão da interação com um campo eletromagnético, empregamos novamente as substituições (2.2). O resultado é a equação de onda

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\varphi \right)^2 \Phi = c^2 (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \Phi + m^2 c^4 \Phi. \quad (2.21)$$

Tomando  $\varphi = \varphi(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ , a equação (2.21) admite, assim como a equação de Schrödinger, solução por separação de variáveis. Com essas condições, fazendo

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \exp(-iEt / \hbar) \quad (2.22)$$

encontramos a equação de Klein-Gordon independente do tempo

$$(E - q\varphi)^2 \phi = -c^2 \hbar^2 \nabla^2 \phi + m^2 c^4 \phi \quad (2.23)$$

onde  $E$  é a energia relativística da partícula no campo eletrostático e  $\phi(\mathbf{r})$  representa um estado estacionário relativístico. Observa-se que soluções do tipo

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \exp(iEt / \hbar)$$

também são admitidas pela equação de Klein-Gordon (observe o sinal positivo no argumento da exponencial). No entanto, essas soluções são associadas a antipartículas<sup>6</sup> e, portanto, não serão consideradas aqui [7,12]. A equação de Klein-Gordon para os estados estacionários – equação (2.23) – é, juntamente com a equação de Schrödinger para os estados estacionários – equação (2.12) –, uma das equações cujas soluções para o problema do átomo de hidrogênio serão discutidas ao final deste capítulo.

<sup>5</sup> É verdade que a equação (2.20) pode ser escrita muito mais elegantemente nas formas  $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \nabla^2 \Phi + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Phi = 0$  ou  $\partial^\mu \partial_\mu \Phi + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Phi = 0$ . No entanto, a forma apresentada no texto é mais interessante para nossos propósitos.

<sup>6</sup> Aqui, o termo “partícula” se refere à matéria enquanto que “antipartícula” se refere à antimatéria.

Para verificar se a equação de Klein-Gordon leva a uma lei de conservação e se podemos interpretar a função de onda relativística como uma amplitude probabilística, é conveniente expressarmos a equação (2.21) em notação relativística empregando as definições (2.1'), (2.2'), (2.3), (2.3'), (2.4), (2.4'), (2.5), (2.6) e (2.6'). Resulta que a equação de Klein-Gordon fica, nessa notação,

$$(i\hbar\partial^\mu - qA^\mu)(i\hbar\partial_\mu - qA_\mu)\Phi = m^2c^4\Phi. \quad (2.24)$$

Multiplicando a equação (2.24) pelo complexo conjugado da função de onda relativística,  $\Phi^*$ , obtém-se

$$\Phi^*(i\hbar\partial^\mu - qA^\mu)(i\hbar\partial_\mu - qA_\mu)\Phi = m^2c^4\Phi^*\Phi. \quad (2.25)$$

Tomando o complexo conjugado da (2.24), temos então que

$$\Phi(-i\hbar\partial^\mu - qA^\mu)(-i\hbar\partial_\mu - qA_\mu)\Phi^* = m^2c^4\Phi^*\Phi. \quad (2.26)$$

Fazendo a diferença entre a equação (2.25) e a (2.26), realizando as operações indicadas à esquerda das igualdades e os devidos cancelamentos e multiplicando a equação resultante por  $i/2m$ , ficamos com

$$\partial_\mu \left[ \frac{i\hbar}{2m} (\Phi^* \partial^\mu \Phi - \Phi \partial^\mu \Phi^*) - \frac{q}{m} A^\mu \Phi^* \Phi \right] = 0. \quad (2.27)$$

Identificamos nessa equação a **quadri-corrente**  $J$  como o quadrivetor de componentes

$$J^\mu = \frac{i\hbar}{2m} (\Phi^* \partial^\mu \Phi - \Phi \partial^\mu \Phi^*) - \frac{q}{m} A^\mu \Phi^* \Phi. \quad (2.28)$$

Em termos das coordenadas espaciais do espaço tridimensional ordinário e do tempo, a equação (2.27) toma também a forma usual de uma equação de continuidade (veja a equação (2.15)), onde identificamos a densidade  $\rho$  e a densidade de corrente  $\mathbf{j}$  como

$$\begin{cases} \rho = \frac{J^0}{c} = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left( \Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \Phi \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} \right) - \frac{q}{mc^2} \varphi \Phi^* \Phi \\ \mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Phi^* \nabla \Phi - \Phi \nabla \Phi^*) - \frac{q}{m} \mathbf{A} \Phi^* \Phi \end{cases} \quad (2.29)$$

Observa-se que a densidade de corrente obtida a partir da equação de Klein-Gordon é idêntica em forma àquela obtida a partir da equação de Schrödinger. No entanto, a densidade relativística não pode mais a rigor ser interpretada no caso geral como uma distribuição de probabilidades, pois não é uma função positiva definida das coordenadas e do tempo, como mostra a primeira das

equações (2.29). Por esse motivo, a equação de Klein-Gordon foi abandonada durante os primeiros anos da mecânica quântica como uma versão relativística da equação de Schrödinger, sendo inclusive um dos motivos que levou Dirac a formular a sua equação relativística (veja o capítulo 3 deste trabalho). Porém, em 1934 Pauli e Weisskopf reinterpretaram a equação de Klein-Gordon como uma equação clássica de campo e a função  $\rho$  dada pela equação (2.29) como sendo uma densidade de carga [13]. Hoje, sabemos que desta equação resulta, após quantização do campo  $\Phi$ , partículas de spin zero (ou bósons escalares) [7,12,13,14].

Dadas as ressalvas do parágrafo anterior sobre a interpretação da densidade  $\rho$  de Klein-Gordon como uma densidade de probabilidade, podemos obter a sua expressão para um estado estacionário dado por (2.22). Substituindo (2.22) na primeira equação (2.29), verifica-se que para um estado estacionário de energia  $E$  [15],

$$\rho = \rho(\mathbf{r}) = \phi^* \phi \frac{(E - q\varphi)}{mc^2}. \quad (2.30)$$

De acordo com a equação de continuidade (veja desenvolvimentos na seção 2.1.1), a integração da densidade  $\rho$  sobre todo o espaço deve resultar numa constante, a qual pode novamente ser tomada arbitrariamente como sendo a unidade:

$$\int \phi^* \phi \frac{(E - q\varphi)}{mc^2} dv = 1 \quad (2.31)$$

Assim, encontramos que, para soluções estacionárias de partículas (matéria, e não antimatéria), ou seja, soluções da forma (2.22), é possível resgatar uma interpretação probabilística para a função de onda de Klein-Gordon, desde que a diferença  $E - q\varphi$  não assuma valores negativos – o que, como mostramos no apêndice **B**, é o caso para um elétron submetido a um potencial de Coulomb.

Ainda, é prazeroso verificar que no limite não relativístico (baixas energias), a densidade relativística se expressa de forma idêntica à não relativística. De fato, tomando a energia relativística como  $E = mc^2 + \varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  representa a energia não relativística  $E'$  adida das correções relativísticas e  $mc^2$  é a energia de repouso da partícula, obtemos de (2.30)

$$\rho = \phi^* \phi \left( 1 + \frac{\varepsilon - q\varphi}{mc^2} \right) \quad (2.32)$$

Formalmente, o limite não relativístico é obtido tomando  $c \rightarrow \infty$ , o que no caso da equação (2.32) fornece o resultado esperado:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \rho = \phi^* \phi \quad (2.33)$$

## 2.2 O Limite Não Relativístico da Equação de Klein-Gordon

Vamos agora verificar o limite não relativístico da equação de Klein-Gordon, ou seja, verificar o seu comportamento para  $c \rightarrow \infty$  [12,15].<sup>7</sup> Para isso, convém expressar a função de onda relativística como o produto de um fator de fase envolvendo a energia de repouso da partícula e uma função  $\Psi$ , a qual presumivelmente se comporta como a função de onda de Schrödinger no limite mencionado. Esse procedimento se justifica, pois a energia relativística é, como sabemos, dada por

$$E = mc^2 + E' + O(1/c^2). \quad (2.34)$$

Ou seja, no limite de baixas energias, a diferença entre a energia relativística e a energia não relativística é essencialmente a energia de repouso. Com isso, tomamos

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \exp(-imc^2 t / \hbar). \quad (2.35)$$

Inserindo a definição (2.35) no lado direito da equação de Klein-Gordon (equação 2.21) obtemos, retendo apenas os termos proporcionais a  $c^2$  e a  $c^4$ ,

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi \right)^2 \Phi \approx \left[ m^2 c^4 \Psi + 2mc^2 \left( i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} - q\phi \Psi \right) \right] \exp(-imc^2 t / \hbar) \quad (2.36)$$

Substituindo agora o resultado (2.36) na equação de Klein-Gordon, verificamos que o fator de fase envolvendo a energia de repouso se cancela e ficamos com

$$m^2 c^4 \Psi + 2mc^2 \left( i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} - q\phi \Psi \right) = c^2 (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \Psi + m^2 c^4 \Psi \quad (2.37)$$

Cancelando também os termos proporcionais a  $c^4$  e dividindo a equação (2.37) por  $2mc^2$ , encontramos de pronto a equação de Schrödinger. Vale salientar que esse resultado mostra que,

---

<sup>7</sup> No limite mencionado, as transformações de Lorentz recaem nas transformações de Galileu, o que implica que uma equação de onda que mantenha a sua forma sob transformação de Lorentz deve equivaler a uma equação de onda que mantenha a sua forma sob transformação de Galileu, nesse mesmo limite. No caso específico que estamos tratando, isso significa que a equação de Klein-Gordon deve se tornar equivalente à equação de Schrödinger quando formalmente tomarmos a constante  $c$  como sendo infinita.

assim como a equação de Schrödinger, a equação de Klein-Gordon não descreve nenhum grau de liberdade interno da partícula, como o seu spin. Ou seja, verificamos que, a rigor, a equação de Klein-Gordon descreve apenas partículas de spin zero, não sendo apropriada para elétrons, por exemplo. Como veremos no capítulo 3, a equação que descreve elétrons apropriadamente é a equação de Dirac [16,17], de fundamental importância inclusive em sistemas moleculares [18].

### 2.3 Comparação Entre as Equações de Onda Num Potencial de Coulomb

Consideraremos no nosso tratamento a dinâmica de um elétron submetido ao potencial eletrostático gerado por um núcleo pontual em repouso na origem do sistema de coordenadas, o que logicamente se trata de uma aproximação – como podemos supor, uma aproximação bastante razoável, já que a massa de um nucleon é aproximadamente 1836 vezes maior que a massa do elétron e o diâmetro nuclear é da ordem de  $10^{-15}$  m, muito pequeno quando comparado aos diâmetros atômicos, que são usualmente de  $10^{-10} - 10^{-9}$  m. Nessas condições, as equações de onda independentes do tempo ficam sendo:

$$\text{(Caso não relativístico)} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = -|E'| \psi \quad (2.38)$$

$$\text{(Caso relativístico)} \quad -c^2\hbar^2\nabla^2\psi + m^2c^4\psi = \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)^2 \psi \quad (2.39)$$

Algumas observações se fazem necessárias. Em primeiro lugar, por uma questão de uniformidade e simplicidade na notação, decidimos aqui simbolizar tanto a função de onda não relativística quanto a relativística pela mesma letra  $\psi$ , o que facilitará as discussões seguintes<sup>8</sup>. Além disso, estamos supondo soluções correspondendo a **estados ligados**, o que implica que os autovalores de energia não relativísticos sejam negativos; por isso, na equação (2.38) tomamos  $E' = -|E'|$ . No caso relativístico esperamos  $0 < E < mc^2$ , já que a energia de ligação de um elétron num átomo de hidrogênio é de aproximadamente 13,6 eV (consulte o apêndice A para detalhes), um valor muito pequeno quando comparado à sua energia de repouso, 511 keV.

---

<sup>8</sup> Na seção 2.1 representamos as funções de onda não relativística e relativística por letras diferentes, pois naquele contexto era mais interessante primar pela clara distinção entre as duas funções.

É instrutivo expressar a equação (2.39) da forma mais semelhante possível à equação (2.38). Para isso, abrimos o quadrado à direita da igualdade na (2.39) e dividimos o resultado por  $2mc^2$ , obtendo

$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi}_A - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{E}{mc^2}\psi}_B - \underbrace{\frac{Z^2\alpha^2\hbar^2}{2mr^2}\psi}_C = \underbrace{\frac{E^2 - m^2c^4}{2mc^2}\psi}_D \quad (2.39')$$

A chamada **constante de estrutura fina**<sup>9</sup>,  $\alpha$ , é definida e tem seu significado físico discutido no apêndice A. A semelhança entre a equação (2.39') e a (2.38) é notável. O termo designado por (A) na equação (2.39') é formalmente idêntico ao primeiro termo (termo cinético) da (2.38). O termo (B) se assemelha ao segundo termo (termo coulombiano) da equação (2.38), porém “corrigido” pelo fator  $E/mc^2$  que, por sua vez, se aproxima da unidade no limite não relativístico ( $E \approx mc^2$ ).

O termo (C) em (2.39') merece uma atenção especial, pois representa efetivamente um novo termo de potencial que, no limite não relativístico ( $c \rightarrow \infty$ ), anula-se (observe que  $\alpha \propto 1/c$ ). Trata-se de uma efetiva interação atrativa, qualquer que seja o sinal da carga da partícula interagindo com o núcleo. É interessante, portanto, analisar a partir de que distância em relação ao núcleo atômico essa atração passa a ser o termo dominante na energia potencial total efetiva, dada a energia  $E$  da partícula. Fazendo

$$\frac{Z^2\alpha^2\hbar^2}{2mr^2} > \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\frac{E}{mc^2},$$

obtemos

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} > 2E. \quad (2.40)$$

Assumindo  $E \approx mc^2$ , vemos que o termo de potencial em (C) será dominante – ou seja, o potencial efetivo total será atrativo independente de qual seja a carga da partícula – em regiões do espaço para os quais a energia coulombiana se torna superior a  $2mc^2$ . Para átomos hidrogenóides, a equação (2.40) mostra que isso ocorre para<sup>10</sup>

---

<sup>9</sup> A constante de estrutura fina é definida como  $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}$ .

<sup>10</sup> Isso aparentemente se relaciona ao fato de que para energias superiores a  $2mc^2$  poderá ocorrer produção de pares partícula-antipartícula (elétron-pósitron, no caso).

$$r < Z \frac{\alpha \lambda_e}{4\pi}, \quad (2.41)$$

onde  $\lambda_e$  é o comprimento de onda de Compton do elétron, também definido no apêndice **A**. Em termos numéricos, a equação (2.41) fica sendo dada por

$$r < Z \cdot 1,4(\text{fm}). \quad (2.41')$$

Considerando um átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ) e tomando o raio do próton como aproximadamente 0,85 fm, verificamos que o potencial efetivo atrativo representado pelo termo (C) será dominante num raio apenas ligeiramente superior às dimensões nucleares. Em todos os outros pontos do espaço – especialmente para raios da ordem das dimensões atômicas, a interação coulombiana será dominante.

O significado do termo (D) em (2,39') é verificado fazendo  $E \approx mc^2 + E'$ . Com efeito,

$$\frac{E^2 - m^2 c^4}{2mc^2} \approx E' + \frac{E'^2}{2mc^2},$$

que se torna igual ao autovalor de energia não relativístico no limite  $c \rightarrow \infty$ . Vemos assim que, excetuando-se o termo (C) na equação (2.39'), todos os demais termos têm uma clara contrapartida não relativística.

Devidamente comparadas as equações de onda, vamos agora reescrevê-las numa forma que seja a mais simples possível para a sua resolução. Mais do que isso, vamos expressá-las de forma a podermos tratá-las como sendo a mesma equação diferencial, pelo menos durante os passos iniciais da resolução (consulte o apêndice **B** para mais detalhes). Multiplicando as equações (2.38) e (2.39') por  $-2m/\hbar^2$ , ficamos com:

$$\text{(Caso não relativístico)} \quad \nabla^2 \psi + \frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{r} \psi = \frac{2m |E'|}{\hbar^2} \psi \quad (2.42)$$

$$\text{(Caso relativístico)} \quad \nabla^2 \psi + \frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{E}{mc^2} \frac{1}{r} \psi + \frac{Z^2 \alpha^2}{r^2} \psi = \frac{m^2 c^4 - E^2}{\hbar^2 c^2} \psi \quad (2.43)$$

Como estamos interessados em estados ligados, temos que no caso relativístico  $mc^2 > E$ , o que torna o termo à direita da igualdade em (2.43) positivo, assim como o termo à direita na equação (2.42). Inspeccionando as equações (2.42) e (2.43), vemos que ambas equações de onda podem ser escritas como

$$\nabla^2 \psi + \frac{\lambda}{r} \psi + \frac{Z^2 \alpha^2}{r^2} \psi - \mu^2 \psi = 0. \quad (2.44)$$

Esta é a equação diferencial cujas soluções nos interessam. A tabela 1 apresenta as definições dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\lambda$  e  $\mu$  para os casos não relativístico e relativístico.

Tabela 1 – Parâmetros da equação (2.44) para os casos não relativístico e relativístico.

Parâmetro	Não relativístico	Relativístico
$\alpha$	0	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137,04}$
$\lambda$	$\frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}$	$\frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{E}{mc^2}$
$\mu^2$	$\frac{2m  E' }{\hbar^2}$	$\frac{m^2 c^4 - E^2}{\hbar^2 c^2}$

Fonte: autoria própria, 2017.

No apêndice **B** mostramos que as soluções fisicamente aceitáveis para a equação (2.44) são aquelas para as quais

$$\frac{\lambda}{2\mu} = n' + s, \quad (2.45)$$

onde  $n' = 0, 1, 2, 3 \dots$  é o grau do **polinômio generalizado de Laguerre** que resolve a parte radial da equação de onda e

$$s = \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}. \quad (2.46)$$

$l = 0, 1, 2, 3 \dots$  é o **número quântico secundário** (ou **azimutal**) associado à quantização do momento angular orbital [9]. Como veremos na seção seguinte, as expressões para as energias hidrogenóides não relativísticas e relativísticas são obtidas diretamente de (2.45) e (2.46).

## 2.4 O Espectro de Energia e a Estrutura Fina

A chave para a compreensão dos espectros de energia hidrogenóides não relativístico e relativístico está na equação (2.45), decorrente da interpretação probabilística da mecânica quântica (consulte o apêndice **B** para detalhes). Entram como parâmetros  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ , e  $s$ , sendo os três primeiros dados na tabela 1 e  $s$  dado na equação (2.46). Vamos agora obter e discutir com o

máximo detalhamento possível os espectros de energia decorrentes dessas relações [4,5,6,9,11,12,19,20].

#### 2.4.1 O Espectro Não Relativístico de Schrödinger

Conforme a tabela 1 e a equação (2.46), no caso não relativístico temos que:

$$\begin{cases} \alpha = 0 \\ \lambda = \frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \\ \mu = \sqrt{\frac{2m|E'|}{\hbar^2}} \\ s = l + 1 \end{cases} \quad (2.47)$$

Substituindo os parâmetros (2.47) em (2.45), encontra-se

$$\frac{\frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}}{2\sqrt{\frac{2m|E'|}{\hbar^2}}} = n' + l + 1 \quad (2.48)$$

Lembrando que para estados ligados  $E' < 0$ , um pouco de trabalho algébrico a partir de (2.48) nos leva aos seguintes valores de energia:

$$E' = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{Z^2}{(n'+l+1)^2}. \quad (2.49)$$

Por conveniência, definimos o **número quântico principal** (ou **total**)  $n$  como sendo

$$n = n' + l + 1. \quad (2.50)$$

Podemos tecer algumas observações respeitantes à definição (2.50). Em primeiro lugar, como  $n'$  e  $l$  podem ambos assumir **apenas valores inteiros** no intervalo  $[0, \infty)$ , de (2.50) vemos que o número quântico principal pode assumir apenas valores inteiros no intervalo  $[1, \infty)$ , ou seja,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Em segundo lugar, isolando  $n'$  em (2.50), temos  $n' = n - l - 1$ , ou seja, o grau do polinômio que resolve a equação diferencial para o fator radial da função de onda é determinado pelos valores dos números quânticos  $n$  e  $l$ . Ainda, como  $n' \geq 0$ , decorre que  $n - l - 1 \geq 0$ , ou seja, que  $l \leq n - 1$ . Assim, para dado valor de  $n$ , os valores possíveis de  $l$  são os números inteiros no

intervalo  $[0, n-1]$ , ou seja,  $l = 0, \dots, n-1$ . As considerações neste parágrafo são válidas também para o caso relativístico, pois todas decorrem **apenas da definição** do número quântico principal – equação (2.50).

Com a definição (2.50) para o número quântico principal, a expressão para as energias não relativísticas fica sendo dada por

$$E' = -\frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}, \quad (2.51)$$

que corresponde precisamente a expressão para as energias obtidas de acordo com o modelo de Bohr (consulte o apêndice A para detalhes). Apesar da introdução de uma série de números quânticos na resolução da equação de Schrödinger, a equação (2.51) mostra que as energias não relativísticas dependem apenas de um destes números – o número quântico principal – e, assim como o modelo de Bohr, a equação de Schrödinger é incapaz de prever uma estrutura fina no espectro de linhas.

Como mostramos no apêndice A, as energias não relativísticas podem ser expressas como

$$E' = -mc^2 \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2}. \quad (2.51')$$

A expressão (2.51') é conveniente, pois facilita a comparação entre os espectros de energia não relativístico e relativístico.

Define-se um **nível de energia** como sendo um conjunto de estados quânticos com mesma energia. A **degenerescência** de um nível (ou subnível), simbolizada pela letra  $g$ , corresponde ao número de estados pertencentes ao nível (ou subnível). Conforme equações (2.51) e (2.51'), todos os estados quânticos correspondentes ao mesmo valor do número quântico principal pertencem ao mesmo nível de energia não relativístico. A partir das relações entre os números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $n'$  e  $m$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $l = 0, \dots, n-1$ ;  $n' = n-l-1 \dots$  e  $-l \leq m \leq l$ ), podemos encontrar os estados pertencentes a cada nível, bem como as suas degenerescências. Os estados e degenerescências associados aos valores de  $n$  iguais a 1, 2 e 3 se encontram na tabela 2.

Convenciona-se identificar os níveis de energia pelas letras K, L, M, N, ... conforme o número quântico principal seja igual a 1, 2, 3, 4, ... . Os subníveis, por sua vez, são identificados pelas letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , ... conforme o número quântico secundário seja igual a 0, 1, 2, 3, ..., precedidas pelo número quântico principal do nível a que pertencem. Alguns aspectos da tabela 2

são resumidos no **diagrama de energia** da figura 2. As discussões do impacto de  $n$  e  $Z$  sobre os níveis de energia não relativísticos e do espectro de linhas obtido a partir de (2.51) são realizadas em detalhes no apêndice A.

Tabela 2 – Estados quânticos e degenerescências dos primeiros três níveis de energia do átomo de hidrogênio.

$n$	Nível	$l$	$n'$	Subnível	$m$	Degenerescência do subnível, $g_l$	Degenerescência do nível, $g_n$
1	K	0	0	1s	0	1	1
2	L	0	1	2s	0	1	4
		1	0	2p	-1, 0, 1	3	
3	M	0	2	3s	0	1	9
		1	1	3p	-1, 0, 1	3	
		2	0	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	

Fonte: autoria própria, 2017.

Como a degenerescência de um subnível é dada por  $g_l = 2l + 1$ , a degenerescência de um nível não relativístico será dada por

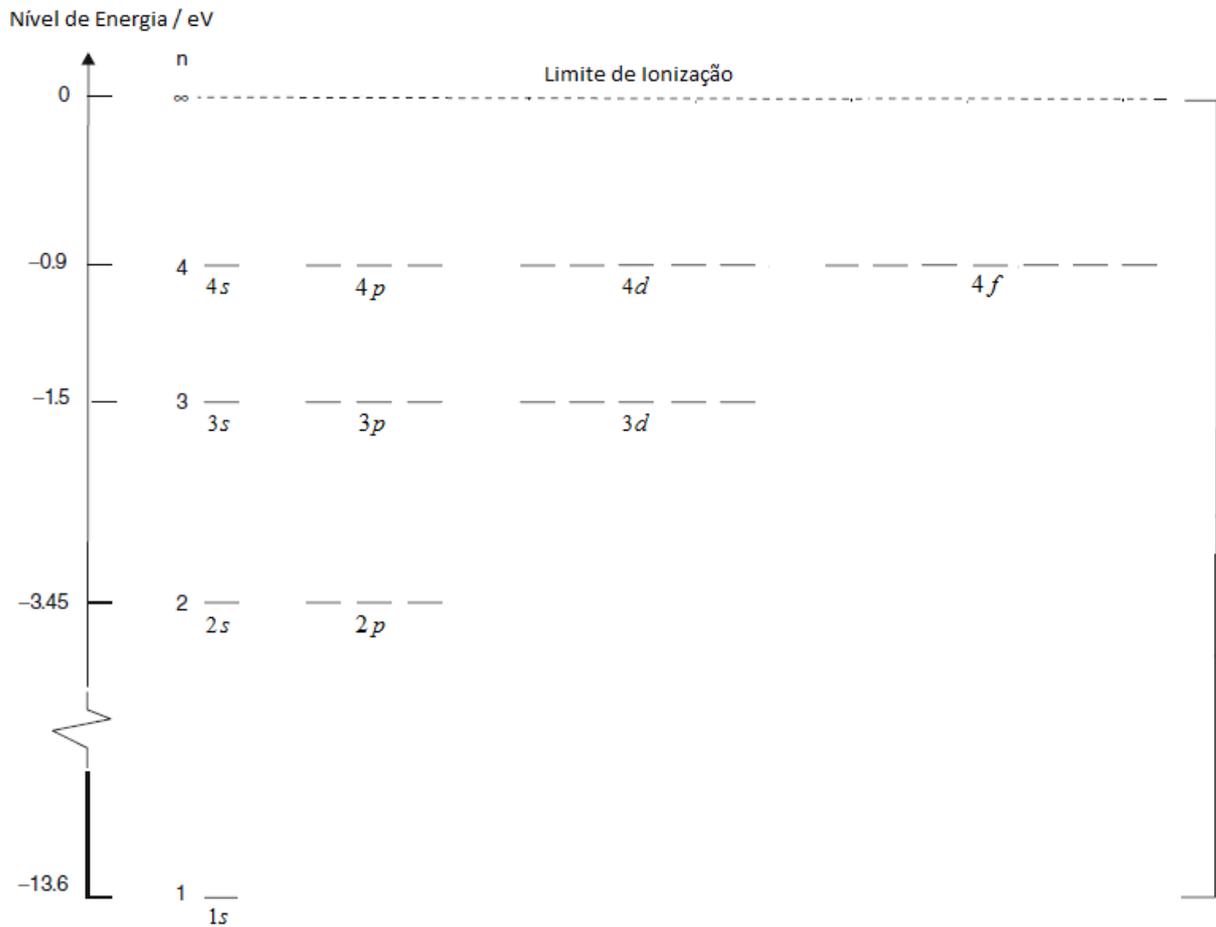
$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} g_l = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (2.52)$$

A prova da última igualdade em (2.52) se dá por indução. Basta assumir que (2.52) seja válida para dado  $n$  (o que é fácil de verificar diretamente para os casos com  $n$  igual a 1, 2 ou 3 (veja a tabela 2) e provar que ela também é válida para  $n + 1$ . Com efeito, assumindo a validade de (2.52) para  $n$ , fazemos nesta mesma expressão a substituição  $n \rightarrow n + 1$ , obtendo

$$g_{n+1} = \sum_{l=0}^{n+1-1} g_l = \sum_{l=0}^n (2l + 1) = \sum_{l=0}^{n-1} g_l + 2n + 1 = n^2 + 2n + 1 = (n + 1)^2$$

o que prova a validade de (2.52) para qualquer valor de  $n$ .

Figura 3 – Níveis e subníveis de energia do átomo de hidrogênio, de acordo com a equação de Schrödinger.



Fonte: adaptado de DEMTRÖDER [20], 2006, p. 111.

## 2.4.2 O Espectro Relativístico de Klein-Gordon

### a) Energias relativísticas

Novamente, conforme a tabela 1 e a equação (2.46), no caso relativístico temos que  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  e  $s$  são dados por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137,04} \\ \lambda = \frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{E}{mc^2} \\ \mu = \sqrt{\frac{m^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2}} \\ s = \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2} \end{array} \right. \quad (2.53)$$

Substituindo os parâmetros (2.53) em (2.45), encontra-se

$$\frac{\frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{E}{mc^2}}{2\sqrt{\frac{m^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2}}} = n' + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}. \quad (2.54)$$

ou, em termos do número quântico principal,

$$\frac{\frac{Zme^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{E}{mc^2}}{2\sqrt{\frac{m^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2}}} = n - \left[ \left(l + \frac{1}{2}\right) - \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2} \right]. \quad (2.54')$$

O parâmetro entre colchetes à direita da igualdade em (2.54') é um valor pequeno se  $Z$  for suficientemente pequeno (exatamente igual a zero se a constante de estrutura fina fosse nula).

Assim, convém definir o parâmetro  $\delta_l$  como

$$\delta_l = \left(l + \frac{1}{2}\right) - \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}. \quad (2.55)$$

Com a definição (2.55), isolando a energia  $E$  em (2.54'), obtém-se as energias relativísticas para um átomo hidrogenóide:

$$E = mc^2 \left[ 1 + \frac{Z^2\alpha^2}{(n - \delta_l)^2} \right]^{-1/2}, \quad (2.56)$$

que também pode ser escrita como

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{\left(n - l - 1/2 + \sqrt{(l + 1/2)^2 - Z^2 \alpha^2}\right)^2}}}. \quad (2.56')$$

De (2.56) ou (2.56') vemos que os níveis de energia relativísticos dependem fortemente do número quântico principal, mas também apresentam uma dependência fraca do número quântico secundário. Decorre que a equação (2.56) é capaz de prever uma estrutura fina para o espectro de linhas, o que será discutido logo adiante. Antes precisamos analisar como as energias relativísticas se comportam com relação a  $n$ ,  $l$  e  $Z$  no limite de número atômico baixo, verificando ao mesmo tempo o seu limite não relativístico – que deve estar de acordo com a equação (2.51) – e as correções relativísticas de ordem mais baixa. Como discutido no apêndice **A**, se  $Z$  for suficientemente pequeno, (ou seja, se  $Z\alpha \ll 1$ ), a velocidade orbital do elétron é baixa o suficiente, de forma que esperamos que as energias não relativísticas possam ser obtidas das relativísticas como uma primeira aproximação. Expandindo (2.56) em série de Taylor em torno de  $Z^2 \alpha^2 / (n - \delta_l)^2 = 0$  até a segunda ordem, obtém-se

$$E = mc^2 \left[ 1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \frac{1}{(1 - \delta_l/n)^2} + \frac{3 Z^4 \alpha^4}{8 n^4} \frac{1}{(1 - \delta_l/n)^4} + \dots \right]. \quad (2.57)$$

Expandindo agora os fatores com potências  $-2$  e  $-4$  em  $1 - \delta_l/n$  em torno de  $\delta_l/n = 0$  até a primeira ordem, encontramos a partir de (2.57):

$$E = mc^2 \left[ 1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left( 1 + 2 \frac{\delta_l}{n} + \dots \right) + \frac{3 Z^4 \alpha^4}{8 n^4} \left( 1 + 4 \frac{\delta_l}{n} + \dots \right) + \dots \right]. \quad (2.57')$$

A aproximação de segunda ordem em  $Z\alpha$  de  $\delta_l$  fornece, por sua vez,

$$\delta_l = \left( l + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - Z^2 \alpha^2} = \frac{Z^2 \alpha^2}{2l + 1} + \dots. \quad (2.58)$$

Substituindo a aproximação (2.58) em (2.57'), retendo apenas as potências menores ou iguais a 4 em  $Z\alpha$  e agrupando os termos de mesma potência em  $Z\alpha$ , obtém-se

$$E = mc^2 - mc^2 \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} - mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{n^4} \left( \frac{n}{2l + 1} - \frac{3}{8} \right) + \dots. \quad (2.59)$$

A interpretação dos termos à direita da igualdade em (2.59) é simples: o primeiro (ordem zero em  $Z^2\alpha^2$ ) é a energia de repouso do elétron, 0,511 keV; o segundo termo (primeira ordem em  $Z^2\alpha^2$ ) corresponde exatamente à energia não relativística dada pela equação (2.51); o terceiro termo (segunda ordem em  $Z^2\alpha^2$ ) corresponde a correção relativística mais relevante para a energia no limite considerado. O resultado (2.59) pode então ser expresso como

$$E = mc^2 + E' + \delta E^{(1)} + \delta E^{(2)} + \dots, \quad (2.60)$$

onde,  $E'$  é a energia não relativística,  $\delta E^{(1)}$  é a primeira correção relativística,  $\delta E^{(2)}$  é a segunda correção relativística (proporcional a  $Z^6\alpha^6$ , não considerada em (2.59)), e assim por diante. No limite não relativístico ( $c \rightarrow \infty$ , ou  $\alpha \rightarrow 0$ ), temos que todas as correções relativísticas se anulam e ficamos com  $E = mc^2 + E'$ , que é o resultado esperado (observe que a energia não relativística  $E'$  de fato não depende de  $c$ , pois  $\alpha \propto 1/c$ ).

É conveniente, também no caso relativístico, manter a terminologia não relativística para os níveis e subníveis de energia. Assim, continuaremos tratando, por exemplo, o nível L como sendo aquele constituído dos subníveis  $2s$  e  $2p$ , mesmo que as suas energias não sejam mais exatamente as mesmas num contexto relativístico. Ou seja, **redefinimos um nível de energia** como sendo um conjunto de estados quânticos caracterizados pelo **mesmo número quântico principal**. As primeiras correções relativísticas para os subníveis  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  para um átomo de hidrogênio, dadas pela equação (2.59) com  $Z = 1$ , são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Primeiras correções relativísticas para os subníveis  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  do átomo de hidrogênio, de acordo com a equação de Klein-Gordon.

$n$	Nível	$l$	Subnível	$\delta E^{(1)} / 10^{-4} \text{ eV}$
1	K	0	$1s$	-9,056
2	L	0	$2s$	-1,472
		1	$2p$	-0,264

Fonte: autoria própria, 2017.

## b) A Estrutura fina segundo a equação de Klein-Gordon

Na seção 1.3, vimos que cada uma das linhas no espectro de absorção do hidrogênio é, de fato, um conjunto de linhas escuras muito próximas, ou seja, um multipletto. Mencionamos que a linha na região do ultravioleta K- $\alpha$ , que ocorre em torno de 121,57 nm, de fato corresponde a duas linhas, K- $\alpha_1$  e K- $\alpha_2$ , nos comprimentos de onda  $\lambda_1 = 121,56682$  nm e  $\lambda_2 = 121,56736$  nm, respectivamente. Essas transições correspondem a  $n_a = 1$  (nível inicial K, para o qual  $l = 0$ ) e  $n_b = 2$  (nível final L, para o qual  $l = 0$  ou  $l = 1$ ), na notação estabelecida no apêndice A.

Assim, podemos tentar uma explicação para a estrutura fina espectral supondo que as linhas K- $\alpha_1$  e K- $\alpha_2$  correspondam às duas transições possíveis da camada K para a camada L: uma transição  $1s \rightarrow 2s$  e uma transição  $1s \rightarrow 2p$ . Utilizando os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  fornecidos, calculamos que as energias dos fótons<sup>11</sup> envolvidos nas transições K- $\alpha_1$  e K- $\alpha_2$  são, respectivamente, iguais  $E_1 = 1,6340362 \cdot 10^{-18}$  J e  $E_2 = 1,6340289 \cdot 10^{-18}$  J. Pela condição de frequência de Bohr, a diferença entre essas duas energias é igual a diferença entre as energias dos estados finais correspondentes às transições K- $\alpha_1$  e K- $\alpha_2$ , que é portanto igual a, aproximadamente,  $7,26 \cdot 10^{-24}$  J =  $4,53 \cdot 10^{-5}$  eV. Tomando a diferença entre as correções relativísticas para a energia dos subníveis  $2p$  e  $2s$  dadas na tabela 3, obtidas pela equação de Klein-Gordon, obtém-se  $E_{2p} - E_{2s} = 1,208 \cdot 10^{-4}$  eV, superestimando em aproximadamente 167% o valor experimental de  $4,53 \cdot 10^{-5}$  eV.

Além do erro enorme envolvido no cálculo da estrutura fina a partir das energias dadas pela equação de Klein-Gordon, ainda há um segundo ponto importante a ser considerado. Assumimos anteriormente que a duplicidade da linha K- $\alpha$  do hidrogênio seja deva-se às transições  $1s \rightarrow 2s$  e  $1s \rightarrow 2p$ . No entanto, sabemos das regras de seleção da espectroscopia atômica que as únicas transições permitidas são aquelas com  $\Delta l = \pm 1$  [2], o que significa que apenas a segunda das transições consideradas é permitida. Isso implica que a linha espectral correspondente à transição  $1s \rightarrow 2p$  seja bem mais intensa que à aquela correspondente à transição  $1s \rightarrow 2s$ . No entanto, as linhas K- $\alpha_1$  e K- $\alpha_2$  têm intensidades semelhantes [3], mostrando que há mais uma incoerência – nesse caso conceitual – entre a teoria desenvolvida e o

<sup>11</sup> Lembre que  $E_{\text{fóton}} = hc/\lambda_{\text{abs}}$ . Utilizamos  $h = 6,62607004 \cdot 10^{-34}$  J·s e  $c = 299.792.458$  m/s.

espectro experimental do hidrogênio. Conforme veremos no capítulo 3, as duas inconsistências encontradas (numérica e conceitual) serão resolvidas no contexto da teoria de Dirac.

### c) Número atômico crítico

A expressão (2,56') para as energias relativísticas pode fornecer valores complexos devido à raiz quadrada no argumento da raiz quadrada no denominador. Para garantir que a energia seja um valor real, é necessário que

$$Z^2 \alpha^2 \leq (l + 1/2)^2, \quad (2.61)$$

Ou, equivalentemente,

$$Z \leq \frac{l + 1/2}{\alpha}. \quad (2.61')$$

Convenciona-se chamar o valor dado pela razão à esquerda da desigualdade em (2.61') de **número atômico crítico**,  $Z_{cr}$ . De fato, não é um número inteiro como o número atômico  $Z$ , e sim um limite superior para  $Z$ , acima do qual determinada escolha de  $l$  – ou seja, determinado tipo de subnível de energia de átomos hidrogenóides – passa a não ter mais significado físico. Define-se **energia crítica**,  $E_{cr}$  como sendo a energia correspondente a  $Z = Z_{cr}$ . Substituindo a definição de  $Z_{cr}$  na equação (2.61'), encontramos:

$$E_{cr} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left( \frac{l + 1/2}{n - l - 1/2} \right)^2}}, \quad (2.62)$$

mostrando que a energia crítica depende dos números quânticos  $n$  e  $l$  (ou seja do nível e do subnível de energia considerado), apesar de  $Z_{cr}$  depender apenas de  $l$ . Os valores de  $Z_{cr}$  e  $E_{cr}$  calculados com as equações (2.61') e (2.62) para alguns subníveis de energia são apresentados na tabela 4.

Observa-se que, exceto para subníveis  $s$ , os valores de  $Z_{cr}$  são muito superiores aos valores de números atômicos de átomos reais, para os quais  $Z$  não ultrapassa  $Z = 100$ , aproximadamente, por questões de estabilidade nuclear. Além disso, lembrando que estamos considerando apenas átomos hidrogenóides (ou seja) o átomo de hidrogênio e íons contendo apenas um elétron e

também desprezando os efeitos da finitude do núcleo atômico, nada podemos afirmar sobre átomos multieletrônicos.

Tabela 4 – Valores de  $Z_{cr}$  e  $E_{cr}$  para os subníveis  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  segundo a equação de Klein-Gordon.

Subnível	$Z_{cr}$	$E_{cr}$
$1s$	68,52	$\frac{1}{\sqrt{2}} mc^2 \approx 0,71mc^2$
$2s$	68,52	$\sqrt{\frac{9}{10}} mc^2 \approx 0,95mc^2$
$2p$	205,56	$\frac{1}{\sqrt{10}} mc^2 \approx 0,32mc^2$

Fonte: autoria própria, 2017.

### 3 A EQUAÇÃO DE DIRAC: SPIN E RELATIVIDADE

#### 3.1 Uma Nova Equação de Onda

Conforme mencionado no capítulo 2, havia ao final da década de 1920 dois “problemas graves” com a equação relativística de Klein-Gordon, os quais a tornavam incompatível com a sua interpretação como uma equação de onda descrevendo amplitudes de probabilidade. Em primeiro lugar, as densidades que decorrem da equação de Klein-Gordon em geral não são funções positivas definidas das coordenadas espaciais e do tempo, o que impossibilita a sua interpretação como distribuições probabilísticas [12,15]. Para estados estacionários, **selecione** as soluções que evoluem no tempo conforme  $\exp(-iEt/\hbar)$ , vimos que a densidade se torna uma função definida positiva das coordenadas. No entanto, como observado no apêndice **B**, a relação de ortonormalidade relativística implica que, exceto para a partícula livre, a projeção de um estado de energia  $E_1$  sobre um estado de energia  $E_2$  seja não nula, o que também entra em conflito com a interpretação probabilística.

Uma segunda crítica à equação de Klein-Gordon é que ela prevê a existência de estados que evoluem no tempo conforme  $\exp(iEt/\hbar)$ , que na época de sua proposição foram interpretados como estados de energia negativa [12,15]. A existência de uma infinidade de estados de energia negativa, especialmente para partículas de spin inteiro como aquelas descritas pela equação de Klein-Gordon, implica na inexistência de um estado fundamental, o que não é físico: uma partícula poderia decair indefinidamente, liberando uma quantidade ilimitada de energia na forma de radiação eletromagnética<sup>12</sup>.

Como apontado na seção 2.1, tanto o problema da densidade quanto o das energias de Klein-Gordon foram resolvidos em 1934, quando Pauli e Weisskopf reinterpretaram a equação como uma equação clássica de campo e a densidade correspondente como uma densidade de carga. Ou seja, em relação às duas problemáticas apontadas acima, o que estava mal era, de fato, a interpretação da equação de Klein-Gordon, e não a equação em si. No entanto, há um problema que não foi resolvido pela reinterpretação da equação de Klein-Gordon como uma equação de

---

<sup>12</sup> Para partículas de spin semi-inteiro, Dirac elaborou uma engenhosa solução para o problema das energias negativas empregando o princípio de exclusão de Pauli.

campo: o problema da estrutura fina do espectro de linhas do hidrogênio. Vimos na seção 2.4 que as energias hidrogênóides de Klein-Gordon preveem uma estrutura fina espectral em largo desacordo com os dados experimentais, o que definitivamente mostra que essa equação **não pode** ser a equação correta para a descrição dos elétrons, como o próprio Schrödinger já havia percebido. Mas o que estaria faltando? A resposta é simples: a equação de Klein-Gordon só é correta para descrição física de partículas de spin zero e, como sabemos, elétrons são partículas de spin  $\frac{1}{2}$  [9]. Ou seja, a equação de Klein-Gordon não tem condições de incorporar naturalmente efeitos decorrentes do spin não nulo dos elétrons, e por isso **deve** falhar na descrição detalhada dos níveis de energia e da estrutura fina [11].

Dirac, ao desenvolver a sua equação de onda – em 1928, antes da reinterpretação da equação de Klein-Gordon – procurou solucionar os problemas da densidade e das energias, sem se preocupar num primeiro momento com o problema físico real da estrutura fina, mesmo estando a par dos resultados experimentais [16,17]. Essa é ainda a forma mais simples de introduzir a sua equação, e é seguindo essa linha de raciocínio que iniciaremos os nossos desenvolvimentos, como fez o próprio Dirac. Neste capítulo, introduziremos a equação de Dirac, atendo-nos aos aspectos mais básicos da teoria, essenciais à sua interpretação. Não discutiremos, por exemplo, as soluções da equação de Dirac para uma partícula livre, a teoria do pósitron e a covariância da equação de Dirac [5,7,12].

Iniciamos a nossa “dedução” percebendo que as inconsistências aparentes da equação de Klein-Gordon parecem estar diretamente relacionadas ao fato de ser essa uma equação de segunda ordem no tempo o que, por sua vez, é consequência da relação entre a hamiltoniana e o momentum relativísticos dados pela equação (2.8')

$$H^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad (2.8')$$

Uma equação de primeira ordem no tempo deve levar a uma densidade definida positiva e a uma evolução temporal dos estados que presumivelmente seja dada unicamente por um fator da forma  $\exp(-iEt/\hbar)$ , admitindo apenas soluções de energia positivas – como é o caso da equação de Schrödinger. Assim, o que procuramos é simplesmente uma equação de primeira ordem no tempo. Porém, para que a equação de onda procurada seja de primeira ordem temporal e **covariante**, é necessário que seja também de primeira ordem nas derivadas espaciais. Para isso, seria preciso que a relação momentum-energia relativística fosse linear, o que não é o caso.

Para solucionar esse impasse, Dirac postulou que a equação de onda para uma partícula livre fosse de primeira ordem nas derivadas temporal e espaciais – o que em princípio resolveria as inconsistências da equação de Klein-Gordon com relação à densidade e às energias – com a condição que as suas soluções fossem também soluções da equação de Klein-Gordon para partícula livre – o que em princípio garantiria a obediência da equação (2.8'). Assim, Dirac propôs uma equação de onda da forma

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla) + \hat{\beta}mc^2] \Psi \quad (3.1)$$

com a condição

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -c^2 \hbar^2 \nabla^2 \Psi + m^2 c^4 \Psi. \quad (3.2)$$

Ou seja, as soluções da equação de Dirac para partícula livre – equação (3.1) – devem também ser solução da equação de Klein-Gordon para partícula livre – equação (3.2) – o que não implica que a recíproca seja verdadeira. Os operadores auto-adjuntos (ou hermitianos)  $\hat{\alpha}$  ( $=\hat{\alpha}_x \mathbf{i} + \hat{\alpha}_y \mathbf{j} + \hat{\alpha}_z \mathbf{k}$ ) e  $\hat{\beta}$ , os quais assumimos que sejam independentes das coordenadas espaciais e do tempo, devem ser tais que a equação (3.2) seja satisfeita pela função de onda de Dirac,  $\Psi$ . Com efeito, tomando a derivada parcial com respeito ao tempo da equação (3.1) e multiplicando por  $i\hbar$ , temos

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = [c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla) + \hat{\beta}mc^2] \left[ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right]. \quad (3.3)$$

O fator entre parênteses à direita da igualdade em (3.3) é identificado como o lado direito da equação (3.1). Isso nos leva a

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = [c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla) + \hat{\beta}mc^2] [c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla) + \hat{\beta}mc^2] \Psi. \quad (3.4)$$

ou

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -c^2 \hbar^2 (\hat{\alpha} \cdot \nabla)(\hat{\alpha} \cdot \nabla) \Psi - i\hbar mc^3 (\hat{\beta}\hat{\alpha} + \hat{\alpha}\hat{\beta}) \cdot \nabla \Psi + \hat{\beta}^2 m^2 c^4 \Psi. \quad (3.4')$$

O lado direito em (3.4') deve ser exatamente igual ao lado direito em (3.2), do que concluímos que os operadores  $\hat{\alpha}$  e  $\hat{\beta}$  devem satisfazer

$$\begin{cases} (\hat{\mathbf{a}} \cdot \nabla)(\hat{\mathbf{a}} \cdot \nabla) = \nabla^2 \\ \hat{\beta}\hat{\mathbf{a}} + \hat{\mathbf{a}}\hat{\beta} = \mathbf{0} \\ \hat{\beta}^2 = \hat{1} \end{cases} \quad (3.5)$$

onde  $\hat{1}$  representa o operador identidade. A segunda igualdade em (3.5) implica que o operador  $\hat{\beta}$  anticomute com todas as componentes do operador  $\hat{\mathbf{a}}$ , ou seja, que

$$\hat{\beta}\hat{a}_x + \hat{a}_x\hat{\beta} = \hat{\beta}\hat{a}_y + \hat{a}_y\hat{\beta} = \hat{\beta}\hat{a}_z + \hat{a}_z\hat{\beta} = 0, \quad (3.6)$$

ou, em notação compacta,

$$\{\hat{\beta}, \hat{a}_i\} = \hat{\beta}\hat{a}_i + \hat{a}_i\hat{\beta} = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.6')$$

Abrindo a primeira igualdade em (3.5) ficamos com

$$\begin{aligned} & \hat{a}_x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{a}_y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \hat{a}_z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \\ & + (\hat{a}_x\hat{a}_y + \hat{a}_y\hat{a}_x) \frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + (\hat{a}_x\hat{a}_z + \hat{a}_z\hat{a}_x) \frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + (\hat{a}_y\hat{a}_z + \hat{a}_z\hat{a}_y) \frac{\partial^2}{\partial y\partial z} = \\ & = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

o que lava às seguintes condições para as componentes do operador  $\hat{\mathbf{a}}$ :

$$\begin{cases} \hat{a}_x^2 = \hat{a}_y^2 = \hat{a}_z^2 = \hat{1} \\ \{\hat{a}_x, \hat{a}_y\} = \{\hat{a}_y, \hat{a}_z\} = \{\hat{a}_z, \hat{a}_x\} = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Finalmente, resumindo em notação compacta todas as condições a serem obedecidas pelos operadores  $\hat{\mathbf{a}}$  e  $\hat{\beta}$ , temos que:

$$\begin{cases} \hat{a}_i^2 = \hat{\beta}^2 = \hat{1} \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{\beta}, \hat{a}_i\} = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

com  $i = 1, 2, 3$  e  $i \neq j$ . Os operadores  $\hat{a}_1$ ,  $\hat{a}_2$ ,  $\hat{a}_3$  e  $\hat{\beta}$  que satisfazem as condições (3.9) podem ser representados por matrizes quadradas de ordem 4 [5,6,7,11,12]. Há várias representações matriciais possíveis para esses operadores, sendo uma das mais utilizadas – e a que será empregada nas nossas discussões, quando necessário – a seguinte representação de Pauli-Dirac:

$$\hat{a}_x = \hat{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{a}_y = \hat{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{a}_z = \hat{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

onde  $I$  e  $0$  representam, respectivamente, a matriz identidade  $2 \times 2$  e a matriz nula  $2 \times 2$ , e  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  são as **matrizes de spin de Pauli**:

$$\sigma_x = \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Outras propriedades familiares operadores  $\hat{\alpha}_1$ ,  $\hat{\alpha}_2$ ,  $\hat{\alpha}_3$ ,  $\hat{\beta}$  e das matrizes de Pauli serão utilizadas neste capítulo quando necessário [8,12].

Claramente, o operador hamiltoniano de Dirac em (3.1), definido como

$$\hat{H} = c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla) + \hat{\beta}mc^2, \quad (3.12)$$

é representado por uma matriz  $4 \times 4$  cujas componentes são operadores diferenciais, o que implica que a função de onda de Dirac  $\Psi$  seja um objeto a quatro componentes, denominando **spinor** (ou **bispinor**)<sup>13</sup> de Dirac, o qual representamos pela matriz coluna:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Resumindo, a equação de Dirac

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [c\hat{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla) + \hat{\beta}mc^2] \Psi \quad (3.1)$$

é uma equação de onda covariante para um spinor da forma (3.13), na qual os operadores  $\hat{\alpha}$  e  $\hat{\beta}$  satisfazem as propriedades (3.9) e admitem, entre outras, a representação de Pauli-Dirac (3.10). Ainda, as soluções da equação de Dirac são também soluções da equação de Klein-Gordon, o que garante a observância da relação relativística entre momentum e energia (2.8'). É interessante perceber que a forma da equação de onda postulada por Dirac leva naturalmente a objetos (os operadores  $\hat{\alpha}$  e  $\hat{\beta}$ ) que satisfazem uma álgebra anticomutativa, muito semelhante àquela das matrizes de spin de Pauli. Além disso, a função de onda de Dirac apresenta várias componentes, o que, no contexto da mecânica quântica, significa que essa equação incorpora novos graus de liberdade (internos ou intrínsecos) além das coordenadas espaço-temporais. Com isso, somos

---

<sup>13</sup> A origem dessa denominação deverá ficar clara na próxima seção. Observa-se que os índices 1, 2, 3 e 4 para as componentes do spinor de Dirac não tem relação com os índices 0, 1, 2 e 3 das coordenadas espaço-temporais.

levados a supor que a equação de Dirac naturalmente descreva partículas de spin não nulo, o que por sua vez nos leva à investigação da seção seguinte.

### 3.2 O Momento Angular de uma Partícula de Dirac

Conforme primeira quantização, o operador momento angular orbital  $\hat{\mathbf{L}}$  é definido por

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times (-i\hbar\nabla) \quad (3.14)$$

ou, em termos das componentes cartesianas, e empregando a convenção de soma de Einstein,

$$\hat{L}_i = -i\hbar \varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (3.14')$$

onde  $\varepsilon_{ijk}$  é o símbolo de Levi-Civita e todos os índices latinos podem assumir apenas os valores 1, 2 ou 3. Também em termos de componentes, o hamiltoniano de Dirac (3.12) fica

$$\hat{H} = -i\hbar c \hat{\alpha}_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{\beta} mc^2. \quad (3.12)$$

Na representação de Heisenberg, a evolução temporal de um observável  $\hat{A}$  é governada pela equação de movimento

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}], \quad (3.15)$$

onde  $[\hat{A}, \hat{H}] = \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}$  é o comutador do observável  $\hat{A}$  com o operador hamiltoniano. Sabemos da mecânica que o momento angular orbital de uma partícula livre sem graus de liberdade internos (spin) é uma constante de movimento, ou seja, é uma grandeza conservada. Veremos que não esse é o caso para uma partícula de Dirac livre. Para verificar essa afirmação, tomamos o comutador de  $\hat{L}_i$  com o hamiltoniano (3.12), agindo sobre um spinor auxiliar arbitrário  $f$ :

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_i, \hat{H}]f &= \hat{L}_i \hat{H}f - \hat{H} \hat{L}_i f \\
&= \left( -i\hbar \varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \left( -i\hbar c \hat{\alpha}_l \frac{\partial f}{\partial x_l} + \hat{\beta} m c^2 f \right) - \left( -i\hbar c \hat{\alpha}_l \frac{\partial}{\partial x_l} + \hat{\beta} m c^2 \right) \left( -i\hbar \varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial f}{\partial x_k} \right) \\
&= -\hbar^2 c \varepsilon_{ijk} \hat{\alpha}_l \left[ x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial f}{\partial x_l} - \frac{\partial}{\partial x_l} \left( x_j \frac{\partial f}{\partial x_k} \right) \right] - i\hbar m c^2 \varepsilon_{ijk} \left[ x_j \frac{\partial}{\partial x_k} (\hat{\beta} f) - \hat{\beta} x_j \frac{\partial f}{\partial x_k} \right] \\
&= -\hbar^2 c \varepsilon_{ijk} \hat{\alpha}_l \left[ \underbrace{x_j \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_l} - x_j \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_k}}_0 - \underbrace{\frac{\partial x_j}{\partial x_l} \frac{\partial f}{\partial x_k}}_{\delta_{lj}} \right] - i\hbar m c^2 \hat{\beta} \varepsilon_{ijk} \left[ \underbrace{x_j \frac{\partial f}{\partial x_k} - x_j \frac{\partial f}{\partial x_k}}_0 \right] \\
&= \hbar^2 c \varepsilon_{ijk} \delta_{lj} \hat{\alpha}_l \frac{\partial f}{\partial x_k} \\
&= \hbar^2 c \varepsilon_{ijk} \hat{\alpha}_j \frac{\partial f}{\partial x_k}
\end{aligned}$$

Com isso, temos que

$$[\hat{L}_i, \hat{H}] = \hbar^2 c \varepsilon_{ijk} \hat{\alpha}_j \frac{\partial}{\partial x_k}. \quad (3.16)$$

Substituindo (3.16) na equação de movimento (3.15), obtém-se para a derivada temporal de  $\hat{L}_i$

$$\frac{d\hat{L}_i}{dt} = -i\hbar c \varepsilon_{ijk} \hat{\alpha}_j \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (3.17)$$

o que prova que o momento angular orbital de uma partícula de Dirac não é uma grandeza conservada [15]. Como o momento angular total  $\hat{\mathbf{J}}$  é uma constante de movimento, uma partícula descrita pela equação de Dirac deve ter um momento angular intrínseco  $\hat{\mathbf{S}}$  (isto é, não orbital) de tal forma que  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  seja uma constante de movimento. De acordo com a equação (3.17), para que a conservação do momento angular total seja satisfeita, é preciso que cada componente de  $\hat{\mathbf{S}}$  evolua no tempo de acordo com a equação de movimento

$$\frac{d\hat{S}_i}{dt} = i\hbar c \varepsilon_{ijk} \hat{\alpha}_j \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (3.18)$$

Diferente das componentes do momento angular orbital, as componentes de  $\hat{\mathbf{S}}$  nada tem a ver com as coordenadas espaciais e por isso devem comutar com qualquer operador que as envolva. Assim, de acordo com a equação de movimento de Heisenberg,

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{S}_i}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{S}_i, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{S}_i \left( -i\hbar c \hat{\alpha}_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{\beta} mc^2 \right) - \left( -i\hbar c \hat{\alpha}_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{\beta} mc^2 \right) \hat{S}_i \right] \\ &= c(\hat{\alpha}_i \hat{S}_i - \hat{S}_i \hat{\alpha}_i) \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{mc^2}{i\hbar} (\hat{S}_i \hat{\beta} - \hat{\beta} \hat{S}_i) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Igualando as derivadas temporais em (3.18) e (3.19), obtém-se

$$c(\hat{\alpha}_i \hat{S}_i - \hat{S}_i \hat{\alpha}_i) \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{mc^2}{i\hbar} (\hat{S}_i \hat{\beta} - \hat{\beta} \hat{S}_i) = i\hbar c \epsilon_{ijk} \hat{\alpha}_j \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (3.20)$$

de onde se conclui que  $\hat{\mathbf{S}}$  deve satisfazer as seguintes condições:

$$\hat{S}_i \hat{\beta} - \hat{\beta} \hat{S}_i = 0 \quad (3.21)$$

e

$$(\hat{\alpha}_i \hat{S}_i - \hat{S}_i \hat{\alpha}_i) \frac{\partial}{\partial x_i} = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{\alpha}_j \frac{\partial}{\partial x_k}. \quad (3.22)$$

Das condições (3.21) e (3.22) vamos encontrar realizações explícitas para as componentes de  $\hat{\mathbf{S}}$  na representação de Pauli-Dirac. Como qualquer observável deve ser representada por uma matriz auto-adjunta, podemos escrever a representação matricial de qualquer um dos operadores  $\hat{S}_i$  na forma

$$\hat{S}_i = \begin{pmatrix} A & C \\ C^+ & B \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são submatrizes  $2 \times 2$ , sendo  $A$  e  $B$  auto-adjuntas (ou seja,  $A = A^+$  e  $B = B^+$ ) e  $C^+$  a adjunta de  $C$ . Da condição (3.21), utilizando a representação de Pauli-Dirac para  $\hat{\beta}$  e a forma (3.23) para  $\hat{S}_i$ , ficamos com

$$\begin{pmatrix} A & -C \\ C^+ & -B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & C \\ -C^+ & -B \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

a partir do que se conclui que  $C = C^+ = 0$  e que a forma mais geral de  $\hat{S}_i$  na representação de Pauli-Dirac é

$$\hat{S}_i = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Para explorar adequadamente a condição (3.22), é conveniente especificar uma das componentes. Escolhendo, por exemplo,  $i = 1$ , temos de (3.22):

$$\left(\hat{a}_1\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{a}_1\right)\frac{\partial}{\partial x_1} + \left(\hat{a}_2\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{a}_2\right)\frac{\partial}{\partial x_2} + \left(\hat{a}_3\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{a}_3\right)\frac{\partial}{\partial x_3} = i\hbar\hat{a}_2\frac{\partial}{\partial x_3} - i\hbar\hat{a}_3\frac{\partial}{\partial x_2}, \quad (3.22')$$

que implica em

$$\begin{cases} \hat{a}_1\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{a}_1 = 0 \\ \hat{a}_2\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{a}_2 = -i\hbar\hat{a}_3 \\ \hat{a}_3\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{a}_3 = i\hbar\hat{a}_2 \end{cases} \quad (3.26)$$

As relações de comutação (3.26) são idênticas às relações obtidas da teoria geral do momento angular. Por exemplo, sabemos que

$$\hat{S}_2\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{S}_2 = -i\hbar\hat{S}_3, \quad (3.27)$$

o que permitiria a identificação  $\hat{S}_3 \propto \hat{a}_3$  por comparação com a segunda equação em (3.26). No entanto, conforme o resultado (3.25), as matrizes para  $\hat{S}_i$  devem ser da forma

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix},$$

enquanto que as matrizes  $\hat{a}_i$  são da forma

$$\begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix},$$

o que mostra que não é matematicamente possível que uma seja proporcional a outra. No entanto, podemos definir um novo conjunto de matrizes  $\Sigma_i$  da forma

$$\begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix},$$

as quais apresentam as matrizes de Pauli nas posições corretas para que possamos identificar  $\hat{S}_i \propto \Sigma_i$ , e tais que  $\hat{S}_i$  ainda satisfaçam as relações de comutação (3.26). Tomamos

$$\hat{S}_i = \kappa\Sigma_i, \quad (3.28)$$

onde  $\kappa$  é um fator de proporcionalidade a ser determinado. Substituindo  $\hat{S}_1 = \kappa \Sigma_1$  na segunda equação em (3.26), ficamos com

$$\kappa(\hat{a}_2 \Sigma_1 - \Sigma_1 \hat{a}_2) = -i\hbar \hat{a}_3.$$

ou

$$\kappa \left[ \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \sigma_1 \\ \sigma_2 \sigma_1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_1 \sigma_2 & 0 \end{pmatrix} \right] = -i\hbar \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

mostrando que

$$\kappa(\sigma_2 \sigma_1 - \sigma_1 \sigma_2) = -i\hbar \sigma_3. \quad (3.30)$$

Das propriedades das matrizes de Pauli, sabemos que  $\sigma_1 \sigma_2 = -\sigma_2 \sigma_1 = i\sigma_3$ , o que, quando inserido em (3.30), leva a

$$-2\kappa i \sigma_3 = -i\hbar \sigma_3, \quad (3.31)$$

de onde se obtém para  $\kappa$  o valor

$$\kappa = \frac{\hbar}{2}. \quad (3.32)$$

Completamos assim o processo de determinação das componentes do operador momento angular intrínseco (ou spin) de uma partícula de Dirac. De acordo com (3.28) e (3.32), são elas dadas por

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \Sigma_i, \quad (3.33)$$

com

$$\Sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.34)$$

É simples verificar a consistência de (3.33) com as relações gerais de comutação do momento angular – equação (3.27). Multiplicando a última equação de (3.26) com  $\hat{a}_1$  pela direita, temos

$$\hat{a}_3 \underbrace{\hat{S}_1 \hat{a}_1}_{=\hat{a}_1 \hat{S}_1} - \hat{S}_1 \hat{a}_3 \hat{a}_1 = i\hbar \underbrace{\hat{a}_2 \hat{a}_1}_{=-i\hat{\Sigma}_3} \Rightarrow \underbrace{\hat{a}_3 \hat{a}_1 \hat{S}_1}_{i\hat{\Sigma}_2} - \hat{S}_1 \underbrace{\hat{a}_3 \hat{a}_1}_{i\hat{\Sigma}_2} = \hbar \Sigma_3 \Rightarrow \Sigma_2 \hat{S}_1 - \hat{S}_1 \Sigma_2 = -i\hbar \Sigma_3. \quad (3.35)$$

Multiplicando agora o resultado obtido em (3.35) por  $\hbar/2$ , obtém-se a relação

$$\hat{S}_2 \hat{S}_1 - \hat{S}_1 \hat{S}_2 = -i\hbar \hat{S}_3,$$

idêntica à (3.27)

Os autovalores das matrizes de spin  $\Sigma_i$  são idênticos aos autovalores das matrizes de Pauli – ou seja, são iguais a  $\pm 1$ . Por exemplo, a matriz  $\Sigma_3$  é dada por [15]

$$\Sigma_3 = \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Como  $\Sigma_3$  é diagonal, fica evidente que seus autovalores são  $\pm 1$ , porém, ocorrem em duplicidade. Consequentemente, os autovalores dos operadores de spin são  $\pm \hbar/2$ , ocorrendo também em duplicidade. Isso significa que há dois estados quânticos (e não apenas um, conforme a teoria fenomenológica de Pauli) associada a cada autovalor de spin ( $+\hbar/2$  e  $-\hbar/2$ ), o que está intimamente relacionado ao fato de que a equação de Dirac descreve não apenas partículas, mas também antipartículas.

De qualquer maneira, conclui-se da discussão apresentada no parágrafo precedente que os autovalores dos operadores de spin são dados por

$$S_i = m_s \hbar, \quad (3.36)$$

com  $m_s = \pm 1/2$ . Além disso, como as componentes do momento angular satisfazem uma álgebra não-comutativa – equação (3.27) – o princípio da incerteza generalizado proíbe a determinação simultânea dos valores de  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ . Ou seja, se determinarmos precisamente o valor de  $S_3$ , é impossível conhecermos precisamente os valores de  $S_1$  e  $S_2$ . Define-se ainda o operador **magnitude de spin**  $\hat{S}$  por  $\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \frac{\hbar^2}{4} \Sigma_1^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Sigma_2^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Sigma_3^2 \\ &= \frac{3}{4} \hbar^2 I \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 I \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde  $I$  representa a matriz identidade  $4 \times 4$ . De (3.37) fica evidente que  $\hat{S}^2$  comuta com todas as componentes do spin. Com isso, podemos sempre encontrar uma base que seja simultaneamente formada por autoestados de  $\hat{S}^2$  e de uma das componentes de  $\hat{S}$ , geralmente escolhida como

sendo  $\hat{S}_3$ . Denotando os vetores desse conjunto de base por  $|s, m_s\rangle$  e definindo o **número quântico de spin** como  $s = 1/2$ , temos que

$$\begin{cases} \hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ \hat{S}_3 |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \end{cases} \quad (3.38)$$

onde  $-s \leq m_s \leq s$ , em completa analogia a teoria do momento angular orbital. Verificamos assim que a equação de Dirac descreve naturalmente partículas de spin  $1/2$ , diferentemente da equação de Klein-Gordon que, como comentamos no capítulo 2, é apropriada para a descrição de partículas de spin zero. Com isso, fica evidente a razão da denominação spinor para a função de onda de Dirac,  $\Psi$ . Vale ainda lembrar que o momento angular total  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  é uma constante de movimento na teoria desenvolvida.  $S_3$

Para finalizar essa seção, demonstraremos uma importante relação envolvendo as matrizes de Dirac. Sejam dois operadores vetoriais  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{B}}$  (ou vetores ordinários) tais que  $[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = [\hat{\mathbf{A}}, \hat{\boldsymbol{\alpha}}] = [\hat{\mathbf{B}}, \hat{\boldsymbol{\alpha}}] = 0$ , então:

$$(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} + i\boldsymbol{\Sigma} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}). \quad (3.39)$$

A prova de (3.39) é direta, e segue conforme desenvolvimentos abaixo.

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) &= (\hat{\alpha}_1 \hat{A}_1 + \hat{\alpha}_2 \hat{A}_2 + \hat{\alpha}_3 \hat{A}_3)(\hat{\alpha}_1 \hat{B}_1 + \hat{\alpha}_2 \hat{B}_2 + \hat{\alpha}_3 \hat{B}_3) = \hat{\alpha}_1^2 \hat{A}_1 \hat{B}_1 + \hat{\alpha}_2^2 \hat{A}_2 \hat{B}_2 + \hat{\alpha}_3^2 \hat{A}_3 \hat{B}_3 + \\ &+ \underbrace{\hat{\alpha}_1 \hat{\alpha}_2}_{i\Sigma_3} \hat{A}_1 \hat{B}_2 + \underbrace{\hat{\alpha}_2 \hat{\alpha}_1}_{-i\Sigma_3} \hat{A}_2 \hat{B}_1 + \underbrace{\hat{\alpha}_2 \hat{\alpha}_3}_{i\Sigma_1} \hat{A}_2 \hat{B}_3 + \underbrace{\hat{\alpha}_3 \hat{\alpha}_2}_{-i\Sigma_1} \hat{A}_3 \hat{B}_2 + \underbrace{\hat{\alpha}_3 \hat{\alpha}_1}_{i\Sigma_2} \hat{A}_3 \hat{B}_1 + \underbrace{\hat{\alpha}_1 \hat{\alpha}_3}_{-i\Sigma_2} \hat{A}_1 \hat{B}_3 \end{aligned}$$

Lembrando que  $\hat{\alpha}_i^2 = \hat{1}$  e agrupando os termos semelhantes, ficamos com

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) &= \hat{A}_1 \hat{B}_1 + \hat{A}_2 \hat{B}_2 + \hat{A}_3 \hat{B}_3 + \\ &+ i\Sigma_3 (\hat{A}_1 \hat{B}_2 - \hat{A}_2 \hat{B}_1) + i\Sigma_1 (\hat{A}_2 \hat{B}_3 - \hat{A}_3 \hat{B}_2) + i\Sigma_2 (\hat{A}_3 \hat{B}_1 - \hat{A}_1 \hat{B}_3) \end{aligned}$$

que é a própria equação (3.39), porém escrita em termos das componentes. Através de desenvolvimentos semelhantes, pode-se mostrar também que  $(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) = (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \hat{\mathbf{B}})$  e que

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}). \quad (3.39')$$

As fórmulas (3.39) e (3.39') são conhecidas como identidades de Dirac e serão muito úteis nos desenvolvimentos da seção 3.4.

### 3.3 Acoplamento Eletromagnético e Conservação da Probabilidade

A dinâmica quântica de uma partícula de Dirac na presença de campos eletromagnéticos é incorporada ao formalismo através das substituições dadas nas equações (2.2), quais sejam:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi \\ -i\hbar \nabla \rightarrow -i\hbar \nabla - q\mathbf{A} \end{cases} \quad (2.2)$$

Introduzindo essas substituições na equação de Dirac (3.1) e rearranjando um pouco, temos que

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\hbar c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \nabla \Psi - qc \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{A} \Psi + \hat{\beta} mc^2 \Psi + q\phi \Psi. \quad (3.40)$$

Na seção 3.4 investigaremos a equação (3.40) no limite não relativístico em detalhes. Mais tarde, na seção 3.5, as correções relativísticas de primeira ordem ao hamiltoniano de Schrödinger serão obtidos especificamente para o caso eletrostático a partir de (3.40). Por fim, na seção 5.6, as energias decorrentes das correções relativísticas serão obtidas para o átomo de hidrogênio via teoria de perturbação independente do tempo, e o espectro de energias obtido será colocado à prova pela comparação com o espectro de linhas experimental. Por ora, interessa-nos verificar a consistência de (3.40) com a interpretação probabilística da mecânica quântica. Para isso, tomamos a conjugada hermitiana de (3.40):

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^+}{\partial t} = i\hbar c (\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \nabla \Psi)^+ - qc (\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{A} \Psi)^+ + (\hat{\beta} mc^2 \Psi)^+ + q\phi \Psi^+. \quad (3.41)$$

onde

$$\Psi^+ = (\Psi_1^* \quad \Psi_2^* \quad \Psi_3^* \quad \Psi_4^*)$$

é o **spinor conjugado hermitiano** de  $\Psi$  [7,12]. Lembrando que os operadores  $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$  e  $\hat{\beta}$  são auto-adjuntos e comutam com os potenciais eletromagnéticos, e utilizando a conhecida identidade  $(\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}})^+ = \hat{\mathbf{B}}^+\hat{\mathbf{A}}^+$ , decorre de (3.41) que

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^+}{\partial t} = i\hbar c \nabla \Psi^+ \cdot \hat{\boldsymbol{\alpha}} - qc \Psi^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{A} + \Psi^+ \hat{\beta} mc^2 + q\phi \Psi^+. \quad (3.42)$$

Multiplicando (3.40) por  $\Psi^+$  pela esquerda e (3.42) por  $\Psi$  pela direita, encontramos as equações

$$\begin{cases} i\hbar\Psi^+ \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\hbar c\Psi^+ \hat{\mathbf{a}} \cdot \nabla\Psi - qc\Psi^+ \hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{A}\Psi + \Psi^+ \hat{\beta}mc^2\Psi + q\phi\Psi^+\Psi \\ -i\hbar \frac{\partial\Psi^+}{\partial t} \Psi = i\hbar c\nabla\Psi^+ \cdot \hat{\mathbf{a}}\Psi - qc\Psi^+ \hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{A}\Psi + \Psi^+ \hat{\beta}mc^2\Psi + q\phi\Psi^+\Psi \end{cases} \quad (3.43)$$

Subtraindo agora a segunda equação da primeira em (3.43), obtém-se, após cancelamentos e rearranjos,

$$\Psi^+ (c\hat{\mathbf{a}}) \cdot \nabla\Psi + \nabla\Psi^+ \cdot (c\hat{\mathbf{a}})\Psi + \Psi^+ \frac{\partial\Psi}{\partial t} + \frac{\partial\Psi^+}{\partial t} \Psi = 0, \quad (3.44)$$

ou, pela regra do produto da diferenciação,

$$\nabla \cdot (\Psi^+ c\hat{\mathbf{a}}\Psi) + \frac{\partial\Psi^+\Psi}{\partial t} = 0, \quad (3.45)$$

que é a equação de continuidade, com a identificação da densidade  $\rho$  e da densidade de corrente  $\mathbf{j}$  como sendo

$$\begin{cases} \rho = \Psi^+\Psi = \Psi_1^*\Psi_1 + \Psi_2^*\Psi_2 + \Psi_3^*\Psi_3 + \Psi_4^*\Psi_4 \\ \mathbf{j} = \Psi^+ c\hat{\mathbf{a}}\Psi \end{cases} \quad (3.46)$$

Das considerações acima, concluímos que, conforme esperado, uma equação de onda de primeira ordem no tempo leva a uma densidade definida positiva, o que possibilita a sua interpretação como uma distribuição probabilística. Entretanto, diferente da equação de Schrödinger, a equação de Dirac prevê que essa densidade envolva quatro funções,  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  e  $\Psi_4$ , e não apenas uma. Esse fato tem consequências interessantes sobre as distribuições de probabilidade eletrônicas em átomos, pois os nodos das quatro funções que compõem o spinor de Dirac ocorrem em diferentes regiões do espaço [18].

Em problemas eletrostáticos, a equação de Dirac (3.40) admite, assim como as equações de Schrödinger e de Klein-Gordon, solução por separação de variáveis [7,11,15]. Fazendo

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-iEt/\hbar) \quad (3.47)$$

e tomando  $\mathbf{A} = \mathbf{0}$  e  $\phi = \phi(\mathbf{r})$ , encontramos a equação de Dirac independente do tempo

$$E\psi = -i\hbar c\hat{\mathbf{a}} \cdot \nabla\psi + \hat{\beta}mc^2\psi + q\phi\psi, \quad (3.48)$$

onde  $E$  é novamente a energia relativística da partícula no campo eletrostático e  $\psi(\mathbf{r})$  é um estado estacionário relativístico. Ao contrário do que esperávamos para uma equação de primeira

ordem no tempo, a equação de Dirac – da mesma maneira que a equação de Klein-Gordon – admite também soluções da forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(iEt / \hbar).$$

(observe o sinal positivo no argumento da exponencial). No entanto, essas soluções são também associadas a antipartículas e não serão consideradas aqui<sup>14</sup> [7,12].

### 3.4 O Limite Não Relativístico da Equação de Dirac

Interessa-nos agora o estudo da equação de Dirac no limite não relativístico. Apresentaremos uma metodologia que permite, ao mesmo tempo, a obtenção da equação de Dirac nesse limite (que corresponde a equação de Pauli), bem como das correções relativísticas corretas até qualquer ordem em  $1/c^2$  [7,11].

Iniciamos expressando o bispinor de Dirac em termos de dois spinores de duas componentes (ou spinores de Pauli),  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , como

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix}, \quad (3.49)$$

onde

$$\begin{cases} \Psi_A = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \\ \Psi_B = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \end{cases}. \quad (3.50)$$

Escrevendo  $\Psi$  em termos de  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  e expressando as matrizes de Dirac em termos das matrizes de Pauli e da matriz identidade  $2 \times 2$ , a equação de Dirac fica sendo dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = -i\hbar c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \cdot \nabla \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} - qc \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{A} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} mc^2 \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} + q\phi \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix}. \quad (3.51)$$

É fácil verificar que a equação (3.51) corresponde de fato ao seguinte sistema de equações para  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ :

<sup>14</sup> Como descrito na seção 3.1, essas soluções eram interpretadas originalmente como estados de energia negativa, o que foi uma das razões que levaram Dirac a postular uma equação de onda de primeira ordem temporal. Assim, a ocorrência desses estados como soluções de sua equação – algo frustrante à primeira vista – levou Dirac a formular o seu conceito para o vácuo quântico e à predição teórica da antipartícula do elétron, o pósitron, em 1928.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - q\varphi \right) \Psi_A = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} \Psi_B \\ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + mc^2 - q\varphi \right) \Psi_B = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} \Psi_A \end{array} \right. , \quad (3.52)$$

onde  $\hat{\boldsymbol{\pi}} = -i\hbar\nabla - q\mathbf{A}$  é o operador **momentum cinético**. Como no limite de baixas energias a diferença entre a energia relativística e a energia não relativística é praticamente igual a energia de repouso, facilita a análise expressar o spinor de Dirac da seguinte maneira – semelhante ao que foi feito no estudo da equação de Klein-Gordon no limite não relativístico:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_B(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}, t) \\ \eta(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \exp(-mc^2 t / \hbar). \quad (3.53)$$

Inserindo as expressões para  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  decorrentes de (3.53) em (3.52), obtém-se o seguinte sistema de equações para os spinores  $\chi$  e  $\eta$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\varphi \right) \chi = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} \eta \\ \left( \hat{1} + \frac{i\hbar \partial / \partial t - q\varphi}{2mc^2} \right) \eta = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}}{2mc} \chi \end{array} \right. . \quad (3.54)$$

O sistema de equações (3.54) mostra que, para **partículas** de Dirac (férmions de spin  $\frac{1}{2}$ , para os quais a evolução temporal é da forma  $\exp(-iEt/\hbar)$ ), o spinor  $\eta$  é da ordem de  $\frac{v}{c}\chi$ . Assim, nesse caso, as componentes superiores do spinor de Dirac ( $\chi$  ou  $\Psi_A$ ) são conhecidas como **componentes grandes** e as componentes inferiores ( $\eta$  ou  $\Psi_B$ ) são conhecidas como **componentes pequenas**<sup>15</sup>.

É desejável converter o sistema de equações (3.54) em uma única equação para o spinor  $\chi$ , que presumivelmente se relaciona de forma simples com a função de onda não relativística. Para isso, define-se o operador  $\hat{\Lambda}$  tal que

$$\hat{\Lambda} \left( \hat{1} + \frac{i\hbar \partial / \partial t - q\varphi}{2mc^2} \right) \eta = \chi. \quad (3.55)$$

<sup>15</sup> Claramente, o quadro se inverte para o caso dos antiférmions de spin  $\frac{1}{2}$ , para os quais a evolução temporal é da forma  $\exp(iEt/\hbar)$ : as componentes inferiores são grandes são nesse caso, enquanto que as componentes superiores são pequenas.

Iremos nos preocupar em encontrar o operador  $\hat{\Lambda}$  em breve. Por hora, percebemos que agindo com  $\hat{\Lambda}$  pela esquerda na segunda equação do sistema (3.54) e levando em consideração a equação (3.55), ficamos com a seguinte expressão para o spinor  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\hat{\Lambda} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}}{2mc} \chi. \quad (3.56)$$

Assim, se conhecermos  $\chi$  podemos em princípio determinar  $\eta$  pela simples aplicação de (3.56). Para encontrar a equação para  $\chi$ , substituímos (3.56) à direita na primeira equação em (3.54), o que fornece

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \hat{\Lambda} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \chi}{2m} + q\varphi \chi. \quad (3.57)$$

O operador  $\hat{\Lambda}$  correto até qualquer ordem em  $1/c^2$  pode ser determinado conforme segue. De (3.55), temos que

$$\hat{\Lambda} + \hat{\Lambda} \frac{i\hbar \partial / \partial t - q\varphi}{2mc^2} = \hat{1}, \quad (3.58)$$

ou

$$\hat{\Lambda} = \hat{1} - \hat{\Lambda} \frac{i\hbar \partial / \partial t - q\varphi}{2mc^2}. \quad (3.59)$$

Com isso, fica claro que o operador  $\hat{\Lambda}$  correto em ordem zero é simplesmente o operador identidade:

$$\hat{\Lambda}^0 = \hat{1}. \quad (3.60)$$

Para determinar  $\hat{\Lambda}$  correto até a primeira ordem em  $1/c^2$ , substituímos (3.60) no lado direito da igualdade em (3.59) obtendo

$$\hat{\Lambda} = \hat{1} - \frac{i\hbar \partial / \partial t - q\varphi}{2mc^2}. \quad (3.61)$$

Para obter  $\hat{\Lambda}$  correto até a segunda ordem em  $1/c^2$ , poderíamos substituir (3.61) no lado direito de (3.59), e o processo poderia ser continuado dessa forma até uma ordem arbitrária em  $1/c^2$ , dando a seguinte série:

$$\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^0 + \hat{\Lambda}^1 + \hat{\Lambda}^2 + \dots. \quad (3.62)$$

Para nossos propósitos, é suficiente conhecermos  $\hat{\Lambda}$  até a primeira ordem (equação (3.61)).

Precisamos levar também em consideração a normalização do spinor de Dirac, que deve ser correta até a mesma ordem que o hamiltoniano. Como  $\Psi$  representa uma amplitude de probabilidade, temos que

$$\int \Psi^+ \Psi dv = \int (\Psi_A^+ \Psi_A + \Psi_B^+ \Psi_B) dv = \int (\chi^+ \chi + \eta^+ \eta) dv = 1. \quad (3.63)$$

Substituindo a expressão (3.56) para  $\eta$  à esquerda da última igualdade em (5.63), resulta que

$$\int \left[ \chi^+ \chi + \left( \frac{\hat{\Lambda} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}}{2mc} \chi \right)^+ \frac{\hat{\Lambda} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}}{2mc} \chi \right] dv = 1. \quad (3.64)$$

Agora, levando em consideração a relação  $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$  e a hermiticidade dos operadores  $\boldsymbol{\sigma}$  e  $\hat{\boldsymbol{\pi}}$ , a equação (3.64) fica rescrita como

$$\int \left\{ \chi^+ \left[ \hat{1} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \hat{\Lambda}^+ \hat{\Lambda} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})}{4m^2 c^2} \right] \chi \right\} dv = 1. \quad (3.65)$$

Denotamos o spinor que representa o estado quântico do sistema, normalizado até uma ordem arbitrária em  $1/c^2$ , por  $\Phi(\mathbf{r}, t)$ . Ou seja,

$$\int \Phi^+ \Phi dv = 1. \quad (3.66)$$

As equações (3.65) para  $\chi$  e (3.66) para a amplitude probabilística  $\Phi$  são muito semelhantes e representam a mesma realidade física. Assim, define-se  $\hat{\Omega}$  como o operador que, quando agindo sobre  $\chi$ , fornece  $\Phi$ . Ou seja:

$$\Phi = \hat{\Omega} \chi. \quad (3.67)$$

Substituindo a definição (3.67) em (3.66), temos que

$$\int \chi^+ \hat{\Omega}^+ \hat{\Omega} \chi dv = 1. \quad (3.68)$$

A comparação de (3.68) com (3.65) fornece para  $\hat{\Omega}$

$$\hat{\Omega}^+ \hat{\Omega} = \hat{1} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \hat{\Lambda}^+ \hat{\Lambda} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})}{4m^2 c^2}. \quad (3.69)$$

Sem perda de generalidade, assumimos que  $\hat{\Omega}$  seja auto-adjunto, o que permite identificar o lado esquerdo de (3.69) como  $\hat{\Omega}^2$  e, finalmente,

$$\hat{\Omega} = \left[ \hat{1} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \hat{\Lambda}^+ \hat{\Lambda} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})}{4m^2 c^2} \right]^{1/2}. \quad (3.70)$$

Podemos estabelecer  $\hat{\Omega}$  até qualquer ordem em  $1/c^2$ , o que faremos até a primeira apenas. Para isso, expandimos a equação (3.70) em série de Taylor, o que fornece

$$\hat{\Omega} = \hat{1} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \hat{\Lambda}^+ \hat{\Lambda} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})}{8m^2 c^2} + \dots. \quad (3.71)$$

De (3.71), fica claro que o operador  $\hat{\Omega}$  correto em ordem zero é o operador identidade:

$$\hat{\Omega}^0 = \hat{1}. \quad (3.72)$$

Para encontrar  $\hat{\Omega}$  correto até a primeira ordem, basta substituir  $\hat{\Lambda}$  correto em ordem zero ( $\hat{\Lambda}^0 = \hat{1}$ ) em (3.71), dando<sup>16</sup>

$$\hat{\Omega} = \hat{1} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})^2}{8m^2 c^2}. \quad (3.73)$$

Por fim, vamos estabelecer a equação para a amplitude  $\Phi$ . De (3.67), temos que

$$\chi = \hat{\Omega}^{-1} \Phi. \quad (3.74)$$

Inserindo a expressão (3.74) na equação (3.57), obtém-se

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\hat{\Omega}^{-1} \Phi) = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \hat{\Lambda} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})}{2m} (\hat{\Omega}^{-1} \Phi) + q\phi (\hat{\Omega}^{-1} \Phi). \quad (3.75)$$

Essa é a equação para a amplitude  $\Phi$ . Analisaremos a seguir essa equação em ordem zero para o caso geral e, na seção seguinte, em primeira ordem para o caso eletrostático. Na tabela 5 apresentamos as expressões dos operadores  $\hat{\Lambda}$ ,  $\hat{\Omega}$  e  $\hat{\Omega}^{-1}$  corretos em ordem zero e em primeira ordem.

---

<sup>16</sup> A inserção de  $\hat{\Lambda}$  correto em primeira ordem gera também termos de segunda ordem em  $1/c^2$ , os quais estamos desprezando.

Tabela 5 – Operadores  $\hat{\Lambda}$ ,  $\hat{\Omega}$  e  $\hat{\Omega}^{-1}$  corretos em ordem zero e em primeira ordem.

Operador	Ordem zero	Primeira ordem
$\hat{\Lambda}$	$\hat{1}$	$\hat{1} - \frac{i\hbar \partial/\partial t - q\varphi}{2mc^2}$
$\hat{\Omega}$	$\hat{1}$	$\hat{1} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})^2}{8m^2 c^2}$
$\hat{\Omega}^{-1}$	$\hat{1}$	$\hat{1} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})^2}{8m^2 c^2}$

Fonte: autoria própria, 2017.

Para verificar o limite não relativístico da equação de Dirac, inserimos os operadores  $\hat{\Lambda}$  e  $\hat{\Omega}^{-1}$  em ordem zero na equação (3.75) e retornamos com a definição do momentum cinético em termos de  $\nabla$  e  $\mathbf{A}$ . Descobrimos, desta maneira, que a equação de Dirac se reduz à equação de Pauli para o spinor a duas componentes  $\Phi$ , nesse nível de aproximação:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{[\boldsymbol{\sigma} \cdot (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})]^2 \Phi}{2m} + q\varphi \Phi. \quad (3.76)$$

Com efeito, empregando a identidade de Dirac  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}})$  no termo cinético em (3.76) e lembrando que  $\nabla \times \nabla \Phi = 0$  e que  $\mathbf{A} \times \mathbf{A} = \mathbf{0}$ , obtém-se

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{(-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \Phi}{2m} - \frac{\hbar q}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot [\nabla \times (\mathbf{A}\Phi) + \mathbf{A} \times \nabla \Phi] + q\varphi \Phi. \quad (3.77)$$

Utilizando agora a propriedade do rotacional  $\nabla \times (\mathbf{A}\Phi) = \Phi \nabla \times \mathbf{A} - \mathbf{A} \times \nabla \Phi$ , obtém-se de (3.77)

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{(-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \Phi}{2m} - \frac{\hbar q}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A})\Phi + q\varphi \Phi. \quad (3.78)$$

Identificamos em (3.78) o vetor campo magnético,  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ , e o operador de spin no espaço dos spinores de duas componentes,  $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ . Com isso, a equação (3.78) fica sendo escrita como

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{(-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \Phi}{2m} + q\varphi \Phi - g_s \frac{q}{2m} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}\Phi. \quad (3.79)$$

Os dois primeiros termos à direita em (3.79) são idênticos aos termos cinético e potencial da equação de Schrödinger. O terceiro termo à direita corresponde ao hamiltoniano da interação de um dipolo magnético  $\boldsymbol{\mu}_s = g_s \frac{q}{2m} \hat{\mathbf{S}}$  com o campo magnético  $\mathbf{B}$ :

$$\hat{H}_{SB} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}, \quad (3.80)$$

onde  $g_s = 2$  é o fator  $g$  de Landé de spin para da partícula de Dirac<sup>17</sup> [15]. Ou seja, o limite não relativístico da equação de Dirac não é a equação de Schrödinger, mas sim a equação de Pauli, incorporando naturalmente efeitos magnéticos decorrentes do spin [7,11,15].

### 3.5 Correções Relativísticas de Primeira Ordem em Problemas Eletrostáticos

As correções relativísticas em primeira ordem ao hamiltoniano não relativístico são obtidas substituindo os operadores  $\hat{\Lambda}$  e  $\hat{\Omega}^{-1}$  corretos até a primeira ordem em  $1/c^2$  (veja tabela 5) na equação (3.75) [7,11]. O resultado obtido, ainda sem praticamente nenhuma manipulação algébrica, é

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \Phi - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})^2 \Phi}{8m^2 c^2} \right) = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \left( \frac{\hat{1}}{2m} - \frac{1}{4m^2 c^2} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{q\varphi}{4m^2 c^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) \left( \hat{1} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})^2}{8m^2 c^2} \right) \Phi + \\ + q\varphi \left( \hat{1} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})^2}{8m^2 c^2} \right) \Phi. \quad (3.81)$$

Claramente, a equação (3.81) é consideravelmente mais complicada que a aproximação de ordem zero, equação (3.76). Como estamos interessados, em última análise, no problema eletrostático do átomo de hidrogênio, vamos considerar a equação (3.81) apenas para esse caso. Fazendo  $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ ,  $\varphi = \varphi(\mathbf{r})$  e  $\hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ , a equação (3.81), esta pode ser resolvida por separação de variáveis, admitindo soluções da forma

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) \exp(-i\epsilon t / \hbar), \quad (3.82)$$

<sup>17</sup> O valor experimental para o fator  $g$  de Landé de spin para o elétron é  $g_s = 2,002319$ , o que pode ser calculado com grande exatidão pelos métodos da eletrodinâmica quântica. Ainda assim, a previsão da equação de Dirac para este fator como  $g_s = 2$  é considerado um dos grandes sucessos da mecânica quântica relativística.

onde  $\varepsilon$  representa a energia não relativística mais correções relativísticas de primeira ordem. Como  $\hat{\mathbf{p}}$  comuta com  $\partial/\partial t$ , podemos encontrar uma equação independente do tempo realizando as seguintes substituições formais em (3.81)

$$\begin{cases} \Phi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \phi(\mathbf{r}) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \varepsilon \end{cases} \quad (3.83)$$

Levando as substituições (3.83) em (3.81), ficamos com

$$\begin{aligned} \varepsilon \left( \phi - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \phi}{8m^2 c^2} \right) &= (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \left( \frac{\hat{1}}{2m} - \frac{\varepsilon}{4m^2 c^2} + \frac{q\varphi}{4m^2 c^2} \right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \left( \hat{1} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2}{8m^2 c^2} \right) \phi + \\ &+ q\varphi \left( \hat{1} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2}{8m^2 c^2} \right) \phi \end{aligned} \quad (3.84)$$

ou, após algumas operações simples,

$$\begin{aligned} \varepsilon \phi - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \varepsilon \phi}{8m^2 c^2} &= \left( \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2}{2m} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \varepsilon}{4m^2 c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) q \varphi (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{4m^2 c^2} \right) \left( \phi - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \phi}{8m^2 c^2} \right) + \\ &+ q\varphi \phi - \frac{q\varphi (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \phi}{8m^2 c^2} \end{aligned} \quad (3.84')$$

Lembrando que  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$  e empregando a identidade de Dirac, temos que

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 \phi = \hat{\mathbf{p}}^2 \phi + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}} \phi) = \hat{\mathbf{p}}^2 \phi,$$

já que  $\nabla \times \nabla \phi = \mathbf{0}$ . Com isso, a equação (5.84') se torna

$$\varepsilon \phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon \phi}{8m^2 c^2} = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon}{4m^2 c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) q \varphi (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{4m^2 c^2} \right) \left( \phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \phi}{8m^2 c^2} \right) + q\varphi \phi - \frac{q\varphi \hat{\mathbf{p}}^2 \phi}{8m^2 c^2}. \quad (3.84'')$$

O próximo passo é realizar a ação dos operadores no primeiro parêntese à direita da igualdade em (3.84'') sobre os termos no parêntese seguinte. Desprezando termos de segunda ordem em  $1/c^2$ , o resultado encontrado, ainda sem alterar a ordem dos termos ou agrupar os semelhantes, é

$$\varepsilon \phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon \phi}{8m^2 c^2} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \phi}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon \phi}{4m^2 c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) q \varphi (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \phi}{4m^2 c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4 \phi}{16m^3 c^2} + q\varphi \phi - \frac{q\varphi \hat{\mathbf{p}}^2 \phi}{8m^2 c^2}. \quad (3.85)$$

Agora, somando  $\frac{1}{8m^2 c^2} \hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon \phi$  dos dois lados da igualdade em (3.85), agrupando termos semelhantes e rearranjando um pouco, encontramos

$$\varepsilon \phi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \phi}{2m} + q\varphi \phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon \phi}{8m^2 c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4 \phi}{16m^3 c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) q \varphi (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \phi}{4m^2 c^2} - \frac{q\varphi \hat{\mathbf{p}}^2 \phi}{8m^2 c^2}. \quad (3.86)$$

O problema da equação (3.86) é que ela ainda não apresenta a forma de uma equação de autovalores para certo hamiltoniano, em virtude do fator  $\varepsilon\phi$  no terceiro termo à direita da igualdade. Isso pode ser facilmente resolvido, substituindo aí a aproximação de ordem zero para  $\varepsilon\phi$ , ou seja, fazendo

$$\varepsilon\phi \approx \frac{\hat{\mathbf{p}}^2\phi}{2m} + q\phi\phi$$

neste terceiro termo. Com isso, a equação (3.86) fica rescrita como

$$\varepsilon\phi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2\phi}{2m} + q\phi\phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2\phi}{2m} + q\phi\phi \right) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4\phi}{16m^3c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})q\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi}{4m^2c^2} - \frac{q\phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi}{8m^2c^2}. \quad (3.87)$$

Realizando as operações no terceiro termo à direita da igualdade e agrupando termos semelhantes, ficamos com

$$\varepsilon\phi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2\phi}{2m} + q\phi\phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4\phi}{8m^3c^2} + \underbrace{\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})q\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi}{4m^2c^2} - \frac{q}{8m^2c^2} [\phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi + \hat{\mathbf{p}}^2(\phi\phi)]}_{X}. \quad (3.88)$$

Os três primeiros termos no operador hamiltoniano efetivo até primeira ordem que está se formando à direita em (3.88) já estão na sua forma final. Por isso, vamos nesse momento concentrar a nossa atenção nos dois últimos, cuja soma é simbolizada por  $X$  em (3.88). Colocando em evidência os fatores comuns,  $X$  pode ser expresso como:

$$X = -\frac{q}{8m^2c^2} [\phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi + \hat{\mathbf{p}}^2(\phi\phi) - 2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi]. \quad (3.89)$$

Como  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  é um operador associado à derivação em primeira ordem, aplicando a regra do produto da diferenciação a todos os termos cabíveis entre colchetes em (3.89), temos

$$X = -\frac{q}{8m^2c^2} \left[ \phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi + \underbrace{\phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi + 2(\hat{\mathbf{p}}\phi) \cdot (\hat{\mathbf{p}}\phi) + \phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi}_{\hat{\mathbf{p}}^2(\phi\phi)} - \underbrace{2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi}_{-2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi} - 2\phi\hat{\mathbf{p}}^2\phi \right]. \quad (3.90)$$

Os dois primeiros termos entre colchetes em (3.90) cancelam com o último, dando

$$X = -\frac{q}{4m^2c^2} \left[ \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}}^2\phi)\phi + (\hat{\mathbf{p}}\phi) \cdot (\hat{\mathbf{p}}\phi) - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi \right]. \quad (3.91)$$

Utilizando novamente a identidade de Dirac se encontra para o terceiro termo entre colchetes

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\phi = (\hat{\mathbf{p}}\phi) \cdot (\hat{\mathbf{p}}\phi) + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}}\phi \times \hat{\mathbf{p}}\phi), \quad (3.92)$$

Inserindo (3.92) em (3.91) e realizando os devidos cancelamentos, ficamos com

$$X = -\frac{q}{4m^2c^2} \left[ \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}}^2 \phi) - i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \phi \times \hat{\mathbf{p}} \phi) \right], \quad (3.93)$$

Que é o nosso resultado final para  $X$ . Retornando com (3.93) em (3.88), encontramos a nossa forma final para a equação de Dirac, correta até a primeira ordem em  $1/c^2$ , para problemas eletrostáticos:

$$\varepsilon\phi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2\phi}{2m} + q\phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4\phi}{8m^3c^2} + \frac{q}{4m^2c^2} i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}}\phi \times \hat{\mathbf{p}}\phi) - \frac{q}{8m^2c^2} (\hat{\mathbf{p}}^2\phi)\phi. \quad (3.94)$$

A equação (3.94) pode ser colocada explicitamente na forma usual de uma equação de autovalores,  $\hat{H}\phi = \varepsilon\phi$ , para o operador hamiltoniano efetivo

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + q\phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{q}{4m^2c^2} i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}}\phi \times \hat{\mathbf{p}}\phi) - \frac{q}{8m^2c^2} \hat{\mathbf{p}}^2\phi. \quad (3.95)$$

É instrutivo neste ponto interpretar fisicamente cada uma das três correções relativísticas de primeira ordem que aparecem no operador hamiltoniano (3.95). Faremos isso, ao mesmo tempo em que encontraremos suas expressões finais considerando o movimento de um elétron no potencial de Coulomb gerado por um núcleo atômico. Observe que os dois primeiros termos do hamiltoniano (3.95) são completamente equivalentes aos operadores de energia cinética e de energia potencial do hamiltoniano de Schrödinger e não exigem maiores discussões.

**a) O termo de massa-velocidade,  $\hat{H}_{MV}$**

O terceiro termo no hamiltoniano (3.95) possui um análogo clássico preciso, representando a primeira correção relativística na energia cinética. Como sabemos [9], a energia cinética relativística clássica de uma partícula é dada em função do momentum  $p$  por

$$T = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} - mc^2 = mc^2 \left( \sqrt{\frac{p^2}{m^2c^2} + 1} - 1 \right). \quad (3.96)$$

Expandindo (3.96) em série de Taylor em torno de  $p=0$  até a primeira ordem em  $1/c^2$ , encontramos

$$T = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}, \quad (3.97)$$

que possui uma correspondência precisa com o primeiro e com o terceiro termos do operador hamiltoniano (3.95). Em última análise, o terceiro termo em (3.95) decorre da definição do momentum linear relativístico ou, colocando de outra forma, da definição de massa relativística, a qual depende da velocidade – daí o seu nome. Assim, essa primeira correção fica sendo dada por

$$\hat{H}_{MV} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}. \quad (3.98)$$

**b) O termo de interação spin-órbita,  $\hat{H}_{so}$**

O quarto termo em (3.95) representa, no caso atômico, uma interação entre o momento magnético de spin do elétron – definido na seção 3.4 – e o campo magnético “sentido” pelo elétron em decorrência do seu movimento em torno do núcleo atômico. Fazendo  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  e lembrando que  $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ , esse termo se torna

$$\hat{H}_{so} = \frac{q}{2m^2c^2}\hat{\mathbf{S}} \cdot (\nabla\varphi \times \hat{\mathbf{p}}). \quad (3.99)$$

Para um potencial central – como aquele gerado por um núcleo atômico pontual em repouso na origem – sabemos que  $\nabla\varphi = \frac{d\varphi}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r}$ , o que inserido em (3.99) fornece

$$\hat{H}_{so} = \frac{q}{2m^2c^2}\frac{d\varphi}{dr}\frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})}{r}. \quad (3.100)$$

Identificando o operador entre parênteses em (3.100) como o operador momento angular orbital,  $\hat{\mathbf{L}}$ , obtém-se a forma final para o hamiltoniano de interação spin-órbita para um potencial central qualquer:

$$\hat{H}_{so} = \frac{q}{2m^2c^2}\frac{d\varphi}{dr}\frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{r}. \quad (3.101)$$

Para o caso específico do átomo de hidrogênio – um elétron de carga  $q = -e$  submetido ao potencial gerado por um núcleo de carga  $Ze$  – temos que  $\varphi = Ze/4\pi\epsilon_0 r$ . Assim, tomando a

derivada do potencial com respeito a  $r$  e reorganizando os fatores, encontramos o hamiltoniano spin-órbita para o sistema físico em questão:

$$\hat{H}_{so} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{r^3}. \quad (3.102)$$

A equação (3.102) pode ainda ser expressa de uma forma que a deixa mais apropriada para o tratamento perturbativo. Lembrando que o momento angular total é dado por  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ , temos que

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (3.103)$$

ou

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) \quad (3.104)$$

Apesar de  $\hat{\mathbf{L}}$  e  $\hat{\mathbf{S}}$  não serem constantes de movimento (assim como todas as suas componentes),  $\hat{\mathbf{J}}^2$  e  $\hat{\mathbf{S}}^2$  o são, conforme foi visto na seção 3.2. Pode-se mostrar que o operador  $\hat{\mathbf{L}}^2$  comuta com o hamiltoniano (3.95) e é, portanto, também uma constante de movimento [9]. Ainda, pode-se mostrar que os operadores  $\hat{\mathbf{J}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$  e  $\hat{\mathbf{S}}^2$  comutam entre si. Assim, é possível encontrar uma base comum de autoestados de  $\hat{H}$ ,  $\hat{\mathbf{J}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$  e  $\hat{\mathbf{S}}^2$  (e  $\hat{J}_z$ ), e a ação do operador  $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$  sobre um desses autoestados fornece, de acordo com a teoria geral do momento angular,

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} | \epsilon, j, l, s, m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] | \epsilon, j, l, s, m_j \rangle. \quad (3.105)$$

Os estados eletrônicos em átomos hidrogenóides são, nesse caso, representados pelo nome do orbital atômico com o valor de  $j$  como índice inferior, como em  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  [4].

Como  $s = 1/2$  e o número quântico de momento angular total  $j$  pode assumir apenas os valores  $j = l - 1/2$  ( $l \neq 0$ )<sup>18</sup> e  $j = l + 1/2$ , é fácil mostrar que (3.105) pode ser escrita como [4,6]

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} | E, j, l, s, m_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \kappa_l | E, j, l, s, m_j \rangle, \quad (3.106)$$

onde

$$\kappa_l = \begin{cases} -(l+1) & ; \quad j = l - \frac{1}{2}, \quad l \neq 0 \\ l & ; \quad j = l + \frac{1}{2}, \end{cases}. \quad (3.107)$$

<sup>18</sup> Se  $l = 0$ , a única possibilidade é  $j = 1/2$ .

Com isso, pode-se rescrever o operador  $\hat{H}_{so}$  – equação (3.102) – como

$$\hat{H}_{so} = \frac{Ze^2\hbar^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{\kappa_l}{r^3} \hat{I}. \quad (3.108)$$

Agora, utilizando a relação (A15),  $\hbar c = mc^2 \alpha a_0$ , e a definição da constante de estrutura fina (consulte o apêndice A para detalhes), obtém-se a forma final do operador de interação spin-órbita, a qual utilizaremos no cálculo perturbativo na seção (3.6):

$$\hat{H}_{so} = mc^2 \frac{Z\alpha^4 a_0^3}{4} \frac{\kappa_l}{r^3} \hat{I}. \quad (3.109)$$

Para fins de interpretação física, vamos supor que haja uma hamiltoniana clássica que seja equivalente à  $\hat{H}_{so}$ . Com base em (3.102), fazendo  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ , multiplicando por  $1 = g_s/2$  e realizando os devidos cancelamentos e rearranjos, podemos escrever essa hamiltoniana clássica como

$$H_{so} = -\frac{1}{2} \left( -g_s \frac{e}{2m} \mathbf{S} \right) \cdot \frac{1}{c^2} \left( \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r} \times \mathbf{v} \right). \quad (3.110)$$

onde os sinais negativos foram introduzidos por conveniência. Identificamos em (3.110) o campo elétrico  $\mathbf{E}$  gerado pelo núcleo na posição do elétron e o momento de dipolo de spin do elétron  $\boldsymbol{\mu}_s$ :

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r} \\ \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{S}} \end{cases}$$

Com essas identificações, temos para a hamiltoniana clássica da interação spin-órbita

$$H_{so} = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_s \cdot \frac{(\mathbf{E} \times \mathbf{v})}{c^2}, \quad (3.111)$$

que se torna idêntica à equação (3.80) – exceto pelo fator  $1/2$  – se for legítimo identificar  $(\mathbf{E} \times \mathbf{v})/c^2$  como sendo o campo magnético efetivamente “sentido” pelo elétron devido ao seu movimento em torno do núcleo. A teoria eletromagnética clássica mostra que é esse realmente o caso [4,9]. O fator  $1/2$  em (3.111) decorre de um efeito cinemático relativístico conhecido com precessão de Thomas, e está relacionado à mudança do referencial onde o núcleo está em repouso para um referencial onde o elétron está em repouso e é o núcleo que executa um movimento em torno dele [4].

c) **O termo de Darwin,  $\hat{H}_D$**

O último termo no hamiltoniano (3.95) tem uma interpretação física mais sutil. Pode-se mostrar que o elétron na posição  $\mathbf{r}$  é afetado pelos valores do campo eletrostático em todos os pontos numa região do espaço de dimensões da ordem do seu comprimento de onda de Compton, em torno de  $\mathbf{r}$  [10]. Essa interação não local do elétron com o potencial eletrostático se manifesta no hamiltoniano (3.95) no **termo de Darwin**:

$$\hat{H}_D = -\frac{q}{8m^2c^2} \hat{\mathbf{p}}^2 \varphi. \quad (3.112)$$

Utilizando  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ , a equação (3.112) leva a

$$\hat{H}_D = \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 \varphi. \quad (3.113)$$

Agora, fazendo  $q = -e$  e lembrando que a equação de Poisson para um núcleo pontual de carga  $Ze$  estabelece que

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} = -\frac{Ze\delta(\mathbf{r})}{\epsilon_0}, \quad (3.114)$$

temos de (3.113) que

$$\hat{H}_D = \frac{Ze^2\hbar^2}{8\epsilon_0 m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (3.115)$$

Utilizando novamente a relação (A15),  $\hbar c = mc^2 \alpha a_0$ , e a definição da constante de estrutura fina, obtém-se a forma final do operador de Darwin:

$$\hat{H}_D = mc^2 \frac{Z\alpha^4 a_0^3 \pi}{2} \delta(\mathbf{r}). \quad (3.116)$$

### 3.6 Solução Perturbativa da Equação de Dirac para o Átomo de Hidrogênio

Partimos para o tratamento perturbativo [8,9,10] do átomo de hidrogênio com o hamiltoniano (3.95), o qual rescrevemos como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{MV} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_D, \quad (3.117)$$

onde identificamos o hamiltoniano não perturbado  $\hat{H}_0$  como sendo o hamiltoniano da equação de Schrödinger

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - e\varphi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V. \quad (3.118)$$

$\hat{H}_{MV}$ ,  $\hat{H}_{SO}$  e  $\hat{H}_D$  são dados respectivamente por (3.98), (3.109) e (3.116). As soluções exatas para da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio são obtidas no apêndice **B** e apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 – Orbitais hidrogenóides não relativísticos dos dois primeiros níveis de energia.

$n$	$l$	$m$	Orbital	$\psi_{nlm}^{(\pm)}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	1s	$\left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$
2	1	0	2s	$\left(\frac{Z^3}{32\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$
		0	$2p_z$	$\left(\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta$
		$\pm 1$	$2p_x$	$\left(\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \cos \phi$
		$\pm 1$	$2p_y$	$\left(\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \sin \phi$

Fonte: autoria própria, 2017.

Simbolizamos os estados não perturbados conhecidos de forma sucinta como  $|\Phi^{(0)}\rangle$ , de forma que

$$\hat{H}_0 |\Phi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Phi^{(0)}\rangle \quad (3.119)$$

onde  $E^{(0)}$  são os autovalores de energia não relativísticos. Iremos agora realizar os cálculos das correções relativísticas para a energia utilizando teoria de perturbação de primeira ordem para os subníveis 1s, 2s, e 2p do átomo de hidrogênio.

### 3.6.1 Correções de Massa-Velocidade

A correção de primeira ordem à energia decorrente do termo  $\hat{H}_{MV}$  se calcula conforme segue. A integral de perturbação a ser resolvida é dada por

$$\delta E_{MV}^{(1)} = \langle \Phi^{(0)} | \hat{H}_{MV} | \Phi^{(0)} \rangle. \quad (3.120)$$

Substituindo (3.98) em (3.120), ficamos com

$$\delta E_{MV}^{(1)} = -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle \Phi^{(0)} | \hat{\mathbf{p}}^4 | \Phi^{(0)} \rangle = -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle \Phi^{(0)} | \hat{\mathbf{p}}^2 | \hat{\mathbf{p}}^2 \Phi^{(0)} \rangle. \quad (3.121)$$

Como estamos interessados em correções proporcionais a  $1/c^2$ , podemos tomar o operador  $\hat{\mathbf{p}}^2$  de (3.118) como sendo

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = 2m(\hat{H}_0 - V), \quad (3.122)$$

que, quando inserido em (3.121), nos leva a

$$\delta E_{MV}^{(1)} = -\frac{1}{2mc^2} \langle \Phi^{(0)} | (\hat{H}_0 - V) | (\hat{H}_0 - V) \Phi^{(0)} \rangle. \quad (3.123)$$

Como os estados  $|\Phi^{(0)}\rangle$  são autoestados de  $\hat{H}_0$ , podemos fazer a substituição  $\hat{H}_0 \rightarrow E^{(0)}$  em (3.123). Com isso, a correção de massa-velocidade fica sendo dada por

$$\begin{aligned} \delta E_{MV}^{(1)} &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \Phi^{(0)} | (E^{(0)} - V)^2 | \Phi^{(0)} \rangle = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \langle \Phi^{(0)} | (E^{(0)2} - 2E^{(0)}V + V^2) | \Phi^{(0)} \rangle \right\} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \underbrace{E^{(0)2} \langle \Phi^{(0)} | \Phi^{(0)} \rangle}_1 - 2E^{(0)} \underbrace{\langle \Phi^{(0)} | V | \Phi^{(0)} \rangle}_{\langle V \rangle} + \underbrace{\langle \Phi^{(0)} | V^2 | \Phi^{(0)} \rangle}_{\langle V^2 \rangle} \right\} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} (E^{(0)2} - 2E^{(0)} \langle V \rangle + \langle V^2 \rangle) \end{aligned} \quad (3.124)$$

As energias não relativísticas e a energia potencial de interação elétron-núcleo nas formas

$$E^{(0)} = -mc^2 \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \quad (2.51')$$

e

$$V = -mc^2 \frac{Z\alpha^2 a_0}{r} \quad (\text{A16})$$

podem ser agora introduzidas em (3.124), o que nos deixa com

$$\delta E_{MV}^{(1)} = -mc^2 \left( \frac{Z^4 \alpha^4}{8n^4} - \frac{Z^3 \alpha^4 a_0}{2n^2} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \frac{Z^2 \alpha^4 a_0^2}{2} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right) \quad (\text{3.125})$$

Os valores médios para  $r^{-1}$  e  $r^{-2}$  podem ser tomados da literatura [9], sendo dados por:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{Z}{n^2 a_0} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{Z^2}{(l + \frac{1}{2}) n^3 a_0^2} \end{aligned} \quad (\text{3.126})$$

Substituindo os valores médios (3.126) na equação (3.125) se obtém, após cancelamentos e rearranjos, o resultado final para a correção de massa-velocidade:

$$\delta E_{MV}^{(1)} = -mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{n^4} \left( \frac{n}{2l+1} - \frac{3}{8} \right). \quad (\text{3.127})$$

O resultado (3.127) coincide exatamente com a primeira correção relativística obtida pela expansão em série do resultado exato da energia de Klein-Gordon – equação (2.56). Os valores numéricos para as correções de massa-velocidade para os subníveis dos níveis de energia K e L são, portanto, aqueles dados na tabela 3 (veja a discussão do espectro de energia de Klein-Gordon no capítulo 2).

### 3.6.2 Correções Decorrentes da Interação Spin-Órbita

As correções relativísticas de interação spin órbita são inexistentes para os estados  $s$ , pois o momento angular orbital é nulo nesses casos ( $l = 0$ ). Precisamos, desta forma, calcular essas correções apenas para os estados  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . Utilizando o hamiltoniano da interação spin-órbita na forma conveniente (3.109), a integral de perturbação a ser resolvida é dada por

$$\delta E_{SO}^{(1)} = \langle \Phi^{(0)} | \hat{H}_{SO} | \Phi^{(0)} \rangle = mc^2 \frac{Z\alpha^4 a_0^3}{4} \kappa_l \langle \Phi^{(0)} | \frac{1}{r^3} | \Phi^{(0)} \rangle = mc^2 \frac{Z\alpha^4 a_0^3}{4} \kappa_l \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (\text{3.128})$$

O valor médio para  $r^{-3}$  pode também ser tomados da literatura [9], sendo

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)n^3 a_0^3}. \quad (3.129)$$

Inserindo (3.129) em (3.128) e realizando os devidos cancelamentos, obtém-se o resultado final para a correção de interação spin-órbita:

$$\delta E_{SO}^{(1)} = mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} \frac{\kappa_l}{l(2l + 1)(l + 1)}. \quad (3.130)$$

Conforme exposto na seção 3.5, com atenção especial à definição do parâmetro  $\kappa_l$  – equação (3.107) – temos que, conforme seja  $j = l - \frac{1}{2}$  ou  $j = l + \frac{1}{2}$ , o valor de  $\delta E_{SO}^{(1)}$  será

$$\delta E_{SO}^{(1)} = \begin{cases} -mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \frac{1}{2l(2l + 1)} & ; j = l - \frac{1}{2}, \\ mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \frac{l}{2(2l + 1)(l + 1)} & ; j = l + \frac{1}{2}, \end{cases}. \quad (3.131)$$

As energias de interação spin-órbita para os estados  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  do átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ) podem agora ser facilmente obtidas pelas equações (3.131). A primeira equação fornece  $\delta E_{SO}^{(1)}$  para o estado  $2p_{1/2}$  ( $n = 2, l = 1$  e  $j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ ), enquanto que a segunda fornece  $\delta E_{SO}^{(1)}$  para o estado  $2p_{3/2}$  ( $n = 2, l = 1$  e  $j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ ). Os resultados são

$$\begin{cases} \delta E_{SO,2p_{1/2}}^{(1)} = -mc^2 \alpha^4 \frac{1}{48} = -3,02 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \\ \delta E_{SO,2p_{3/2}}^{(1)} = mc^2 \alpha^4 \frac{l}{96} = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \end{cases}. \quad (3.132)$$

### 3.6.3 Correções de Darwin

Enquanto a correção de interação spin-órbita é nula para os estados  $s$ , é apenas para esses estados que a correção de Darwin é não nula, já que é somente para os estados  $s$  que a função de onda não relativística não se anula na origem (consulte a tabela 6 e o apêndice **B** para detalhes). Devemos, assim, calcular a correção de Darwin apenas para os estados  $1s_{1/2}$  e  $2s_{1/2}$ . Utilizando o hamiltoniano de Darwin na forma (3.116) e os orbitais não relativísticos dados na tabela 6, calculamos as energias de Darwin para esses estados:

$$\begin{aligned}\delta E_{D,1s_{1/2}}^{(1)} &= \langle \Phi_{1s}^{(0)} | \hat{H}_{SO} | \Phi_{1s}^{(0)} \rangle = mc^2 \frac{Z\alpha^4 a_0^3 \pi}{2} \int \delta(\mathbf{r}) \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) \exp(-2Zr/a_0) dv = \\ &= mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{2}\end{aligned}\quad (3.133)$$

$$\begin{aligned}\delta E_{D,2s_{1/2}}^{(1)} &= \langle \Phi_{2s}^{(0)} | \hat{H}_{SO} | \Phi_{2s}^{(0)} \rangle = mc^2 \frac{Z\alpha^4 a_0^3 \pi}{2} \int \delta(\mathbf{r}) \left( \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \right) \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \exp(-Zr/a_0) dv = \\ &= mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{16}\end{aligned}\quad (3.134)$$

Para o átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ), as equações (3.133) e (3.134) fornecem:

$$\begin{cases} \delta E_{D,1s_{1/2}}^{(1)} = 7,245 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \\ \delta E_{D,2s_{1/2}}^{(1)} = 9,06 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \end{cases} \quad (3.135)$$

### 3.6.4 Correção Relativística Total e a Estrutura Fina de Dirac

Na tabela 7 são apresentados os resultados obtidos nas seções anteriores para as correções relativísticas de massa-velocidade, interação spin-órbita e de Darwin para os dois primeiros níveis do átomo de hidrogênio.

Tabela 7 – Correções relativísticas de massa-velocidade, de interação spin-órbita, de Darwin e totais para os estados  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  do átomo de hidrogênio, de acordo com a equação de Dirac.

$n$	Nível	Subnível	Estado	$\delta E_{MV}^{(1)} / 10^{-4} \text{ eV}$	$\delta E_{SO}^{(1)} / 10^{-4} \text{ eV}$	$\delta E_D^{(1)} / 10^{-4} \text{ eV}$	$\delta E^{(1)} / 10^{-4} \text{ eV}$
1	K	1s	$1s_{1/2}$	-9,056	0	7,245	-1,811
2	L	2s	$2s_{1/2}$	-1,472	0	0,906	-0,566
			$2p_{1/2}$	-0,264	-0,302	0	-0,566
		$2p_{3/2}$	-0,264	0,151	0	-0,113	

Fonte: autoria própria, 2017.

Observa-se que foi removida a degenerescência do subnível  $2p$ , mas os estados  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$  permanecem degenerados no nível de teoria que estamos utilizando<sup>19</sup>.

Vimos na subseção 2.4.2 que, assumindo que a estrutura fina da linha K- $\alpha$  do espectro de absorção do átomo de hidrogênio se deva a diferença de energia entre os subníveis  $2s$  e  $2p$ , chegamos a um resultado que está em total desacordo com os dados experimentais. No entanto notamos agora que, como os estados  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  têm energias diferentes, é razoável supor que as transições correspondendo às linhas K- $\alpha_1$  e K- $\alpha_2$ , envolvam como estado final da transição justamente estes estados, e não os subníveis  $2s$  e  $2p$ . Vimos também que a diferença de energia experimental entre os estados finais das transições é de  $4,53 \cdot 10^{-5}$  eV. Assim, tomando a diferença das correções relativísticas de energia para os estados  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  dadas na tabela 7, obtém-se  $E_{2p_{3/2}} - E_{2p_{1/2}} = 4,53 \cdot 10^{-5}$  eV, em excelente concordância com o resultado experimental, no nível de exatidão numérica considerado e no nível de teoria utilizado. Analisando ainda os valores apresentados na tabela 7, observa-se que, de fato, a estrutura fina decorre apenas da interação spin-órbita, já que as demais correções são idênticas para os estados  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . Ou seja, detalhes nos espectros atômicos de absorção e de emissão estão intimamente relacionados a efeitos magnéticos decorrentes do spin do elétron [2]. Outro ponto importante é que ambas as transições consideradas estão de acordo com a regra de seleção que permite apenas transições com  $\Delta l = \pm 1$ , o que garante que as linhas espectrais correspondentes tenham intensidades semelhantes – como é observado experimentalmente. Concluimos, assim, que a equação de Dirac descreve corretamente o espectro de energia do átomo de hidrogênio, o que a equação de Klein-Gordon não é capaz de fazer porque incorpora apenas correções energéticas do tipo massa-velocidade, negligenciando completamente a interação spin-órbita (especialmente) e o termo de Darwin.

Por fim, resta realizar uma comparação entre as correções relativísticas obtidas pelo método perturbativo com os autovalores de energia exatos da equação de Dirac para o átomo de hidrogênio, quais sejam [6,18,19]:

---

<sup>19</sup> Mostraremos logo a seguir que esse resultado está de acordo com as energias exatas obtidas na solução analítica da equação de Dirac. No entanto, há de fato uma pequena diferença de energia entre os estados  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$ , cuja explicação exige uma teoria mais refinada.

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{\left(n - j - 1/2 + \sqrt{(j + 1/2)^2 - Z^2 \alpha^2}\right)^2}}}. \quad (3.136)$$

A semelhança entre as energias de Dirac – equação (3.135) – e as energias de Klein-Gordon – equação (2.56') – é notável. Embora as equações de onda sejam bastante diferentes em forma, seus autovalores de energia são idênticos, exceto pela substituição  $l \rightarrow j$  na transposição Klein-Gordon  $\rightarrow$  Dirac. Nota-se que estados com mesmo  $n$  e mesmo  $j$  são degenerados, conforme já havíamos visto ser o caso para os estados  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ . Com isso, utilizando os resultados obtidos nos desenvolvimentos da seção 2.4, temos que se  $Z$  for suficientemente pequeno ( $Z\alpha \ll 1$ ), as energias em (3.135) podem ser aproximadas até a primeira ordem em  $1/c^2$  por

$$E = mc^2 - mc^2 \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} - mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{n^4} \left( \frac{n}{2j+1} - \frac{3}{8} \right) + \dots, \quad (3.137)$$

de onde se conclui que as correções relativísticas de ordem mais baixa são dadas por

$$\delta E^{(1)} = -mc^2 \frac{Z^4 \alpha^4}{n^4} \left( \frac{n}{2j+1} - \frac{3}{8} \right) \quad (3.138)$$

Para fins de comparação com as correções obtidas para o átomo de hidrogênio pelo método perturbativo e apresentadas na tabela 7, é interessante calcular essas mesmas correções utilizando a equação (3.138):

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta E_{1s_{1/2}}^{(1)} = -mc^2 \alpha^4 \frac{1}{8} = -1,811 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \\ \delta E_{2s_{1/2}}^{(1)} = -mc^2 \alpha^4 \frac{5}{128} = -5,66 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \\ \delta E_{2p_{1/2}}^{(1)} = -mc^2 \alpha^4 \frac{5}{128} = -5,66 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \\ \delta E_{2p_{3/2}}^{(1)} = -mc^2 \alpha^4 \frac{1}{128} = -1,13 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \end{array} \right. \quad (3.139)$$

Como se pode verificar, os resultados são idênticos.

As vantagens do tratamento perturbativo que acabamos de detalhar são a sua simplicidade – se comparado com as resoluções analíticas das equações de Schrödinger e de Klein-Gordon detalhadas no apêndice **B**, os procedimentos utilizados neste capítulo são extremamente econômicos – e a fácil visualização da física envolvida nas correções relativísticas. A

desvantagem é não termos obtido os spinores de Dirac, o que pode ser muito interessante na discussão de propriedades atômicas relacionadas com a função de onda [18].

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram discutidos com o máximo detalhamento que nos foi possível três modelos para o átomo de hidrogênio: o modelo não relativístico (equação de Schrödinger, subseção 2.1.1), o modelo relativístico sem spin (equação de Klein-Gordon, subseção 2.1.2) e o modelo relativístico considerando o spin (equação de Dirac, seção 3.1). As correntes e densidades correspondentes a cada equação de onda foram obtidas e analisadas, bem como o acoplamento eletromagnético (seções 2.1 e 3.3). Um comparativo entre os termos que compõem o operador hamiltoniano em cada caso foi realizado através da redução não relativística das equações de Klein-Gordon e de Dirac (seções 2.2, 2.3, 3.4 e 3.5) e vimos que todos os modelos são adequados para descrever a parte “grossa” do espectro de energia do hidrogênio (seções 2.4 e 3.6), mas que somente a equação de Dirac é capaz de descrever apropriadamente a estrutura fina desse espectro, pois incorpora interações magnéticas internas ao átomo (interação spin-órbita) e a não localidade da interação do elétron com o potencial eletrostático gerado pelo núcleo atômico (energia de Darwin). A equação de Dirac também é vantajosa se comparada ao modelo fenomenológico de Pauli (modelo não relativístico com spin), já que no contexto da teoria relativística o spin surge naturalmente, como consequência das condições impostas à equação de onda. Além disso, a equação de Pauli – sendo não relativística – não é capaz de levar às correções de massa-velocidade e de Darwin, tipicamente relativísticas. As energias obtidas pela teoria de Dirac concordam com os resultados experimentais até a faixa de  $10^{-4}$  eV a  $10^{-5}$  eV (seção 3.6).

Um aprofundamento no estudo teórico do espectro de energia do átomo de hidrogênio pode ser realizado pela resolução analítica da equação de Dirac [6,18,19] e também pela inclusão, através de tratamento perturbativo, de outros efeitos menores, quais sejam: efeitos relacionados ao tamanho e ao movimento do núcleo atômico [18], efeitos relacionados às interações magnéticas envolvendo o spin nuclear (estrutura hiperfina) [10,20], e efeitos da eletrodinâmica quântica, que levam à remoção da degenerescência entre os estados  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$  e à correta predição do fator  $g$  de spin do elétron como sendo  $g_s = 2,002319$  [7,14,20].

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – O MODELO SEMI-CLÁSSICO DE BOHR

#### A-1 Os Postulados de Bohr

Com o surgimento do modelo do átomo nucleado de Rutherford, veio também a busca pela explicação da estabilidade do átomo e da existência das linhas espectrais. Em 1913 Niels Bohr, um dos estudantes de Rutherford, propôs uma forma de atingir ambos objetivos [4]. Ele desenvolveu uma teoria que era uma mistura de mecânica clássica com a nova hipótese de quantização de Planck e Einstein, e com isso, foi o primeiro a desvendar – ao menos parcialmente – a estrutura da eletrosfera. Foi um momento de grande importância na história da ciência, pois se iniciava aí uma ruptura fundamental com a antiga forma de pensar a natureza da matéria e uma transição lenta entre a física clássica e a nova física que veio a se estabelecer definitivamente no final dos anos 1920: a física quântica.

Para o desenvolvimento de seu modelo, Bohr se baseou nas seguintes premissas (os chamados postulados de Bohr):

**Primeira premissa (postulado das órbitas):** o elétron pode se mover em órbitas circulares em torno do núcleo atômico, sendo as únicas órbitas possíveis (ou estáveis) aquelas para as quais o momento angular  $L$  é quantizado segundo a fórmula:

$$L = mvr = n\hbar \quad (\text{A1})$$

Onde  $m$  é a massa do elétron,  $v$  é a sua velocidade orbital,  $r$  é o raio da órbita,  $\hbar$  é a **constante de Planck reduzida**, definida como  $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$  J·s, e  $n = 1, 2, 3, \dots$  é um número inteiro positivo chamado de **número quântico**.

Que razão Bohr teria para propor algo tão esquisito e revolucionário quanto a quantização do momento angular? Teoricamente, nenhuma. O fato é que, procedendo dessa maneira, Bohr foi capaz de dar conta de uma só vez tanto da estabilidade das órbitas eletrônicas quanto das linhas espectrais. Pode-se dizer que o procedimento de quantização de Bohr foi tão guiado por fatos experimentais quanto o procedimento de Planck no seu tratamento do problema da radiação de

corpo negro e o de Einstein no seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico. A quantização da energia e do momento angular – ambas envolvendo a mesma constante fundamental,  $h$  – como forma de “ajustar a teoria” aos dados experimentais disponíveis, dava pistas de que deveria haver algo mais profundo ainda por ser descoberto no que diz respeito a descrição precisa da natureza.

**Segunda premissa (postulado do salto quântico ou condição de frequência de Bohr):**

o elétron inicialmente em uma das órbitas permitidas pode saltar para uma órbita de maior energia absorvendo da radiação eletromagnética um fóton com energia exatamente igual à diferença de energética das duas órbitas; o elétron também pode saltar para uma órbita de menor energia emitindo um fóton com energia exatamente igual à diferença de energia entre as duas órbitas. Esses dois processos recebem os nomes bastante apropriados de **absorção de radiação** e **emissão de radiação**, respectivamente.

Para manter a simplicidade, vamos discutir apenas os processos de absorção, os quais dão origem às linhas espectrais descritas no capítulo 1. Nesses casos, a energia da órbita final  $E_b$  será maior que a energia da órbita inicial  $E_a$  (fica aqui implícito que estamos considerando transições de uma órbita inicial  $a$  para uma órbita final  $b$ ). A segunda premissa de Bohr, em linguagem matemática, fica  $E_{\text{fóton}} = E_b - E_a$ . Ou, lembrando que  $E_{\text{fóton}} = h\nu_{\text{rad}}$ :

$$h\nu_{\text{rad}} = E_b - E_a \quad (\text{A2})$$

Essa expressão matemática é chamada de **condição de frequência de Bohr** e pode ser encarada como uma espécie de princípio de conservação da energia aplicado ao problema específico da absorção de fóton por um elétron em um átomo.

## **A-2 Cálculo das Órbitas Eletrônicas e das Suas Energias de Acordo com Bohr**

Iremos agora mostrar como é possível calcular o raio das órbitas permitidas e a energia do elétron nessas órbitas em um átomo contendo **apenas um elétron** de massa  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg e carga  $-e = -1,602 \cdot 10^{-19}$  C, submetido ao campo de potencial eletrostático gerado por um núcleo de número atômico  $Z$  (carga  $Ze$ ) em repouso na origem do sistema de coordenadas. O cálculo em si não é difícil, exigindo apenas um conhecimento médio de mecânica básica.

### A-2-1 Os Raios das Órbitas Permitidas

Vimos na seção A-1 que, segundo Bohr,  $L = mvr = n\hbar$ . Isolando a velocidade  $v$  nessa expressão, obtém-se

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (\text{A3})$$

Por outro lado, numa órbita circular a força centrípeta deve ser identificada com a força eletrostática atrativa que o núcleo exerce sobre o elétron, dada pela **lei de Coulomb**:

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{|q_{\text{núcleo}}| \cdot |q_{\text{elétron}}|}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

onde  $v^2/r$  é a aceleração centrípeta e  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$  é a permissividade elétrica do vácuo. Colocando  $q_{\text{núcleo}} = Ze$  e  $q_{\text{elétron}} = -e$  na fórmula anterior e rearranjando-a para isolar a velocidade  $v$  obtém-se

$$v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr} \quad (\text{A4})$$

Para encontrar uma expressão para o raio da órbita, procedemos substituindo a equação (A3) na equação (A4), obtendo, após os devidos cancelamentos e rearranjos para isolar o raio  $r$ ,

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{me^2 Z} \quad (\text{A5})$$

onde estão evidenciadas as dependências de  $r$  com os parâmetros  $Z$  e  $n$ . Para simplificar um pouco o resultado (A5) e deixar mais clara a sua discussão, definimos agora o **raio de Bohr**  $a_0$  como

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad (\text{A6})$$

O resultado final para  $r$  se escreve então

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad (\text{A5}')$$

O raio de Bohr é um parâmetro que está relacionado ao raio de uma órbita eletrônica, sendo seu valor no SI igual a  $0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$ . Esse valor ( $\approx 10^{-10} \text{ m}$ ) concorda muito bem com o raio atômico estimado por Rutherford; em especial,  $a_0$  corresponde ao raio da órbita

mais próxima ao núcleo atômico ( $n = 1$ ) para um átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ). Além disso, o resultado obtido indica que  $r$  cresce rapidamente com  $n$ , de tal forma que a segunda órbita ( $n = 2$ ) é quatro vezes mais afastada do núcleo que a primeira ( $n = 1$ ), que a terceira ( $n = 3$ ) é nove vezes mais afastada que a primeira, e assim por diante. Ainda,  $r$  é inversamente proporcional ao número atômico  $Z$ ; esse fato é decorrência do aumento da atração do elétron pelo núcleo com o aumento da carga elétrica nuclear, o que presumivelmente tende a trazer o elétron para mais perto do núcleo.

### A-2-2 As Energias das Órbitas Permitidas

A energia mecânica total  $E$  do elétron em uma órbita é também facilmente calculada. Da mecânica, sabemos que  $E$  é a soma da energia cinética  $T$  com a energia potencial  $V$ . A energia cinética é dada por

$$T = \frac{mv^2}{2}$$

e a energia potencial de interação do elétron com o núcleo é dada pelo potencial de Coulomb

$$V = \frac{q_{\text{núcleo}} \cdot q_{\text{elétron}}}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Desta forma, a energia total do movimento do elétron será dada pela soma  $E = T + V$ :

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{A7})$$

Agora, substitui-se a expressão (A4) para  $v^2$  em (A7), deixando a energia total em termos de  $r$ ,  $Z$  e de constantes fundamentais:

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{A8})$$

O último passo para a obtenção do resultado para a energia do elétron se realiza substituindo o raio  $r$  dado pela equação (A5) em (A8). Com isso, evidenciando a dependência da energia com  $Z$  e  $n$ , obtém-se finalmente

$$E = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{A9})$$

Novamente, para simplificar o resultado (A9) e deixar mais clara a discussão do seu significado, convém definir o **parâmetro de energia**  $E_0$  como

$$E_0 = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \quad (\text{A10})$$

o que permite escrever o resultado (A9) para a energia de forma sucinta:

$$E = -E_0 \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{A9}')$$

Da definição (A10) resulta que o valor de  $E_0$  no SI é  $2,18 \cdot 10^{-18}$  J. Alternativamente, podemos estar interessados em expressar as energias eletrônicas com uma unidade mais apropriada, já que o Joule parece ser grande demais para a escala atômica; assim é comum expressar as energias de átomos em elétron-Volts ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$  J), sendo  $E_0 = 13,6 \text{ eV}$ .

Algumas observações sobre as energias possíveis se fazem necessárias. Para qualquer valor de  $Z$ , a energia de um elétron só pode assumir valores negativos, sendo o menor valor (mais negativo) aquele com  $n = 1$ . Ou seja, a energia da órbita mais próxima do núcleo é a menor, seguida pela energia da segunda órbita ( $n = 2$ ), e assim por diante. Além disso, para qualquer  $Z$  o maior valor que a energia pode assumir é 0, no limite de  $n \rightarrow \infty$ . Observa-se também que o resultado encontrado mostra que a energia do elétron só pode assumir determinados valores; diz-se assim que a energia de um elétron orbitando um núcleo é **quantizada**. Ou seja, cada órbita de Bohr corresponde a um **nível de energia**. Esses valores de energia podem ser dispostos em ordem crescente em um diagrama de energia, como o diagrama do átomo de hidrogênio apresentado na figura 3 (veja o capítulo 2) e na figura 4.

Qual seria o efeito do aumento do número atômico  $Z$  sobre a energia de cada nível? O resultado do nosso cálculo mostra que quanto maior o valor de  $Z$ , mais negativo será o valor da energia, o que claramente reflete o aumento da intensidade da atração do elétron pelo núcleo com o aumento de  $Z$ : quanto maior for  $Z$ , mais intensa será a atração elétron-núcleo e mais negativa será a energia. Na prática, isso está relacionado com o fato de que, como regra geral, é muito mais difícil arrancar elétrons de um átomo com  $Z$  grande do que de um átomo com  $Z$  pequeno, ao menos quando são comparados átomos de um mesmo período (mesma linha horizontal) da tabela periódica.

### A-3 A Explicação das Linhas Espectrais Segundo Bohr

Passamos agora a explicação de Bohr para a ocorrência e posições das linhas espectrais para o átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ). Considerando apenas o processo de absorção de energia da radiação, vimos na seção A-1 que um fóton só poderá ser absorvido pelo elétron se a sua energia for exatamente igual à diferença de energia entre as órbitas eletrônicas final ( $b$ ) e inicial ( $a$ ), ou seja, se for satisfeita a **condição de frequência de Bohr** – veja equação (A2). Levando em conta que as energias  $E_a$  e  $E_b$  são dadas, respectivamente, por

$$E_a = -E_0 \frac{1}{n_a^2} \quad \text{e} \quad E_b = -E_0 \frac{1}{n_b^2}$$

onde  $n_a$  e  $n_b$  são os números quânticos das órbitas  $a$  e  $b$ , e que a frequência  $\nu_{rad}$  do fóton absorvido relaciona-se com a velocidade da luz  $c$  e com o comprimento de onda  $\lambda_{abs}$  subtraído da radiação eletromagnética por  $\nu_{rad} = c/\lambda_{abs}$ , a condição de frequência fornece

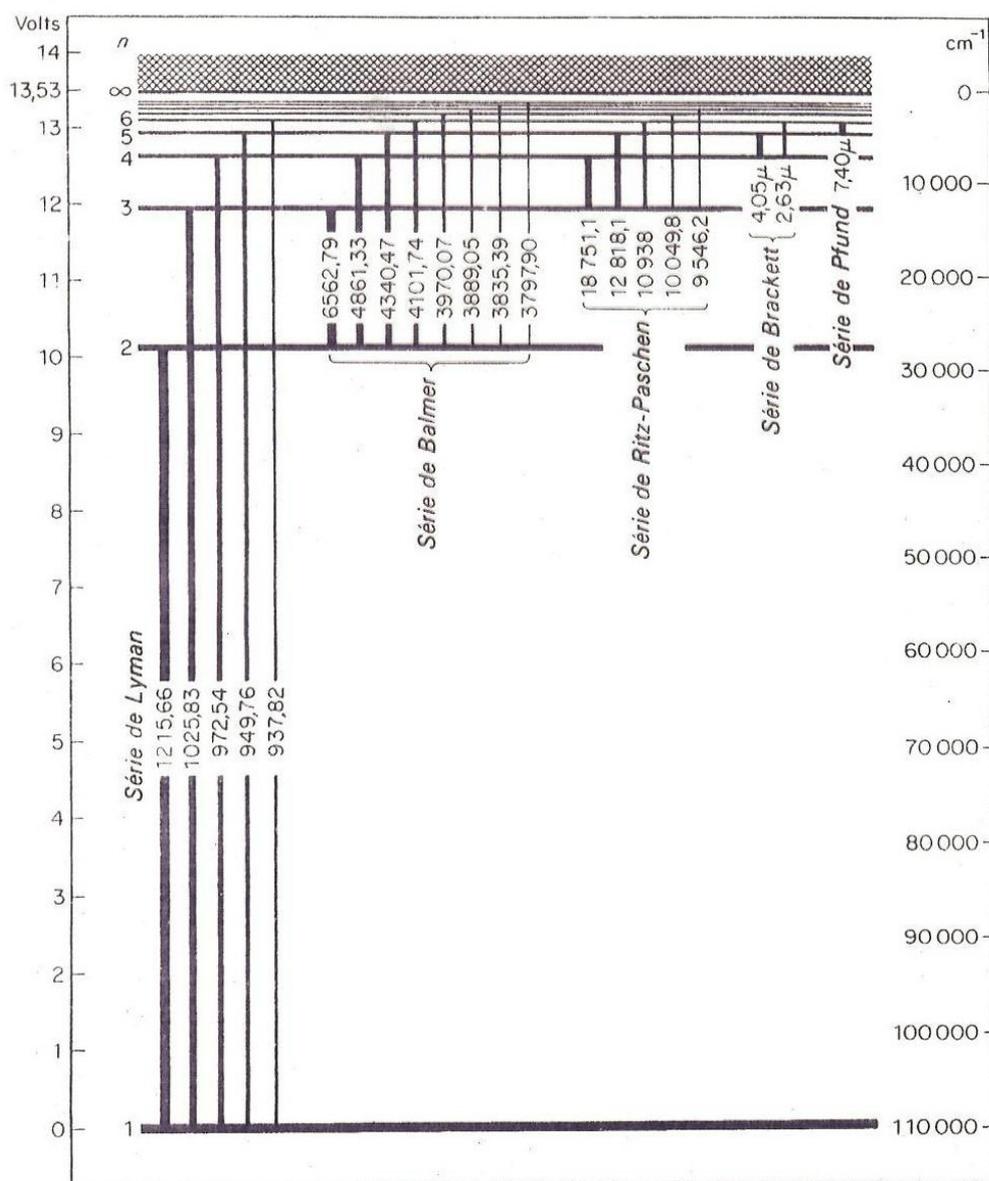
$$\frac{1}{\lambda_{abs}} = R \left( \frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) \quad (\text{A11})$$

onde  $R = E_0/hc = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  é a **constante de Rydberg**. Assim, um elétron só poderá absorver um fóton e saltar para uma órbita mais externa se o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente for precisamente àquele dado pela equação (A11), que é conhecida como **fórmula de Rydberg**. O comprimento de onda absorvido em si será subtraído da radiação e, conforme descrito na seção 1.2, em seu lugar aparecem linhas escuras no espectro – as linhas espectrais.

Os comprimentos de onda calculados pela fórmula de Rydberg apresentam excelente concordância com os valores experimentais para o hidrogênio. Na figura 4 são apresentados os comprimentos de onda absorvidos – ou seja, as posições das linhas espectrais – para diversas transições do átomo de hidrogênio. Cada conjunto de linhas correspondendo às transições cuja órbita eletrônica inicial é caracterizada por um dado número quântico  $n_a$  recebe um nome especial; são as chamadas **séries espectrais**. As séries espectrais iniciando em  $n_a = 1, 2, 3, 4$  e  $5$  são chamadas, respectivamente de série de Lyman, série de Balmer, série de Ritz-Paschen, série de Brackett e série de Pfund. Nem todas as linhas espectrais aparecem na região visível do espectro. Por exemplo, as linhas da série de Lyman envolvem absorção de fóton de altíssima

energia, correspondendo a linhas na região do ultravioleta. Da mesma maneira, algumas transições envolvem fóton de baixa energia e aparecem na região do infravermelho do espectro. Essas linhas, obviamente, só podem ser detectadas por instrumentos especiais.

Figura 4 – Diagrama de energia do átomo de hidrogênio, mostrando as linhas espectrais das séries de Lyman, de Balmer, de Ritz-Paschen, de Brackett e de Pfund.



Fonte: adaptado de HERZBERG [2], 1944, p. 24.

#### A-4 A Velocidade Orbital do Elétron e a Constante de Estrutura Fina

Qual é a velocidade do elétron em seu movimento ao redor do núcleo, segundo o modelo de Bohr? A resposta é encontrada substituindo a expressão encontrada para  $r$  – equação (A5) – na expressão obtida diretamente da quantização de Bohr do momento angular – equação (A3) – repetidas abaixo para facilitar o raciocínio:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (\text{A3})$$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \frac{n^2}{Z} \quad (\text{A5})$$

Substituindo (A5) em (A3), encontra-se:

$$v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{Z}{n} \quad (\text{A12})$$

É conveniente expressar o resultado (A12) em termos da razão  $v/c$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo – 299.792.458 m/s, exatamente. Essa razão nos fornece um indicativo sobre a possibilidade de efeitos relativísticos serem relevantes na dinâmica orbital do elétron. Assim,

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{Z}{n} \quad (\text{A12}')$$

Definimos agora a chamada **constante de estrutura fina**<sup>20</sup>,  $\alpha$ , como

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \quad (\text{A13})$$

A fórmula (A12') fica, dessa forma, bem simples:

$$\frac{v}{c} = \alpha \frac{Z}{n} \quad (\text{A12}'')$$

O valor numérico da constante de estrutura fina depende da carga do elétron, mas não da sua massa. É um **adimensional** – independente do sistema de unidades utilizado, portanto – e pode ser calculado utilizando os valores das constantes fundamentais  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\hbar$  e  $c$ , fornecidos nesse texto. Resulta que o valor de  $\alpha$  é  $7,2974 \cdot 10^{-3} \approx 1/137,04$ .

<sup>20</sup> Observe que, como em unidades CGS  $4\pi\epsilon_0 = 1$ , nesse sistema de unidades temos que  $\alpha = e^2/\hbar c$ .

Da equação (A12''), podemos facilmente estabelecer o significado de  $\alpha$ : é a razão  $v/c$  do elétron na órbita mais próxima do núcleo ( $n = 1$ ) de um átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ). Como o valor de  $\alpha$  é muito pequeno, infere-se que para átomos leves (com  $Z$  pequenos),  $v/c \ll 1$  para todas as órbitas, o que significa que, nesses casos, efeitos relativísticos devem ser pouco importantes. Porém, com o aumento de  $Z$  aumenta a intensidade da força de atração do elétron pelo núcleo, o que faz crescer a aceleração centrípeta e, desta forma, aumenta a velocidade orbital do elétron. Assim, à medida que consideramos núcleos com números atômicos maiores e maiores, efeitos relativísticos presumivelmente terão importância crescente. Não é nosso objetivo discutir tais efeitos neste parágrafo; no entanto vale chamar atenção para o fato de que, segundo a equação (A12''), se  $Z > 137$  a órbita mais próxima do núcleo ( $n = 1$ ) simplesmente não pode mais existir, pois nela teríamos  $v/c > 1$ , contrariando uma exigência básica da teoria da relatividade restrita, qual seja, que nenhum corpo ou partícula pode se deslocar com velocidade superior à da luz. Assim, para  $Z > 137$ , deixa de ser possível a primeira órbita, assim como deixa de ser possível a segunda órbita para  $Z > 548$ , e assim por diante.

Claro que a análise acima é bastante rudimentar, pois o modelo de Bohr não é relativístico. Ainda assim, a constante de estrutura fina desempenha um papel tão importante nos tratamentos relativísticos dos sistemas atômicos – em especial aqueles derivados da equação de Dirac – que vale guardar esses breves comentários como forma de interpretar, por exemplo, resultados de teorias mais avançadas para o espectro de energia do átomo de hidrogênio, como vimos nos capítulos 2 e 3 deste trabalho. Vale mencionar também que a energia não relativística do elétron, dada pela fórmula (A9), pode ser escrita em termos de  $\alpha$  e da energia de repouso do elétron,  $mc^2$ , como:

$$E = -mc^2 \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} \quad (\text{A9''})$$

Além disso, pode-se mostrar também que o raio de Bohr  $a_0$  – equação (A6) – e a constante de Rydberg  $R$ , ambos parâmetros definidos na seção A-2, podem ser expressos em termos da constante de estrutura fina e do **comprimento de onda de Compton** do elétron,  $\lambda_e$ , definido como

$$\lambda_e = \frac{h}{mc} \approx 2,426 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad (\text{A13})$$

Os resultados são os seguintes:

$$\begin{cases} a_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda_e}{\alpha} \\ R = \frac{\alpha^2}{2\lambda_e} \end{cases} \quad (\text{A14})$$

Substituindo a definição (A13) na primeira equação em (A14), encontra-se facilmente que

$$\hbar c = mc^2 \alpha a_0, \quad (\text{A15})$$

que é muito útil no tratamento perturbativo apresentado no capítulo 3. Por exemplo, utilizando (A15) mostramos rapidamente que o potencial da interação elétron-núcleo pode ser expresso como

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \underbrace{\hbar c}_{\alpha}} \frac{Z\hbar c}{r} = -mc^2 \frac{Z\alpha^2 a_0}{r}. \quad (\text{A16})$$

## A-5 As Deficiências do Modelo de Bohr

A teoria desenvolvida por Bohr foi bastante satisfatória na explicação do espectro de linhas do átomo de hidrogênio e de íons contendo apenas um elétron. No entanto, embora esse modelo possa ser estendido com relativa facilidade à predição dos espectros dos metais alcalinos, ele falha para os demais elementos da tabela periódica. Listamos abaixo algumas outras das principais falhas e deficiências do modelo de Bohr.

- No que diz respeito ao problema da estabilidade do átomo, observa-se que a existência de órbitas estáveis é um pressuposto da teoria e não uma consequência dela. Seria desejável que essa estabilidade, bem como a regra de quantização de momento angular adotada por Bohr, pudessem ser explicadas de alguma forma, e não simplesmente tomadas como garantidas por princípio. Além disso, a própria existência de órbitas eletrônicas circulares deve ser questionada, uma vez que estas jamais puderam ser observadas – e, até onde se sabe, jamais poderão, pois essa ideia conflita com o princípio da incerteza de Heisenberg. Assim, as próprias premissas da teoria de Bohr só se justificam pelo sucesso das predições do modelo, e não por princípios mais fundamentais.

- A estrutura fina do espectro de linhas, conforme descrito na seção 1.3, não pode ser explicada pelo modelo de Bohr, sequer no caso do hidrogênio.
- O modelo de Bohr não fornece nenhum meio de determinar teoricamente a intensidade das linhas espectrais e o tempo de vida de estados excitados.
- O modelo não explica os números máximos de elétrons que podem ocupar os níveis ou camadas de energia dos átomos (2 na camada K, 8 na camada L, 18 na camada M, e assim por diante), bem como as configurações eletrônicas de diversos átomos, como por exemplo o potássio e o cálcio. Essa deficiência decorre do fato de o modelo não incorporar nem a estrutura de subníveis de energia na descrição da eletrosfera, nem o princípio de exclusão de Pauli.

Todos esses problemas foram parcialmente ou completamente solucionados pela mecânica quântica, teoria que surgiu nos anos 1925-1926 com os trabalhos pioneiros de Heisenberg, de Broglie e Schrödinger, e logo depois aperfeiçoada e explorada por eles e por demais grandes nomes, como Pauli, Born e Dirac, entre muitos outros.

---

## APÊNDICE B – SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE SCHRÖDINGER E DE KLEIN-GORDON PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Neste apêndice resolveremos as equações de Schrödinger e de Klein-Gordon independentes do tempo para o átomo de hidrogênio. Iniciaremos comparando as duas equações de onda, escrevendo a equação de Klein-Gordon da forma mais semelhante possível à equação de Schrödinger. As equações serão então resolvidas em detalhes pelo método de separação de variáveis. Em especial, serão obtidas aqui as relações matemáticas utilizadas no capítulo 2 para a determinação dos espectros de energia de Schrödinger e de Klein-Gordon, e fundamentais para predição da estrutura fina decorrente da equação de Klein-Gordon.

Retomando os desenvolvimentos da seção 2.3, a equação diferencial cujas soluções nos interessam é

$$\nabla^2 \psi + \frac{\lambda}{r} \psi + \frac{Z^2 \alpha^2}{r^2} \psi - \mu^2 \psi = 0. \quad (2.44)$$

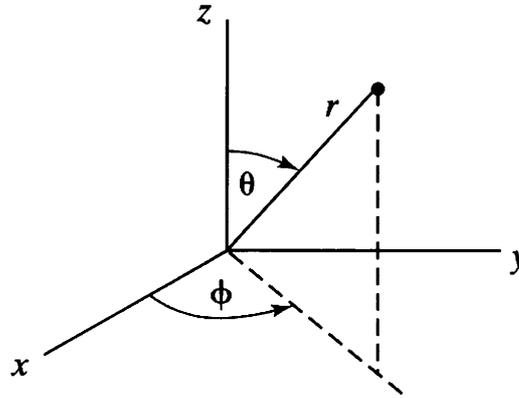
Os parâmetros  $\alpha$ ,  $\lambda$  e  $\mu$  para os casos não relativístico e relativístico foram dados na tabela 1.

### B-1 Separação de Variáveis

Dada a simetria esférica do problema do átomo de hidrogênio, torna-se conveniente (ou até mesmo necessário) expressar o operador laplaciano em (2.44) em coordenadas polares esféricas  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$ , as quais são definidas de acordo com a figura 5.  $r$  é a distância à origem,  $\theta$  é o ângulo entre o vetor posição  $\mathbf{r}$  e o eixo  $z$  e  $\phi$  é o ângulo entre a projeção do vetor  $\mathbf{r}$  no plano  $xy$  e o eixo  $x$ . As relações entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas esféricas são dadas por [21]

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Figura 5 – Esquema mostrando a localização de um ponto no espaço em um sistema de coordenadas polares esféricas.



Fonte: LEVINE, 1999 [21], p. 106.

O operador laplaciano nesse sistema de coordenadas é dado por

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}. \quad (\text{B1})$$

Substituindo (B1) em (2.44) e multiplicando por  $r^2$ , obtém-se

$$r \frac{\partial^2 (r\psi)}{\partial r^2} + \lambda r \psi + Z^2 \alpha^2 \psi - \mu^2 r^2 \psi + \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] = 0. \quad (\text{B2})$$

A equação (B2) admite solução por separação de variáveis. Assim, tomamos

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi), \quad (\text{B3})$$

onde a função  $R(r)$  é chamada de **fator radial** e  $Y(\theta, \phi)$  é o **fator angular** da função de onda.

Substituindo (B3) na (B2) e dividindo o resultado por  $R(r)Y(\theta, \phi)$ , encontramos que

$$\frac{r}{R} \frac{d^2 (rR)}{dr^2} + \lambda r + Z^2 \alpha^2 - \mu^2 r^2 + \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = 0 \quad (\text{B4})$$

A equação (B4) só faz sentido, ou seja, só é satisfeita para qualquer conjunto de coordenadas arbitrariamente escolhidas, se a parte dependente da coordenada radial  $r$  e a parte dependente de ângulos forem ambas constantes, por exemplo a primeira igual a  $\beta$  e a segunda igual a  $-\beta$ . Com essa escolha, a equação (B4) se separa em duas, quais sejam:

$$\begin{cases} \frac{r}{R} \frac{d^2(rR)}{dr^2} + \lambda r + Z^2 \alpha^2 - \mu^2 r^2 = \beta \\ \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = -\beta \end{cases} \quad (\text{B5})$$

Multiplicando a primeira equação em (B5) por  $R$  e a segunda por  $Y$  e reorganizando um pouco os termos, elas se rescrevem como

$$\begin{cases} \frac{d^2(rR)}{dr^2} + \left[ -\mu^2 + \frac{\lambda}{r} - \frac{\beta - Z^2 \alpha^2}{r^2} \right] rR = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \beta Y = 0 \end{cases} \quad (\text{B6})$$

## B-2 Resolução da Equação para o Fator Angular

A equação diferencial para o fator angular da função de onda – segunda equação em (B6) – pode ser rescrita como

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \beta \sin^2 \theta Y = -\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2}, \quad (\text{B7})$$

que, por sua vez, também admite solução por separação de variáveis. Por conveniência nos desenvolvimentos seguintes, tomamos a constante de separação de variáveis como sendo  $m^2$ . Observamos que aqui o parâmetro  $m$  **não** é a massa da partícula. O contexto deverá deixar claro quando  $m$  representa a massa e quando é a constante de separação mencionada. Tomamos

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (\text{B8})$$

Substituindo (B8) em (B7), dividindo o resultado por  $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  e empregando separação de variáveis, encontramos que

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = m^2, \quad (\text{B9})$$

que equivale ao seguinte par de equações ordinárias:

$$\begin{cases} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [\beta \sin^2 \theta - m^2] \Theta = 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \end{cases} \quad (\text{B10})$$

### B-2-1 As Soluções para $\Phi$

A equação diferencial para  $\Phi$  em (B10) deve ser resolvida considerando duas possibilidades para  $m$ :  $m = 0$  e  $m \neq 0$ . Para  $m = 0$ , ficamos com

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0,$$

cujas soluções são funções lineares em  $\phi$ :

$$\Phi = A + B\phi. \quad (\text{B11})$$

As constantes de integração  $A$  e  $B$  são determinadas pela condição de normalização – equações (2.19) e (2.31) – e pela condição de periodicidade de  $\Phi$ , respectivamente. A periodicidade de  $\Phi$  se traduz na relação  $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$ , que quando introduzida em (B11) leva a  $B = 0$ . O seja, para o caso  $m = 0$ , a solução para  $\Phi$  é

$$\Phi_0 = A. \quad (\text{B12})$$

A normalização para  $\Phi$  nos casos não relativístico e relativístico pode ser indiscriminadamente tomada como sendo<sup>21</sup>

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = 1, \quad (\text{B13})$$

pois o potencial – que interfere na densidade probabilística no caso relativístico – só depende da coordenada radial. Assumindo sem perda de generalidade que  $A$  seja uma constante real positiva, a normalização de  $\Phi_0$  fica

$$\int_0^{2\pi} A^2 d\phi = A^2 2\pi = 1,$$

---

<sup>21</sup> Aqui utilizamos que o elemento de volume em coordenadas esféricas é  $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$  e que  $0 \leq \phi \leq 2\pi$  [21].

que resulta em  $A = 1/\sqrt{2\pi}$ . Somos assim levados ao resultado final

$$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (\text{B14})$$

Para o caso  $m \neq 0$ , a equação para  $\Phi$  em (B10) permanece sendo

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0. \quad (\text{B15})$$

Sendo essa uma equação diferencial ordinária homogênea a coeficientes constantes, admite soluções da forma  $\Phi = \exp(\kappa\phi)$ . Substituindo essa proposta de solução geral na equação (B15), encontramos que

$$\Phi_m = A \exp(\pm im\phi). \quad (\text{B16})$$

Conforme esperado para uma equação de segunda ordem, para cada valor de  $m$ , há duas soluções linearmente independentes. Impondo que a condição de periodicidade  $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$  nas soluções (B16), temos

$$\exp(\pm im\phi \pm im2\pi) = \exp(\pm im\phi)$$

que implica que

$$\exp(\pm im2\pi) = \cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = 1. \quad (\text{B17})$$

Conforme se pode verificar, a expressão (B17) só será verdadeira para a seguinte sequência de valores para  $m$ :

$$m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (\text{B18})$$

Com estes valores (positivos e negativos) para  $m$ , podemos rescrever as soluções  $\Phi_m$  sem a duplicidade de sinais no expoente:

$$\Phi_m = A \exp(im\phi); \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (\text{B19})$$

Assumindo que  $A$  seja aqui também uma constante real positiva, a condição de normalização (B13) leva novamente a  $A = 1/\sqrt{2\pi}$  e ao seguinte conjunto de soluções normalizadas:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi); \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (\text{B20})$$

Comparando a solução para  $m = 0$  (equação (B14)) com as soluções para  $m \neq 0$  (equação (B20)), constatamos prontamente que é possível agrupá-las em uma única fórmula, ou seja,

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi); \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (\text{B21})$$

Na terminologia da física atômica, a constante de separação de variáveis  $m$  é chamada de **número quântico terciário** ou, por questões espectroscópicas na presença de campos magnéticos externos, de número **quântico magnético** [22].

Cabe agora uma discussão do significado das soluções obtidas para  $\Phi_m$  – equação (B21). Dos tratamentos elementares das rotações em mecânica quântica [5,8,9], sabemos que  $\Phi_m$  são as autofunções da componente  $z$  do momento angular,  $\hat{L}_z = i\hbar \partial/\partial\phi$ , com autovalores  $L_z = m\hbar$ . Com efeito,

$$\hat{L}_z \Phi_m = i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) = m\hbar \Phi_m. \quad (\text{B22})$$

Como para dado  $|m| \neq 0$  as probabilidades de  $L_z > 0$  e  $L_z < 0$  são ambas iguais a  $1/2$ , as soluções físicas são [23]:

$$\begin{cases} \Phi_{|m|}^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{+|m|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(|m|\phi) \\ \Phi_{|m|}^{(-)} = \frac{1}{i\sqrt{2}} \Phi_{+|m|} - \frac{1}{i\sqrt{2}} \Phi_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(|m|\phi) \end{cases}. \quad (\text{B23})$$

Os fatores  $i$  na segunda função em (B23) foram incluídos apenas por uma questão de conveniência. Foram utilizadas na passagem das primeiras igualdades para as segundas igualdades em (B23), as soluções  $\Phi_m$  obtidas e as relações de Euler. As probabilidades dos estados com momento angular “para cima”,  $\Phi_{+|m|}$ , e “para baixo”, ambas iguais a  $1/2$ ,  $\Phi_{-|m|}$ , são os módulos quadrados dos coeficientes nas combinações lineares em (B23).

Ainda, é importante verificar que as funções  $\Phi_m$  formam um conjunto ortogonal.

Tomando o produto interno entre  $\Phi_{m'}$  e  $\Phi_m$ , com  $m' \neq m$ ,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{m'} | \Phi_m \rangle &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-im'\phi) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\phi] d\phi = \\ &= \frac{1}{2\pi i(m-m')} \left\{ \exp[i(m-m')2\pi] - 1 \right\} = \frac{1}{2\pi i(m-m')} \left\{ \underbrace{\cos[(m-m')2\pi]}_{=1} + \underbrace{\sin[(m-m')2\pi]}_{=0} - 1 \right\} = 0 \end{aligned}$$

### B-2-2 As Soluções para $\Theta$

Nesta subseção discutiremos as soluções da equação diferencial para a função  $\Theta$  (primeira das equações em (B10)):

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [\beta \sin^2 \theta - m^2] \Theta = 0$$

É conveniente (mesmo que não seja intuitivo) definir uma nova variável,  $x$ , como  $x = \cos \theta$ . Como  $0 \leq \theta \leq \pi$ , temos que  $-1 \leq x \leq 1$ . Devemos considerar as seguintes identificações a serem introduzidas na equação diferencial:

$$\begin{cases} \Theta(\theta) = P(x) \\ \sin \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = \sqrt{1 - x^2} \\ \frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx} = -\sqrt{1 - x^2} \frac{d}{dx} \end{cases} \quad (\text{B24})$$

Substituindo as relações em (B24) na equação para  $\Theta$ , obtém-se após divisão por  $1 - x^2$ ,

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 - x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left[ \beta - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] P = 0. \quad (\text{B25})$$

A equação (B25) é conhecida como **equação de Legendre associada**. Essa equação diferencial é tão comum e tão importante, aparecendo em contextos tão diversos – como gravitação, eletrostática e mecânica quântica – que não é exagero nem preciosismo procurar uma compreensão a mais profunda possível das propriedades das suas soluções. Entretanto, é uma equação bem mais complicada que a equação para  $\Phi$ , exigindo desenvolvimentos matemáticos proporcionalmente mais laboriosos do que aqueles empregados na resolução e discussão das soluções daquela equação. Dessa forma, nos limitaremos aqui apenas aos desenvolvimentos mais fundamentais para a compreensão da natureza das soluções.

#### a) Soluções com $m = 0$ : os polinômios de Legendre

Assim como a equação para  $\Phi$ , a equação para  $\Theta$  deve ser resolvida separadamente para as duas possibilidades de  $m$  ( $m = 0$  e  $m \neq 0$ ). Para  $m = 0$ , a (B25) se torna a **equação de Legendre** [23,24,25,26]:

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \beta P = 0. \quad (\text{B26})$$

Realizando as derivações em (B26) e reorganizando os termos, obtém-se

$$\frac{d^2 P}{dx^2} - \left( x^2 \frac{d^2 P}{dx^2} + 2x \frac{dP}{dx} - \beta P \right) = 0 \quad (\text{B26}')$$

Para o leitor familiarizado com os métodos de resolução de equações diferenciais, fica mais ou menos claro pela forma da equação de Legendre dada em (B26'), que essa admite solução por série de potências. Propondo soluções do tipo

$$P(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k, \quad (\text{B27})$$

temos que as derivadas de primeira e de segunda ordem de  $P$  devem ser dadas por

$$\begin{cases} \frac{dP(x)}{dx} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^{k-1} \\ \frac{d^2 P(x)}{dx^2} = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) x^{k-2} \end{cases}. \quad (\text{B28})$$

Substituindo (B27) e (B28) na equação (B26') e realizando as multiplicações indicadas, encontramos a seguinte expressão:

$$\sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) x^{k-2} - \left( \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) x^k + \sum_{k=1}^{\infty} 2a_k k x^k - \sum_{k=0}^{\infty} \beta a_k x^k \right) = 0. \quad (\text{B29})$$

Agora, realizamos algumas modificações na forma de expressar os somatórios em (B29). No primeiro somatório à esquerda (envolvendo as potências  $x^{k-2}$ ) fazemos a transposição  $k \rightarrow k+2$ . Poderemos com isso colocar  $x$  em evidência nos quatro somatórios em (B29). Além disso, iremos trocar o limite inferior da soma dos dois primeiros termos entre parênteses por  $k=0$ , o que claramente não afeta somatório. Com essas modificações, ficamos com

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+2)(k+1) x^k - \left( \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) x^k + \sum_{k=0}^{\infty} 2a_k k x^k - \sum_{k=0}^{\infty} \beta a_k x^k \right) = 0, \quad (\text{B29}')$$

que pode ser reescrita como

$$\sum_{k=0}^{\infty} [a_{k+2} (k+2)(k+1) - a_k (k^2 + k - \beta)] x^k = 0. \quad (\text{B30})$$

A homogeneidade da equação (B30) implica que cada termo entre colchetes no somatório se anule, o que nos fornece a seguinte **fórmula de recorrência** para os coeficientes  $a_k$

$$a_{k+2} = a_k \frac{k(k+1) - \beta}{(k+2)(k+1)}. \quad (\text{B31})$$

A solução geral da equação de Legendre pode então ser escrita como a soma de uma série de potências pares de  $x$  e uma série de potências ímpares de  $x$ , ambas satisfazendo a fórmula de recorrência (B31). Todos os coeficientes  $a_k$  das séries de potências pares e ímpares dependem, respectivamente, das escolhas dos valores de  $a_0$  e  $a_1$ , tendo esses valores como fatores comuns.

Para representarem funções de amplitude de probabilidade, as soluções encontradas para  $P(x)$  devem convergir para todo  $x$  no intervalo  $-1 \leq x \leq 1$  (que corresponde a  $0 \leq \theta \leq \pi$ ). Para testar a convergência das soluções, aplicamos o teste da razão:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+2} x^{k+2}}{a_k x^k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{k(k+1) - \beta}{(k+2)(k+1)} x^2 = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{k}{k+2} x^2 = x^2. \quad (\text{B32})$$

O teste mostra que as séries convergem para  $|x| < 1$ , mas isso não pode ser afirmado para os casos  $|x| = 1$ . Para garantir a convergência para todo  $x$  no intervalo  $-1 \leq x \leq 1$ , as soluções encontradas não podem ser séries infinitas, mas sim, polinômios (séries finitas) de grau  $l$ , o que implica que os coeficientes  $a_k$  devem ser todos nulos para  $k > l$ . Com efeito, se o último coeficiente não nulo for  $a_l$  (para o polinômio de grau  $l$ ), o coeficiente  $a_{l+2}$  será  $a_{l+2} = 0$  (e igualmente serão nulos  $a_{l+4}$ ,  $a_{l+6}$ , ...). Impondo essa condição na fórmula de recorrência (B31),

$$a_{l+2} = a_l \frac{l(l+1) - \beta}{(l+2)(l+1)} = 0, \quad (\text{B33})$$

mostramos que as soluções físicas para a equação de Legendre são aquelas para as quais a constante de separação de variáveis  $\beta$  é dada por

$$\beta = l(l+1), \quad \text{com } l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B34})$$

A fórmula (B34) garante a convergência para a série par **ou** para a série ímpar, mas não para ambas simultaneamente. Assim, se  $l$  for par devemos fazer  $a_1 = 0$ , e se  $l$  for ímpar, então  $a_0 = 0$ .

As funções polinomiais de grau  $l$  encontradas, quando normalizadas de tal forma que  $P(1) = 1$ , são chamadas de **polinômios de Legendre**,  $P_l(x)$ . É um exercício algébrico relativamente simples encontrar estes polinômios aplicando a fórmula de recorrência (B31) e impondo a condição de normalização  $P_l(1) = 1$ , ao menos se o grau do polinômio for baixo. Para polinômios

de grau alto, outros procedimentos são mais interessantes. Pode-se mostrar, por exemplo, que qualquer polinômio de Legendre pode ser obtido empregando a seguinte **fórmula de Rodrigues**:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{B35})$$

Alguns polinômios de Legendre são apresentados a seguir:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (\text{B36})$$

Retornando às coordenadas polares, as soluções da equação para  $\Theta$  serão de agora em diante denotadas por  $\Theta_l(\theta) = N_l P_l(\cos \theta)$ , onde  $N_l$  é um fator de normalização apropriado, a ser discutido mais adiante. Algumas destas funções são apresentadas abaixo:

$$\begin{aligned} \Theta_0(\theta) &\propto P_0(\cos \theta) = 1 \\ \Theta_1(\theta) &\propto P_1(\cos \theta) = \cos \theta \\ \Theta_2(\theta) &\propto P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (\text{B36}')$$

As funções em (B36') – que no contexto da física atômica são os fatores angulares dos chamados **orbitais atômicos**<sup>22</sup>  $s$ ,  $p_z$  e  $d_{z^2}$  – assim como outras soluções das equações de Legendre e de Legendre associada, podem ser representadas em gráficos empregando coordenadas polares, nos quais a distância em relação a origem corresponde ao valor absoluto da função no ponto. Esses gráficos são apresentados na figura 6.

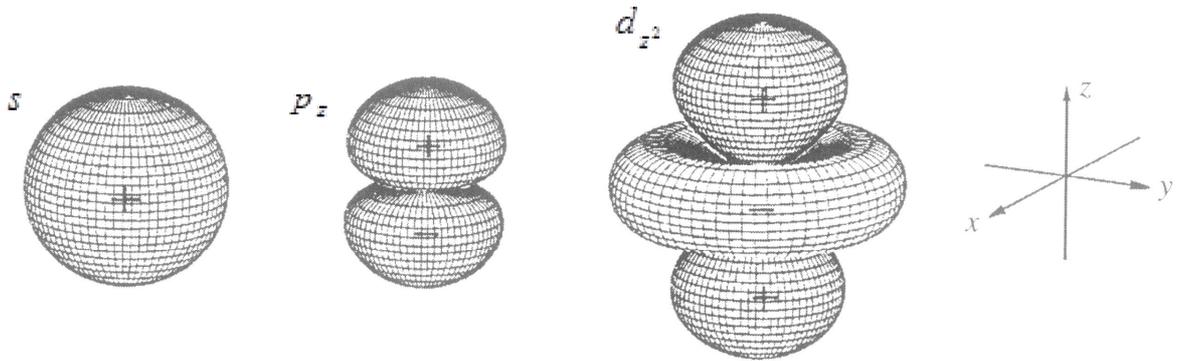
A ortogonalidade e a normalização das funções  $\Theta_l(\theta)$  serão discutidas um pouco mais adiante, logo após resolvermos a equação associada de Legendre (equação (B25) com  $m \neq 0$ ).

---

<sup>22</sup> Quando multiplicadas pelo fator  $1/\sqrt{2\pi}$  decorrente da normalização da função  $\Phi_0$ .

Figura 6 – Orbitais atômicas  $s$ ,  $p_z$ , e  $d_{z^2}$ , respectivamente proporcionais às funções angulares

$$\Theta_0, \Theta_1 \text{ e } \Theta_2.$$



Fonte: adaptado de WAI-KEE LI [22], 2008, p. 38.

#### b) Soluções com $m \neq 0$ : as funções associadas de Legendre

Devemos agora resolver a equação (B25) (escrita novamente abaixo para facilitar a leitura dos desenvolvimentos) para o caso em que  $m \neq 0$ :

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left[ \beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P = 0. \quad (\text{B25})$$

ou

$$(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[ \beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P = 0. \quad (\text{B25}')$$

Essa equação pode ser reorganizada de forma a torná-la semelhante à (B26'), conforme segue:

$$\frac{d^2 P}{dx^2} - \left( x^2 \frac{d^2 P}{dx^2} + 2x \frac{dP}{dx} - \beta P \right) - \frac{m^2}{1-x^2} P = 0. \quad (\text{B37})$$

Devido ao termo singular em  $|x| = 1$  (último termo à esquerda da igualdade), uma série de potências como a (B37) não resolve essa equação. Ainda, precisamos analisar com cuidado o comportamento da equação – e, portanto, das suas soluções – nas vizinhanças de  $x = 1$  e  $x = -1$ .

Multiplicando a (B37) por  $(1-x^2)^2 = (1-x)^2(1+x)^2$  e reorganizando os termos, deixamo-la na forma a seguir, que facilita essa análise particularmente:

$$(1-x)^2(1+x)^2 \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x(1-x)(1+x) \frac{dP}{dx} + [\beta(1-x)(1+x) - m^2]P = 0. \quad (\text{B38})$$

Agora, definindo os coeficientes que multiplicam as derivadas de segunda ordem, primeira ordem e ordem zero na equação (B38) como

$$\begin{cases} A_2(x) = (1-x)^2(1+x)^2 \\ A_1(x) = -2x(1-x)(1+x) \\ A_0(x) = \beta(1-x)(1+x) - m^2 \end{cases}$$

essa equação fica

$$A_2(x) \frac{d^2 P}{dx^2} + A_1(x) \frac{dP}{dx} + A_0(x)P = 0. \quad (\text{B39})$$

Para analisar o limite  $x \rightarrow 1$ , podemos fazer  $x = 1 - \varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é uma quantidade infinitesimal. Em termos dessa quantidade, fazendo  $P(x) = f(\varepsilon)$ , temos:

$$\begin{cases} \frac{dP}{dx} = \frac{d\varepsilon}{dx} \frac{df}{d\varepsilon} = -\frac{df}{dx} \\ \frac{d^2 P}{dx^2} = \frac{d}{dx} \frac{dP}{dx} = \frac{d\varepsilon}{dx} \frac{d}{d\varepsilon} \left( -\frac{df}{dx} \right) = \frac{d^2 f}{dx^2} \end{cases} \quad (\text{B40})$$

e, retendo apenas os termos dominantes nos coeficientes  $A_2$ ,  $A_1$  e  $A_0$ ,

$$\begin{cases} A_2 = 4\varepsilon^2 \\ A_1 = -4\varepsilon \\ A_0 = -m^2 \end{cases} \quad (\text{B41})$$

Substituindo (B40) e (B41) na equação (B39), obtém-se

$$\varepsilon^2 \frac{d^2 f}{d\varepsilon^2} + \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} - \frac{m^2}{4} f = 0. \quad (\text{B42})$$

A equação (B42) é conhecida como **equação de Cauchy**. Suas soluções são funções potência do tipo  $f(\varepsilon) = \varepsilon^s$ , onde o expoente  $s$  é determinado pela substituição dessa solução geral na equação diferencial. Levando essa proposta de solução à equação (B42), encontramos

$$\left[ s(s-1) + s - \frac{m^2}{4} \right] \varepsilon^s = \left( s^2 - \frac{m^2}{4} \right) \varepsilon^s = 0.$$

Essa equação deve ser verdadeira para qualquer valor de  $\varepsilon$  escolhido (desde que muito pequeno), o que implica que

$$s = \pm \frac{|m|}{2}. \quad (\text{B43})$$

Com isso, a solução geral de (B42) é

$$f(\varepsilon) = A\varepsilon^{|m|/2} + B\varepsilon^{-|m|/2}, \quad (\text{B44})$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes a serem determinadas. A solução geral (B44) diverge para  $\varepsilon \rightarrow 0$  (que equivale a  $x \rightarrow 1$ ), o que implica que  $B = 0$  e que a solução física do problema seja apenas o primeiro termo na soma em (B44). A constante  $A$  é determinada por normalização e será omitida por ora. Assim, obtemos que, no limite  $x \rightarrow 1$ ,  $f(\varepsilon) = \varepsilon^{|m|/2}$  e

$$P(x) = (1-x)^{|m|/2}. \quad (\text{B45})$$

A análise da equação (B39) para  $x \rightarrow -1$  pode ser realizada fazendo  $x = -1 + \varepsilon$ , com  $P(x) = g(\varepsilon)$ . A equação diferencial obtida nesse limite é também a equação de Cauchy, e a solução fisicamente aceitável para o problema (B39) nesse limite é

$$P(x) = (1+x)^{|m|/2}. \quad (\text{B46})$$

A próxima etapa na resolução da equação de Legendre associada é encontrar a sua solução para qualquer valor de  $x$ , e não apenas para os extremos do intervalo (onde há uma singularidade na equação). Vamos procurar uma solução geral da forma

$$P(x) = (1-x)^{|m|/2} (1+x)^{|m|/2} G(x), \quad (\text{B47})$$

onde  $G(x)$  é uma série de potências em  $x$

$$G(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k. \quad (\text{B48})$$

Podemos testar a consistência dessa proposta de solução da seguinte maneira. Por exemplo, para  $x \rightarrow 1$ , fazemos novamente  $x = 1 - \varepsilon$ , obtendo

$$P(x) = \varepsilon^{|m|/2} (2-\varepsilon)^{|m|/2} \sum_{k=0}^{\infty} a_k (1-\varepsilon)^k = \varepsilon^{|m|/2} (2-\varepsilon)^{|m|/2} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \sum_{n=0}^k \frac{k!}{n!(k-n)!} 1^n (-\varepsilon)^{k-n}. \quad (\text{B49})$$

Na passagem da primeira para a segunda igualdade em (B49), utilizamos a expansão binomial para  $(1-\varepsilon)^k$ . No limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , retendo apenas os termos dominantes em (B49), encontramos que

$$P(x) \approx \varepsilon^{|m|/2} 2^{|m|/2} \sum_{k=0}^{\infty} a_k 1^k \propto \varepsilon^{|m|/2} = (1-x)^{|m|/2},$$

um resultado que combina perfeitamente com o comportamento esperado de  $P(x)$  para  $x \rightarrow 1$ . Uma análise semelhante pode ser realizada para testar a consistência da proposta (B47) no limite  $x \rightarrow -1$ .

Precisamos agora encontrar e resolver a equação diferencial para  $G(x)$ . Para tal, rescrevemos a proposta de solução para  $P(x)$  como

$$P(x) = (1-x^2)^{m/2} G(x), \quad (\text{B50})$$

que claramente equivale à (B47), e substituímos essa proposta na equação de Legendre associada na forma (B25'). As derivadas de primeira e de segunda ordem de  $P(x)$  dadas por (B50) são

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP}{dx} = (1-x^2)^{m/2} \left[ \frac{dG}{dx} - |m| x (1-x^2)^{-1} G \right] \\ \frac{d^2P}{dx^2} = (1-x^2)^{m/2} \left\{ \frac{d^2G}{dx^2} - 2|m| x (1-x^2)^{-1} \frac{dG}{dx} + \right. \\ \left. + \left[ |m| (|m|-2) x^2 (1-x^2)^{-2} - |m| (1-x^2)^{-1} \right] G \right\} \end{array} \right. \quad (\text{B51})$$

Substituindo a função (B50) e as derivadas (B51) na equação diferencial (B25'), encontra-se – após um trabalho fácil, porém tedioso – a equação procurada:

$$(1-x^2) \frac{d^2G}{dx^2} - (2|m|+2)x \frac{dG}{dx} + [\beta - |m| (|m|+1)]G = 0. \quad (\text{B52})$$

Podemos rescrever essa equação – numa forma que deixa mais evidente que ela admite solução por série de potências e que também facilita a aplicação desse método – como

$$\frac{d^2G}{dx^2} - \left\{ x^2 \frac{d^2G}{dx^2} + (2|m|+2)x \frac{dG}{dx} - [\beta - |m| (|m|+1)]G \right\} = 0. \quad (\text{B52}')$$

Substituímos agora as seguintes relações em (B52'):

$$\left\{ \begin{array}{l} G(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \\ \frac{dG(x)}{dx} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^{k-1} \\ \frac{d^2G(x)}{dx^2} = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) x^{k-2} \end{array} \right. . \quad (\text{B53})$$

Isso nos leva a

$$\sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1)x^{k-2} - \left\{ \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1)x^k + \sum_{k=1}^{\infty} (2|m|+2)a_k kx^k - \sum_{k=0}^{\infty} [\beta - |m|( |m|+1)]a_k x^k \right\} = 0, \quad (\text{B54})$$

que equivale, seguindo a mesma lógica que nos levou de (B29) a (B30), a

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ a_{k+2} (k+2)(k+1) - a_k [(k+|m|)^2 + (k+|m|) - \beta] \right\} x^k = 0. \quad (\text{B55})$$

Chama atenção a semelhança entre as equações (B55) e (B30): a primeira pode ser obtida da segunda fazendo a modificação formal  $k \rightarrow k + |m|$ . Ainda seguindo o mesmo raciocínio, a equação (B55) implica na seguinte fórmula de recorrência para os coeficientes  $a_k$ :

$$a_{k+2} = a_k \frac{(k+|m|)(k+|m|+1) - \beta}{(k+2)(k+1)}. \quad (\text{B56})$$

Toda a análise decorrente desta fórmula de recorrência é idêntica àquela obtida da fórmula de recorrência para as soluções da equação de Legendre e, por isso, não iremos repeti-la aqui. Basta mencionar que a série de potências para  $G(x)$  deve convergir em todo o intervalo  $-1 \leq x \leq 1$ , e assim, a série deve terminar em certa potência máxima  $k'$ . Ou seja, sendo  $a_{k'}$  o último coeficiente não nulo (para o polinômio de grau  $k'$ ), o coeficiente  $a_{k'+2}$  deverá se anular (e igualmente serão nulos  $a_{k'+4}$ ,  $a_{k'+6}$ , ...). Dessa forma, de (B51), obtém-se

$$a_{k'+2} = a_{k'} \frac{(k'+|m|)(k'+|m|+1) - \beta}{(k'+2)(k'+1)} = 0, \quad (\text{B57})$$

ou seja, da necessidade de convergência da função de onda para todo  $x$  no intervalo  $-1 \leq x \leq 1$ , infere-se que a constante de separação de variáveis  $\beta$  deve ser aqui

$$\beta = (k'+|m|)(k'+|m|+1). \quad (\text{B58})$$

Por conveniência e uniformidade na notação, definimos agora

$$l = k' + |m|, \quad (\text{B59})$$

de tal forma que, identicamente ao que verificamos para os polinômios de Legendre,

$$\beta = l(l+1). \quad (\text{B60})$$

Algumas observações sobre a definição (B59) são relevantes neste ponto. Em primeiro lugar, isolando  $k'$ , temos  $k' = l - |m|$ , significando que os polinômios  $G(x)$  têm grau  $l - |m|$ . Como o grau do polinômio nunca é negativo ( $k' \geq 0$ ), temos que  $l \geq |m|$ , ou seja o valor mínimo de  $l$  é zero:

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

Ainda, para dada escolha de  $l$ , os valores possíveis de  $m$  devem satisfazer  $l \geq |m|$ , ou seja,

$$-l \leq m \leq l. \quad (\text{B61})$$

O número  $l$  é chamado de **número quântico secundário** ou de **número quântico azimutal**, pois se relaciona à quantização do momento angular orbital, conforme discutiremos mais adiante. Cada valor de  $l$  especifica o que chamamos de **subnível de energia**. Por exemplo, se  $l = 0$ , temos um **subnível s** e a equação (B61) implica em  $m = 0$ , nesse caso. Assim um subnível  $s$  corresponde a um único estado quântico (ou orbital atômico, no caso de átomos de um elétron), caracterizado pelo conjunto de números quânticos  $l = 0$  e  $m = 0$ , sendo o grau do polinômio  $G(x)$  claramente igual a zero. Um **subnível p** corresponde a escolha  $l = 1$ , sendo  $m = -1, 0, 1$ , mostrando que este subnível corresponde a três estados quânticos distintos. Para um **subnível d**,  $l = 2$  e  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ , correspondendo a cinco estados quânticos distintos. Uma discussão mais detalhada dos estados quânticos angulares do átomo de hidrogênio, incluindo a princípio da sobreposição, será realizada após discutirmos a forma final das funções angulares.

Conforme observado, as funções  $G(x)$  que resolvem a equação diferencial (B52) são polinômios de grau  $l - |m|$ , os quais simbolizamos a partir de agora por  $G_l^{lm}(x)$ . As soluções  $P(x)$  da equação de Legendre associada, que passaremos a simbolizar por  $P_l^{lm}(x)$ , são chamadas de **funções associadas de Legendre**, sendo dadas, conforme equação (B50), por

$$P_l^{lm}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} G_l^{lm}(x) \quad (\text{B62})$$

Observa-se que se  $m = 0$ ,  $P_l^0(x) = G_l^0(x)$ , onde – conforme equação (B56) –  $G_l^0(x)$  é definida pela mesma fórmula de recorrência que os polinômios de Legendre,  $P_l(x)$ . Assim, temos que para todo  $l$ ,

$$P_l^0(x) = P_l(x),$$

ou seja, as funções associadas de Legendre com  $m = 0$  são os próprios polinômios de Legendre. De fato, é possível mostrar que qualquer polinômio  $G_l^{lm}(x)$  pode ser obtido a partir de um polinômio de Legendre por derivação segundo a fórmula

$$G_l^{lm}(x) = \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}}. \quad (\text{B63})$$

Para provar a afirmativa (B63), escrevemos a equação de Legendre na forma

$$(1-x^2)P_l^{(2)} - 2xP_l^{(1)} + l(l+1)P_l^{(0)} = 0, \quad (\text{B64})$$

onde já fizemos  $\beta = l(l+1)$  e simbolizamos as ordens de derivação por sobrescritos entre parênteses. A **regra de Leibnitz** para a derivada de ordem  $m$  de um produto de funções  $f(x)$  e  $g(x)$  se escreve

$$(fg)^{(m)} = \sum_{k=0}^m \frac{m!}{k!(m-k)!} f^{(k)} g^{(m-k)}. \quad (\text{B65})$$

Utilizando a regra de Leibnitz com  $m = |m|$ , é um exercício relativamente simples tomar a derivada de ordem  $|m|$  da equação de Legendre – equação (B64) – e mostrar que daí resulta a seguinte equação diferencial para a derivada de ordem  $|m|$  do polinômio de Legendre de grau  $l$ ,  $P_l^{(|m|)}(x)$ :

$$(1-x^2) \frac{d^2 P_l^{(|m|)}}{dx^2} - (2|m|+2)x \frac{dP_l^{(|m|)}}{dx} + [l(l+1) - |m|(|m|+1)]P_l^{(|m|)} = 0. \quad (\text{B66})$$

A comparação da equação (B66) com a equação diferencial para  $G(x)$  – equação (B52) – mostra que elas são idênticas, o que implica que as suas soluções também o sejam. Isso prova a afirmativa (B63).

Temos agora uma forma bastante prática de encontrar as funções  $P_l^{(|m|)}$  que satisfazem a equação de Legendre associada. Basta obter o polinômio de Legendre de grau  $l$  através da fórmula de Rodrigues,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (\text{B67})$$

e depois utilizar a expressão (B62) para  $P_l^{(|m|)}(x)$ , com  $G_l^{(|m|)}(x)$  dada por (B63). Ou seja,

$$P_l^{(|m|)}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} \quad (\text{B68})$$

Utilizaremos essas últimas expressões para a discussão das funções de onda angulares do átomo de hidrogênio. Antes disso, vamos discutir a ortogonalidade e proceder com a normalização das funções de Legendre associadas.

### c) Ortogonalidade das soluções

Tomemos novamente a equação de Legendre associada, rescrita como

$$-\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{dP}{dx}\right] + \frac{m^2}{1-x^2}P = l(l+1)P. \quad (\text{B69})$$

A equação (B69) tem a forma de um **problema de Sturm-Liouville** [24],

$$\hat{\mathcal{L}}f(x) = \beta w(x)f(x), \quad (\text{B70})$$

onde  $\hat{\mathcal{L}}$  é o operador de Sturm-Liouville, dado por

$$\hat{\mathcal{L}} = -\frac{d}{dx}\left[p(x)\frac{d}{dx}\right] + q(x). \quad (\text{B71})$$

Identificamos na (B69)  $p(x) = 1 - x^2$ ,  $q(x) = \frac{m^2}{1 - x^2}$ ,  $w(x) = 1$  e os **autovalores** do operador  $\hat{\mathcal{L}}$  como  $\beta = l(l+1)$ . Com essas identificações, rescrevemos a equação (B69) como

$$-\frac{d}{dx}\left[p\frac{dP}{dx}\right] + qP = \beta P. \quad (\text{B72})$$

Seja  $\beta_1 = l_1(l_1 + 1)$  o autovalor correspondendo a uma função associada de Legendre arbitrária  $P_1$  e  $\beta_2 = l_2(l_2 + 1)$  o autovalor correspondendo a outra função  $P_2$ . A equação (B72) para  $P_1$  e  $P_2$  fica

$$\begin{cases} -\frac{d}{dx}\left[p\frac{dP_1}{dx}\right] + qP_1 = \beta_1 P_1 \\ -\frac{d}{dx}\left[p\frac{dP_2}{dx}\right] + qP_2 = \beta_2 P_2 \end{cases}. \quad (\text{B73})$$

Multiplicando a primeira equação em (B73) por  $P_2$  e a segunda por  $P_1$ , e subtraindo a segunda da primeira, somos levados a

$$P_1\frac{d}{dx}\left[p\frac{dP_2}{dx}\right] - P_2\frac{d}{dx}\left[p\frac{dP_1}{dx}\right] = (\beta_1 - \beta_2)P_2P_1, \quad (\text{B74})$$

que, após manipulação algébrica aplicando a regra do produto,  $f\frac{dg}{dx} = \frac{d(fg)}{dx} - g\frac{df}{dx}$ , fica

$$\frac{d}{dx}\left[pP_1\frac{dP_2}{dx}\right] - \frac{d}{dx}\left[pP_2\frac{dP_1}{dx}\right] = (\beta_1 - \beta_2)P_2P_1.$$

A equação acima, reinserindo a identificação  $p(x) = 1 - x^2$ , claramente equivale a

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\left(P_1\frac{dP_2}{dx} - P_2\frac{dP_1}{dx}\right)\right] = (\beta_1 - \beta_2)P_2P_1. \quad (\text{B75})$$

Integrando agora a equação (B75) em todo o intervalo da variável  $x$ , ou seja, de  $x = -1$  a  $x = 1$ , resulta em

$$\left[ (1-x^2) \left( P_1 \frac{dP_2}{dx} - P_2 \frac{dP_1}{dx} \right) \right]_{-1}^1 = (\beta_1 - \beta_2) \int_{-1}^1 P_2 P_1 dx. \quad (\text{B76})$$

A função à esquerda da igualdade em (B76) é evidentemente nula nos limites de integração, pois  $p(x) = 1 - x^2$  é nula nesses limites. Isso implica que

$$(\beta_1 - \beta_2) \int_{-1}^1 P_2 P_1 dx = 0. \quad (\text{B77})$$

Como no problema em questão sabemos que  $\beta_1 \neq \beta_2$ , fica provado que as funções associadas de Legendre satisfazem a seguinte relação de ortogonalidade no intervalo  $[-1, 1]$ :

$$\int_{-1}^1 P_2 P_1 dx = 0 \quad (\text{B78})$$

Vale chamar atenção para o fato de que provamos a ortogonalidade entre funções associadas de Legendre correspondendo ao **mesmo valor de  $lml$** . Entretanto, como a ortogonalidade entre funções de onda correspondendo a diferentes valores de  $m$  já está garantida pela ortogonalidade entre as funções  $\Phi_m(\phi)$ , é irrelevante o questionamento sobre a ortogonalidade entre funções associadas de Legendre com **diferentes valores de  $lml$** .

Voltando a notação estabelecida anteriormente, podemos utilizar agora a equação (B78) para demonstrar a ortogonalidade entre as soluções da equação diferencial para  $\Theta$ . Simbolizamos essas soluções a partir de agora por  $\Theta_l^{lml}(\theta) = N_{lm} P_l^{lml}(\cos \theta)$ , onde  $N_{lm}$  são fatores de normalização a serem determinados posteriormente. Lembrando que o elemento de volume em coordenadas esféricas é dado por  $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ , podemos facilmente verificar a ortogonalidade entre funções angulares com diferentes valores de  $l$  (digamos,  $l_1$  e  $l_2$ ) no intervalo  $[0, \pi]$ :

$$\int_0^\pi \Theta_{l_1}^{lml} \Theta_{l_2}^{lml} \sin \theta d\theta = - \int_0^\pi \Theta_{l_1}^{lml} \Theta_{l_2}^{lml} d \cos \theta = \int_\pi^0 \Theta_{l_1}^{lml} \Theta_{l_2}^{lml} d \cos \theta = N_{l_1 m} N_{l_2 m} \int_{-1}^1 P_{l_1}^{lml} P_{l_2}^{lml} dx = 0.$$

### d) Normalização das soluções

Iremos agora proceder com a normalização das funções de Legendre (polinômios de Legendre e funções associadas de Legendre). Iniciamos com a equação de Legendre associada na forma (B66):

$$(1-x^2)\frac{d^2 P_l^{(lm)}}{dx^2} - (2|m|+2)x\frac{dP_l^{(lm)}}{dx} + [l(l+1)-|m|(m+1)]P_l^{(lm)} = 0. \quad (\text{B66})$$

Considerando apenas valores de  $|m|$  estritamente positivo (excluimos a possibilidade  $m = 0$ ), podemos fazer a modificação  $|m| \rightarrow |m| - 1$  na equação (B66) obtendo, após cancelamentos e reorganização dos termos,

$$(1-x^2)\frac{d^2 P_l^{(|m|-1)}}{dx^2} - 2|m|x\frac{dP_l^{(|m|-1)}}{dx} = -(l+|m|)(l-|m|+1)P_l^{(|m|-1)}. \quad (\text{B79})$$

A importância da equação (B79) ficará evidente logo em seguida.

Partindo para a normalização propriamente, precisamos resolver a integral de normalização  $I_{|m|}$ :

$$I_{|m|} = \int_{-1}^1 [P_l^{(|m|)}]^2 dx. \quad (\text{B80})$$

Lembrando que as funções  $P_l^{(|m|)}$  são dadas pela fórmula de Rodrigues

$$P_l^{(|m|)}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}}, \quad (\text{B68})$$

obtemos para  $I_{|m|}$ :

$$I_{|m|} = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} dx. \quad (\text{B81})$$

A integral (B81) pode ser resolvida por partes, com  $u = (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}}$  e  $dv = \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} dx$ , dando

$$I_{|m|} = \underbrace{\left. (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \right|_{-1}^1}_{=0} - \int_{-1}^1 \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \frac{d}{dx} \left[ (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \right] dx. \quad (\text{B82})$$

Realizando a derivada primeira no integrando em (B82) encontramos que

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2)^{lm} \frac{d^{lm} P_l}{dx^{lm}} \right] = (1-x^2)^{lm-1} \left[ (1-x^2) \frac{d^2 P_l^{(lm-1)}}{dx^2} - 2|m|x \frac{dP_l^{(lm-1)}}{dx} \right]. \quad (\text{B83})$$

O termo entre colchetes à direita da igualdade em (B83) é dado pela relação (B79). Assim,

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2)^{lm} \frac{d^{lm} P_l}{dx^{lm}} \right] = -(1-x^2)^{lm-1} (l+|m|)(l-|m|+1) P_l^{(lm-1)}. \quad (\text{B84})$$

Substituindo o resultado na integral (B82), temos que

$$\begin{aligned} I_{lm} &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^1 (1-x^2)^{lm-1} \frac{d^{lm-1} P_l}{dx^{lm-1}} \frac{d^{lm-1} P_l}{dx^{lm-1}} dx = \\ &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^1 \underbrace{(1-x^2)^{\frac{lm-1}{2}} \frac{d^{lm-1} P_l}{dx^{lm-1}}}_{P_l^{(lm-1)}} \underbrace{(1-x^2)^{\frac{lm-1}{2}} \frac{d^{lm-1} P_l}{dx^{lm-1}}}_{P_l^{(lm-1)}} dx. \quad (\text{B85}) \\ &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^1 [P_l^{(lm-1)}]^2 dx \end{aligned}$$

Retornando com o resultado em (B85) à integral de normalização (B80), chegamos à interessante relação

$$\int_{-1}^1 [P_l^{lm}]^2 dx = (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^1 [P_l^{(lm-1)}]^2 dx. \quad (\text{B86})$$

Ou, equivalentemente,

$$I_{lm} = (l+|m|)(l-|m|+1) I_{lm-1}. \quad (\text{B86}')$$

A equação (B86') mostra que, em última análise, todas as integrais de normalização  $I_{lm}$  estão relacionadas à integral  $I_0$ , ou seja, à integral de normalização de um polinômio de Legendre. Para encontrar a relação explícita entre  $I_{lm}$  e  $I_0$ , realizamos sequencialmente as substituições  $m \rightarrow m-1$ ,  $m \rightarrow m-2$ , ...,  $m=2$  e  $m=1$  em (B86'):

$$\begin{aligned} I_{lm-1} &= (l+|m|-1)(l-|m|+2) I_{lm-2} \\ I_{lm-2} &= (l+|m|-2)(l-|m|+3) I_{lm-3} \\ &\vdots \\ I_2 &= (l+2)(l-1) I_1 \\ I_1 &= (l+1) I_0 \end{aligned} \quad (\text{B87})$$

Substituindo agora todas as relações (B87) em (B86'), obtém-se

$$I_{lm} = \underline{(l+m)}(l-m+1)\underline{\times}(l+m-1)(l-m+2)\underline{\times} \\ \times \underline{(l+m-2)}(l-m+3)\underline{\times}\dots\times \underline{(l+2)}(l-1)\underline{\times}(l+1)I_0 \quad (\text{B88})$$

Colocando à frente todos os fatores sublinhados em (B88) e escrevendo os demais na ordem inversa, esta equação fica

$$I_{lm} = (l+m)(l+m-1)(l+m-2)\dots(l+2)(l+1)\underline{\times} \\ \times l(l-1)\dots(l-m+3)(l-m+2)(l-m+1)I_0 \quad (\text{B89})$$

Identificando agora

$$\begin{cases} (l+m)(l+m-1)(l+m-2)\dots(l+2)(l+1) = \frac{(l+m)!}{l!} \\ l(l-1)\dots(l-m+3)(l-m+2)(l-m+1) = \frac{l!}{(l-m)!} \end{cases}, \quad (\text{B90})$$

e substituindo essas identificações em (B89), obtemos o resultado

$$I_{lm} = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} I_0, \quad (\text{B91})$$

ou seja,

$$\int_{-1}^1 [P_l^{lm}]^2 dx = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \int_{-1}^1 [P_l]^2 dx. \quad (\text{B91}')$$

Assim, a normalização de qualquer função de Legendre depende apenas da normalização de um polinômio de Legendre. Retornaremos a essa relação em breve.

Para determinar a integral de normalização dos polinômios de Legendre, utilizaremos o fato de que polinômios de Legendre são os coeficiente da expansão em série para a **função geradora**  $F(x,t)$  [23,26]:

$$F(x,t) = (1-2xt+t^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)t^l; \quad 0 \leq t < 1. \quad (\text{B92})$$

Tomando o quadrado de (B92) e integrando entre  $x = -1$  e  $x = 1$ , obtemos

$$\int_{-1}^1 \frac{dx}{1-2xt+t^2} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} t^{l+l'} \int_{-1}^1 P_l(x)P_{l'}(x)dx. \quad (\text{B93})$$

Entretanto, como as funções de Legendre formam um conjunto ortogonal no intervalo  $[-1,1]$ , as integrais à direita da igualdade em (B93) serão não nulas somente se  $l' = l$ . Assim,

$$\int_{-1}^1 \frac{dx}{1-2xt+t^2} = \sum_{l=0}^{\infty} t^{2l} \int_{-1}^1 [P_l]^2 dx. \quad (\text{B94})$$

Reconhecemos do lado direito em (B94) a integral de normalização dos polinômios de Legendre. A integral à esquerda em (B94) é facilmente solúvel, o que leva a

$$\frac{1}{t} [\ln(1+t) - \ln(1-t)] = \sum_{l=0}^{\infty} t^{2l} \int_{-1}^1 [P_l]^2 dx. \quad (\text{B95})$$

Para a comparação entre os dois lados da igualdade em (B95), expandimos os logaritmos à esquerda em série de Taylor, obtendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} [\ln(1+t) - \ln(1-t)] &= \frac{1}{t} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k+1} t^{k+1} - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k+1} (-t)^{k+1} \right] = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^k}{k+1} t^k - \frac{(-1)^k}{k+1} (-t)^k \right] = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k+1} [(-1)^k + 1] \end{aligned} \quad (\text{B96})$$

Se  $k$  for ímpar,  $(-1)^k + 1 = 0$  e se  $k$  for par,  $(-1)^k + 1 = 2$ . Ou seja, serão não nulos no somatório final em (B96) apenas os termos para os quais  $k = 2l$  com  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Assim, substituindo o resultado (B96), com  $k = 2l$ , em (B95), encontramos

$$\sum_{k=0}^{\infty} t^{2l} \frac{2}{2l+1} = \sum_{l=0}^{\infty} t^{2l} \int_{-1}^1 [P_l]^2 dx. \quad (\text{B97})$$

Comparando as potências de  $t$  em (B97), encontramos a integral de normalização para o polinômio de Legendre de grau  $l$ :

$$\int_{-1}^1 [P_l]^2 dx = \frac{2}{2l+1}. \quad (\text{B98})$$

Substituindo (B98) em (B91'), encontramos finalmente a integral de normalização para as funções de Legendre:

$$\int_{-1}^1 [P_l^{lm}]^2 dx = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1}. \quad (\text{B99})$$

Estamos agora em posição de normalizar as funções  $\Theta_l^{lm}(\theta) = N_{lm} P_l^{lm}(\cos \theta)$ . De acordo com a interpretação probabilística associada à função de onda, é necessário que

$$\int_0^\pi [\Theta_l^{lm}]^2 \sin \theta d\theta = 1.$$

Assim:

$$\int_0^\pi [\Theta_l^{lm}]^2 \sin \theta d\theta = \int_0^\pi [N_{lm} P_l^{lm}(\cos \theta)]^2 \sin \theta d\theta = -\int_0^\pi [N_{lm} P_l^{lm}(\cos \theta)]^2 d \cos \theta =$$

$$= N_{lm}^2 \int_{-1}^1 [P_l^{lm}]^2 dx = N_{lm}^2 \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} = 1 \quad , \quad (\text{B100})$$

o que leva a

$$N_{lm}^2 = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}.$$

Como resultado final de todos os desenvolvimentos realizados até agora nesta subseção, podemos escrever as funções  $\Theta_l^{lm}$  normalizadas:

$$\Theta_l^{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^{lm}(\cos \theta), \quad (\text{B101})$$

onde, conforme discutido anteriormente,

$$P_l^{lm}(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \quad (\text{B68})$$

e

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \quad (\text{B67})$$

### B-2-3 Forma Final e Significado Físico das Soluções

Obtivemos as soluções da equação diferencial para o fator angular da função de onda,  $Y(\theta, \phi)$ . Como a forma dessas funções angulares depende dos números quânticos  $l$  e  $m$ , elas são convenientemente indexadas por esses dois números. Assim, escrevemos as soluções obtidas como sendo:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_l^{lm}(\theta) \Phi_m(\phi). \quad (\text{B102})$$

Substituindo as expressões para  $\Phi_m$  – equação (equação (B21) – e para  $\Theta_l^{lm}$  – equação (B101) – em (B102), obtém-se

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{lm}(\cos\theta) \exp(im\phi), \quad (\text{B103})$$

com  $l = 0, 1, 2, 3 \dots$  e  $-l \leq m \leq l$ . As funções de Legendre  $P_l^{lm}$  são obtidas com auxílio das fórmulas (B67) e (B68). As funções  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são conhecidas como **harmônicas esféricas**. As harmônicas esféricas com  $l = 0$ ,  $l = 1$  e  $l = 2$ , obtidas de (B103), são apresentadas na tabela 8.

Conforme discutido na subseção B-2-1, equações (B22) e (B23), a componente  $z$  do momento angular é bem definida em estados quânticos representados pelas funções (B103), sendo dada por  $L_z = +|m|\hbar$  e  $L_z = -|m|\hbar$  (duas possibilidades se  $m \neq 0$ ). Assim, pelo princípio da sobreposição, os estados físicos (angulares), os quais designaremos por  $\mathcal{Y}(\theta, \phi)$ , devem ser dados por combinações lineares das funções  $Y_{l+|m|}(\theta, \phi)$  e  $Y_{l-|m|}(\theta, \phi)$ . Os quadrados dos valores absolutos dos coeficientes da combinação linear são, como sabemos, iguais às probabilidades de medir  $L_z = +|m|\hbar$  e  $L_z = -|m|\hbar$ . Como essas probabilidades devem ser ambas iguais a 50% para qualquer estado físico  $\mathcal{Y}$ , decorre que há duas formas de gerar as funções de onda angulares para esses estados (veja equações (B23)). Exceto para  $m = 0$ , temos para  $\mathcal{Y}$  [23]:

$$\begin{cases} \mathcal{Y}_{l|m|}^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{l+|m|} + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{l-|m|} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{lm}(\cos\theta) \cos(|m|\phi) \\ \mathcal{Y}_{l|m|}^{(-)} = \frac{1}{i\sqrt{2}} Y_{l+|m|} - \frac{1}{i\sqrt{2}} Y_{l-|m|} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{lm}(\cos\theta) \sin(|m|\phi) \end{cases} \quad (\text{B104})$$

Tabela 8 – Algumas funções harmônicas esféricas.

$l$	$m$	Harmônica esférica, $Y_{lm}$	Função angular
0	0	$Y_{00}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{10}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	1	$Y_{11}$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(i\phi)$
	-1	$Y_{1-1}$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(-i\phi)$
2	0	$Y_{20}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$
	1	$Y_{21}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp(i\phi)$
	-1	$Y_{2-1}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp(-i\phi)$
	2	$Y_{22}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(2i\phi)$
	-2	$Y_{2-2}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(-2i\phi)$

Fonte: autoria própria, 2017.

Para estados com  $m = 0$  temos, por definição,

$$Y_{l0} = Y_{l0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \quad (\text{B105})$$

As funções  $Y$  assim definidas são os fatores angulares dos **orbitais atômicos**, que são as funções de onda do elétron no caso de átomos unieletrônicos. Os orbitais atômicos são chamados de orbitais  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  ... conforme  $l$  seja respectivamente igual a 0, 1, 2, 3, ... . Cada valor de  $l$  corresponde a um subnível de energia (subnível  $s$  se  $l = 0$ ,  $p$  se  $l = 1$ ,  $d$  se  $l = 2$ , ...), perfazendo um total de  $2l + 1$  estados físicos distintos por subnível, pois para dado valor de  $l$  o número quântico  $m$  deve estar no intervalo  $-l \leq m \leq l$ . Ou seja, o subnível  $s$  é composto de apenas um estado

(orbital  $s$ ), o subnível  $p$  de três estados (orbitais  $p_z$ ,  $p_x$  e  $p_y$ ), o subnível  $d$  de cinco estados (orbitais  $d_{z^2}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{zy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ ), e assim por diante. Os fatores angulares de alguns orbitais atômicos são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Alguns estados quânticos angulares do átomo de hidrogênio.

$l$	$m$	$Y_{lm}^{(\pm)}$	Orbital	Função angular (coordenada esféricas)	Função angular (coordenadas cartesianas) <sup>23</sup>
0	0	$Y_{00}$	$s$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{10}$	$p_z$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
	$\pm 1$	$Y_{11}^{(+)}$	$p_x$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$
	$\pm 1$	$Y_{11}^{(-)}$	$p_y$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$
2	0	$Y_{20}$	$d_{z^2}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left( \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right)$
	$\pm 1$	$Y_{21}^{(+)}$	$d_{zx}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}$
	$\pm 1$	$Y_{21}^{(-)}$	$d_{zy}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zy}{r^2}$
	$\pm 2$	$Y_{22}^{(+)}$	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \left( \frac{x^2 - y^2}{r^2} \right)$
	$\pm 2$	$Y_{22}^{(-)}$	$d_{xy}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$

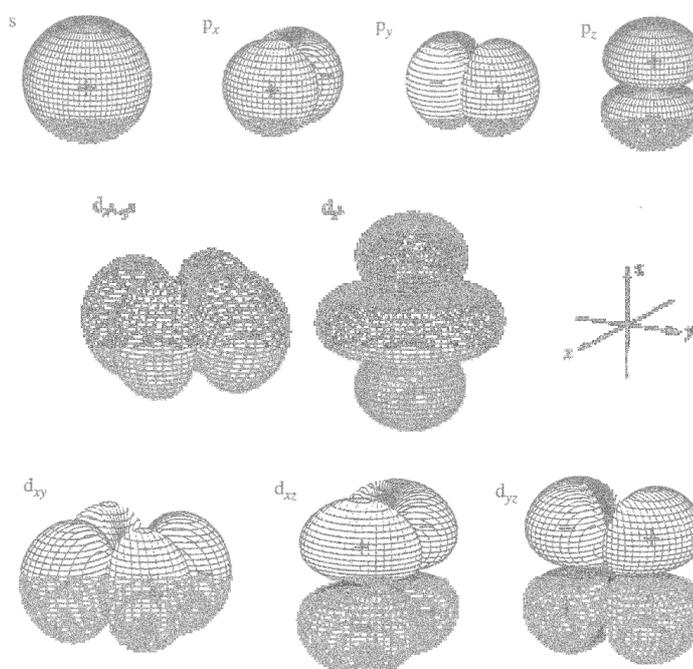
Fonte: autoria própria, 2017.

<sup>23</sup> Utilizamos as relações entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas esféricas:  $z = r \cos \theta$ ,  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$  e  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ . Observe a estreita relação entre o nome do orbital atômico e a sua representação em coordenadas cartesianas.

As funções  $\mathcal{Y}$  representam amplitudes de probabilidade angulares: seus quadrados são densidades probabilísticas. As representações polares dos valores absolutos das funções  $\mathcal{Y}$  para os orbitais atômicos  $s$ ,  $p$  e  $d$  são apresentadas na figura 7. Conforme a tabela 9, a função angular para um orbital  $s$  é a constante  $1/\sqrt{4\pi}$ . Ou seja, num estado  $s$ , para dado valor de  $r$ , a probabilidade de localizar o elétron num elemento de volume  $d\Omega$  é independente da direção considerada. Por isso, a representação polar de um orbital  $s$  é uma esfera (raio constante).

Já a função angular  $p_z$  varia com  $\cos\theta$ . Assim, a amplitude  $\mathcal{Y}$  é máxima em  $\theta = 0$  (ou seja, ao longo do eixo  $z$ ), indicando que a direção dada pelo eixo  $z$  corresponde à máxima probabilidade de encontrar o elétron. Já em  $\theta = 90^\circ$  (ou seja, no plano  $xy$ ), a amplitude  $\mathcal{Y}$  é nula; o plano  $xy$  é nesse caso chamado de **plano nodal**, pois a probabilidade de encontrar o elétron nesse plano é estritamente nula num estado  $p_z$ , segundo as equações de Schrödinger e de Klein-Gordon.

Figura 7 – Representações polares dos orbitais atômicos dos subníveis  $s$ ,  $p$  e  $d$ .



Fonte: WAI-KEE LI [22], 2008, p. 38.

Um último ponto fundamental relacionado às soluções para os fatores angulares das equações de Schrödinger e de Klein-Gordon deve ser considerado. Da teoria quântica geral do momento angular [8,9], é possível mostrar que na representação de coordenadas o operador correspondente ao quadrado do valor absoluto do **momento angular orbital** é dado por

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (\text{B106})$$

Conforme equação (B6), a ação desse operador sobre uma das funções  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  (ou  $\mathcal{Y}_{lm}^{(\pm)}$ ) gera

$$\hat{L}^2 Y = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = \beta \hbar^2 Y = l(l+1) \hbar^2 Y, \quad (\text{B107})$$

onde foi utilizado que  $\beta = l(l+1)$ . Identificamos em (B107) os autovalores do observável  $\hat{L}^2$  como sendo

$$L^2 = l(l+1) \hbar^2, \quad (\text{B108})$$

ou

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (\text{B108}')$$

Esse resultado, amplamente discutido nos textos elementares de mecânica quântica, corresponde à quantização da magnitude do momento angular orbital.

### B-3 Resolução das Equações para os Fatores Radiais

#### B-3-1 Obtenção das Soluções

Vamos agora tratar das soluções da primeira das equações diferenciais (B6), a qual repetimos abaixo:

$$\frac{d^2(rR)}{dr^2} + \left[ -\mu^2 + \frac{\lambda}{r} - \frac{\beta - Z^2 \alpha^2}{r^2} \right] rR = 0. \quad (\text{B6})$$

Os parâmetros físicos da equação ( $\alpha$ ,  $\lambda$  e  $\mu$ ) para os casos não relativístico e relativístico são dados na tabela 1 do capítulo 2. É por meio dessa equação, em virtude das diferenças nas dependências dos parâmetros físicos  $\alpha$ ,  $\lambda$  e  $\mu$  com as constantes fundamentais e com a energia nos dois casos, que aparecem diferenças entre as soluções não relativísticas e as soluções

relativísticas. De fato, como vimos na seção B-2, os fatores angulares das soluções das equações de Schrödinger e de Klein-Gordon são exatamente os mesmos.

Na forma apresentada, a equação diferencial para o fator radial  $R$  mostra que é conveniente definirmos  $rR(r) = u(r)$ . Substituindo essa definição na equação diferencial e fazendo  $\beta = l(l+1)$ , temos que:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[ -\mu^2 + \frac{\lambda}{r} - \frac{l(l+1) - Z^2\alpha^2}{r^2} \right] u = 0. \quad (\text{B109})$$

As soluções da equação (B109) são obtidas analisando o seu comportamento nos limites  $r \rightarrow 0$  e  $r \rightarrow \infty$ , e então encontrar uma solução válida no intervalo  $[0, \infty)$  utilizando uma série de potências, a exemplo do que foi feito na resolução da equação para  $\Theta$ . Quando necessário, faremos a análise para os casos não relativístico e relativístico separadamente.

#### a) Comportamento para $r \rightarrow 0$

- **Caso não relativístico**

No caso não relativístico, no qual  $\alpha = 0$ , é necessário distinguir as possibilidades  $l = 0$  e  $l > 0$ , pois na primeira possibilidade o termo dominante entre parênteses em (B109) para  $r \rightarrow 0$  é o segundo, e na segunda possibilidade, é o terceiro<sup>24</sup>.

Fazendo  $l = 0$  em (B109), com  $\alpha = 0$  e no limite considerado, ficamos com

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\lambda}{r}u = 0. \quad (\text{B110})$$

Podemos tentar uma solução por série de potências da forma

$$u(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k. \quad (\text{B111})$$

a qual tem como derivada segunda

$$\frac{d^2u(r)}{dx^2} = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1)r^{k-2}. \quad (\text{B112})$$

---

<sup>24</sup> Já no caso relativístico, no qual  $\alpha \approx 1/137,04$ , essa distinção não se faz necessária, pois o termo dominante entre parênteses em (B109) para  $r \rightarrow 0$  será sempre o terceiro.

Substituindo (B111) e (B112) em (B110) e multiplicando por  $r$  chegamos a

$$\sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1)r^{k-1} + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda a_k r^k = 0. \quad (\text{B113})$$

Fazendo a mudança  $k \rightarrow k+1$  no primeiro somatório em (B113), essa equação se rescreve como sendo:

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1}(k+1)kr^k + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda a_k r^k = 0, \quad (\text{B113}')$$

ou, escrevendo em separado o termo com  $k=0$ ,

$$\sum_{k=1}^{\infty} [a_{k+1}(k+1)k + \lambda a_k] r^k + \lambda a_0 = 0. \quad (\text{B113}'')$$

Claramente, a equação (B113'') implica que  $a_0 = 0$  e que

$$a_{k+1} = -\frac{\lambda}{k+1} a_k \quad (\text{B114})$$

para  $k \geq 1$ . Com isso, a solução da equação para  $u$  no limite considerado é uma série de potências

$$u = a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + \dots, \quad (\text{B115})$$

com coeficientes dados por (B114). Entretanto, como estamos procurando apenas o **termo dominante** da solução no limite  $r \rightarrow 0$ , temos que, para  $l=0$ ,

$$u \approx r. \quad (\text{B116})$$

Para a possibilidade  $l > 0$ , com  $\alpha = 0$  e no limite  $r \rightarrow 0$ , a equação (B109) fornece, após multiplicação por  $r^2$ ,

$$r^2 \frac{d^2 u}{dr^2} - l(l+1)u = 0. \quad (\text{B117})$$

A equação (B117) é novamente a equação de Cauchy, a qual admite soluções da forma  $u = r^s$ , onde  $s$  é um expoente a ser determinado. Substituindo essa solução geral na equação (B117), encontramos para  $s$ :

$$s^2 - s - l(l+1) = 0. \quad (\text{B118})$$

Quando resolvida para  $s$  a equação (B118) fornece:

$$s = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + l^2 + l} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2} = \begin{cases} l+1 \\ -l \end{cases}. \quad (\text{B119})$$

Qual dos dois valores de  $s$  têm sentido físico? Para encontrar a resposta para essa questão, impomos a seguinte condição física sobre a função de onda: a probabilidade de encontrar o elétron num volume  $dv$  em torno de um ponto  $\mathbf{r}$ , seja não relativística ou relativística, deve ser **finita** em todos os pontos do espaço, ou seja [11]:

$$\rho(\mathbf{r})dv < \infty. \quad (\text{B120})$$

Considerando apenas o fator radial da função de onda, a equação (B120) implica que

$$\rho(r)r^2 dr < \infty. \quad (\text{B120}')$$

ou seja,

$$\rho(r)r^2 < \infty, \quad (\text{B120}'')$$

onde<sup>25</sup>

$$\rho(r) = |R(r)|^2 = |u(r)|^2 / r^2 \quad (\text{B121})$$

no caso não relativístico. Substituindo (B121) em (B120''), obtemos

$$\rho(r)r^2 = \frac{|u(r)|^2}{r^2} r^2 = |u(r)|^2. \quad (\text{B122})$$

Se  $s = -l$ , temos no limite  $r \rightarrow 0$ ,  $\rho(r)r^2 \approx (r^{-l})^2 = r^{-2l}$ , que claramente diverge na origem, não sendo uma solução fisicamente aceitável. Por outro lado, tomando  $s = l + 1$ , temos no mesmo limite  $\rho(r)r^2 \approx (r^{l+1})^2 = r^{2l+2}$ , que não diverge. Portanto, o valor de  $s$  que fornece soluções aceitáveis para  $R$  nas proximidades na origem do sistema de coordenadas é  $s = l + 1$ .

Resumindo as análises acima, concluímos que para  $r \rightarrow 0$ : se  $l = 0$ , então  $u \approx r$  e se  $l \geq 1$   $u \approx r^{l+1}$ . Ou seja, para qualquer valor de  $l$  ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) temos que as soluções não relativísticas para a função  $u$  são dadas por

$$u \approx r^{l+1}. \quad (\text{B123})$$

- **Caso relativístico**

No caso relativístico, qualquer que seja o valor de  $l$ , o termo dominante entre parênteses em (B109) será o terceiro. Com isso, nesse limite essa equação diferencial fica sendo

---

<sup>25</sup> A função  $D(r) = \rho(r)r^2$  é geralmente chamada de função de distribuição radial.

$$r^2 \frac{d^2 u}{dr^2} - [l(l+1) - Z^2 \alpha^2] u = 0, \quad (\text{B124})$$

que se assemelha muito à equação (B117), admitindo também soluções da forma  $u = r^s$ . Substituindo essa solução geral na equação (B124), encontramos para  $s$ :

$$s^2 - s - [l(l+1) - Z^2 \alpha^2] = 0. \quad (\text{B125})$$

Quando resolvida para  $s$  a equação (B125) fornece:

$$s = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + l^2 + l - Z^2 \alpha^2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}. \quad (\text{B126})$$

Novamente, a decisão a respeito de qual dos dois valores obtidos para  $s$  é fisicamente aceitável recai sobre a imposição física de que a probabilidade de encontrar o elétron seja finita em qualquer ponto – equação (B120’). Com isso, e lembrando que a densidade de probabilidade de Klein-Gordon para um estado estacionário é dada por (2.30), temos de (B120’),

$$\rho(r)r^2 = |R(r)|^2 \frac{(E + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)}{mc^2} r^2 = u^2 \frac{(E + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)}{mc^2} < \infty. \quad (\text{B127})$$

Substituindo  $u = r^s$  em (B127), encontramos a seguinte relação:

$$r^{2s} \frac{E}{mc^2} + r^{2s-1} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} < \infty. \quad (\text{B128})$$

Os dois termos em (B128) devem ser não divergentes na origem. Assim, do primeiro termo,  $r^{2s} < \infty$  (condição  $a$ ) e do segundo,  $r^{2s-1} < \infty$  (condição  $b$ ). As condições  $a$  e  $b$  implicam, respectivamente, em  $s \geq 0$  (condição  $a'$ ) e  $s \geq 1/2$  (condição  $b'$ ), as quais devem ser simultaneamente satisfeitas. Como  $b'$  é uma condição mais restritiva que  $a'$ , concluímos que  $b'$  é a única condição que precisa realmente ser considerada. Substituindo o resultado para  $s$  dado em (B126) na condição  $b'$ , somos levados a

$$\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2} \geq \frac{1}{2},$$

que equivale a

$$\pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2} \geq 0. \quad (\text{B129})$$

De (B129), concluímos que apenas a raiz

$$s = \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}$$

deve ser considerada, sendo a outra descartada. Com isso, a solução para a equação diferencial (B109) no caso relativístico e no limite  $r \rightarrow 0$ , fica sendo dada por:

$$u \approx r^{\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}}. \quad (\text{B130})$$

Observa-se que da solução relativística (B130) se recupera facilmente a solução não relativística (B123) tomando  $\alpha = 0$ . Ou seja, podemos expressar tanto a solução não relativística quanto a relativística numa forma unificada como sendo

$$u \approx r^s, \quad (\text{B131})$$

com

$$s = \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}$$

e  $\alpha = 0$  ou  $\alpha = 1/137,04$ , conforme estejamos considerando a solução não relativística ou relativística, respectivamente.

#### b) Comportamento para $r \rightarrow \infty$

No limite de  $r$  muito grande ( $r \rightarrow \infty$ ), seja para o caso não relativístico ou para o relativístico, o termo dominante entre parênteses na equação (B109) é o primeiro. Assim, temos nesse limite

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \mu^2 u = 0. \quad (\text{B132})$$

A equação (B132) admite soluções do tipo  $u = \exp(\kappa r)$ . Substituindo essa proposta de solução geral na equação diferencial (B132), encontramos que

$$u = A \exp(-\mu r) + B \exp(+\mu r). \quad (\text{B133})$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes a serem determinadas. Devido ao segundo termo, a solução (B133) diverge para  $r \rightarrow \infty$ , o que implica que  $B = 0$  e que a solução física do problema, exceto por um fator de normalização, seja dada apenas por

$$u \approx \exp(-\mu r). \quad (\text{B134})$$

c) **Solução geral no intervalo  $[0, \infty)$**

Analisadas as soluções da equação (B109) nos limites  $r \rightarrow 0$  e  $r \rightarrow \infty$ , vamos agora procurar a solução geral para (B109) no intervalo  $[0, \infty)$ . Seguindo o mesmo procedimento utilizado na resolução da equação de Legendre associada, procuraremos soluções da forma

$$u(r) = r^s \exp(-\mu r) f(r), \quad (\text{B135})$$

onde  $r^s$  é a solução no limite  $r \rightarrow 0$ ,  $\exp(-\mu r)$  é a solução no limite  $r \rightarrow \infty$  e  $f(r)$  é uma série de potências em  $r$

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k. \quad (\text{B136})$$

Para encontrar a equação diferencial para  $f$ , precisamos encontrar a derivada de segunda ordem de (B135) e substituí-la em (B109). Derivando (B135) duas vezes com respeito a  $r$ , obtém-se

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = r^s \exp(-\mu r) \left\{ \frac{d^2 f}{dr^2} + \left( \frac{2s}{r} - 2\mu \right) \frac{df}{dr} + \left[ \frac{s(s-1)}{r^2} - \frac{2s\mu}{r} + \mu^2 \right] f \right\}. \quad (\text{B137})$$

Substituindo (B137) na equação diferencial para  $u$  – equação (B109) – obtém-se, após cancelamentos e alguns rearranjos, a seguinte equação para  $f$ :

$$r \frac{d^2 f}{dr^2} + (2s - 2\mu r) \frac{df}{dr} + (\lambda - 2s\mu) f = 0. \quad (\text{B138})$$

Propondo soluções da forma (B136) para  $f$ , temos que suas derivadas de primeira e de segunda ordem devem ser dadas por

$$\begin{cases} \frac{df(r)}{dr} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k r^{k-1} \\ \frac{d^2 f(r)}{dr^2} = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) r^{k-2} \end{cases}. \quad (\text{B139})$$

Substituindo (B136) e (B139) na equação (B138) e realizando as multiplicações indicadas, encontramos a seguinte expressão:

$$\sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) r^{k-1} + \sum_{k=1}^{\infty} 2s a_k k r^{k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} 2\mu a_k k r^k + \sum_{k=0}^{\infty} (\lambda - 2s\mu) a_k r^k = 0. \quad (\text{B140})$$

Realizamos agora algumas alterações na expressão dos somatórios em (B140). No primeiro e no segundo somatórios à esquerda (envolvendo as potências  $r^{k-1}$ ) fazemos a modificação  $k \rightarrow k + 1$ , obtendo

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1}(k+1)kr^k + \sum_{k=0}^{\infty} 2sa_{k+1}(k+1)r^k - \sum_{k=1}^{\infty} 2\mu a_k kr^k + \sum_{k=0}^{\infty} (\lambda - 2s\mu)a_k r^k = 0. \quad (\text{B141})$$

Como o primeiro e o terceiro somatórios em (B141) podem ser iniciados em  $k = 0$ , pois em ambos o termo correspondente a  $k = 0$  se anula nesse caso, a equação (B141) fica sendo

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[ a_{k+1}(k+1)(k+2s) - a_k 2\mu \left( k + s - \frac{\lambda}{2\mu} \right) \right] r^k = 0. \quad (\text{B142})$$

Novamente, cada termo entre colchetes no somatório deve se anular, o que fornece a fórmula de recorrência:

$$a_{k+1} = a_k \frac{2\mu(k + s - \lambda/2\mu)}{(k+1)(k+2s)}. \quad (\text{B143})$$

Assim, temos para  $f$ :

$$f(r) = \underbrace{a_0}_{f_0} + \underbrace{a_1 r}_{f_1} + \underbrace{a_2 r^2}_{f_2} + \cdots + \underbrace{a_k r^k}_{f_k} + \underbrace{a_{k+1} r^{k+1}}_{f_{k+1}} + \cdots, \quad (\text{B144})$$

onde os coeficientes  $a_k$  são dados por (B143).

Precisamos verificar agora a consistência e a convergência da solução proposta. Para  $r \rightarrow 0$ , retendo apenas os termos dominantes em cada fator em (B135), temos<sup>26</sup>:

$$u(r) = r^s \exp(-\mu r) f(r) \approx r^s 1a_0 \propto r^s, \quad (\text{B145})$$

que é o resultado esperado no limite considerado. A análise para o limite  $r \rightarrow \infty$  é mais sutil. Sabemos das discussões anteriores que o comportamento deve ser dominado pelo fator exponencial em (B135) nesse limite. Sabemos também que funções exponenciais – como  $\exp(-\mu r)$  – dominam sobre funções potência – como  $r^s$  – para  $r \rightarrow \infty$ . Porém, espera-se também que a exponencial  $\exp(-\mu r)$  seja dominante sobre a função  $f$  dada por (B144) no limite  $r \rightarrow \infty$ , conforme disutido. Para verificar o comportamento da série de potências (B144) para  $r \rightarrow \infty$ , tomamos o seguinte limite:

---

<sup>26</sup> Lembre que  $\exp(-x) = 1 - x + x^2/2! + x^3/3! - \cdots$ .

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{f_{k+1}}{f_k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+1} r^{k+1}}{a_k r^k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{2\mu(k+s-\lambda/2\mu)}{(k+1)(k+2s)} r = \frac{2\mu r}{k+1}. \quad (\text{B146})$$

A verificação desse limite é apropriada, pois para  $r \rightarrow \infty$ , o termo dominante em (B144) deve ser aquele com  $k \rightarrow \infty$ . A equação (B146) mostra que a série obtida para  $f$  diverge como  $\exp(2\mu r)$  quando  $r$  for muito grande [9]. Podemos verificar isso facilmente realizando a expansão em série de  $g(r) = \exp(2\mu r)$ :

$$g(r) = \exp(2\mu r) = \underbrace{1}_{g_0} + \underbrace{2\mu r}_{g_1} + \underbrace{\frac{(2\mu r)^2}{2!}}_{g_2} + \dots + \underbrace{\frac{(2\mu r)^k}{k!}}_{g_k} + \underbrace{\frac{(2\mu r)^{k+1}}{(k+1)!}}_{g_{k+1}} + \dots. \quad (\text{B147})$$

Tomando a razão entre o termo de ordem  $k+1$  e o termo de ordem  $k$  na expansão para  $g(r)$ , temos

$$\frac{g_{k+1}}{g_k} = \frac{(2\mu r)^{k+1}/(k+1)!}{(2\mu r)^k/k!} r = \frac{2\mu r}{k+1}, \quad (\text{B148})$$

que é idêntica à razão (B146), tomada no limite  $r \rightarrow \infty$ . Mostramos assim que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f(r) = \exp(2\mu r)$$

e, portanto, que no limite  $r \rightarrow \infty$ ,

$$u(r) = r^s \exp(-\mu r) f(r) \propto \exp(-\mu r) \exp(2\mu r) = \exp(\mu r), \quad (\text{B149})$$

que claramente diverge. Com isso, concluímos que a série (B144) não pode ser infinita, pois isso resultaria em uma função de onda e numa função de distribuição de probabilidades divergente no infinito. A função de densidade obtida seria destituída de significado físico. Sendo assim, as únicas funções  $f(r)$  que têm significado físico são aquelas representadas por séries finitas de potências em  $r$ , ou seja, são polinômios de grau  $n'$  ( $n' = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) em  $r$ . Portanto, a série de potências para  $f$  deve terminar em certa potência máxima  $n'$ . Ao mesmo tempo, os coeficientes da série devem ainda satisfazer a fórmula de recorrência (B143), o que garante que as soluções polinomiais satisfaçam a equação (B138) para  $f$ .

Para o polinômio de grau  $n'$ , o coeficiente  $a_{n'+1}$  na série (B144) deverá se anular (e igualmente serão nulos  $a_{n'+2}, a_{n'+3}, \dots$ ). Dessa forma, pela fórmula de recorrência (B143), obtém-se

$$a_{n'+1} = a_{n'} \frac{2\mu(n'+s - \lambda/2\mu)}{(n'+1)(n'+2s)} = 0; \quad n' = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (\text{B150})$$

De (B150) decorre diretamente que

$$\frac{\lambda}{2\mu} = n'+s. \quad (\text{B151})$$

Como discutido no capítulo 2, a relação (B151) fornece o espectro de energia para o átomo de hidrogênio de acordo com as equações de Schrödinger e de Klein-Gordon. Além disso, quando substituirmos (B151) na fórmula de recorrência (B143), podemos rescrever esta última como sendo

$$a_{k+1} = a_k \frac{2\mu(k - n')}{(k+1)(k+2s)}, \quad k \leq n'. \quad (\text{B152})$$

A equação (B152) será utilizada na seção B-3-3.

### B-3-2 Ortogonalidade das Soluções

Interessa-nos determinar se os fatores radiais formam ou não um conjunto ortogonal de funções no intervalo  $[0, \infty)$ , ou seja, se a integral

$$\int_0^{\infty} R_2 R_1 r^2 dr = \int_0^{\infty} (rR_2)(rR_1) dr = \int_0^{\infty} u_2 u_1 dr \quad (\text{B153})$$

se anula ou não.  $R_1$  e  $R_2$  são dois fatores radiais quaisquer correspondendo ao **mesmo valor de  $l$** . Não precisamos nos preocupar com a questão da ortogonalidade entre fatores radiais com diferentes valores de  $l$ , pois isso já é garantido pelas funções angulares  $\Theta_l^{lm}(\theta)$ . Escrevendo as equações diferenciais para  $u_1$  e  $u_2$  (veja equação (B109)), temos que

$$\begin{cases} \frac{d^2 u_1}{dr^2} + \left[ -\mu_1^2 + \frac{\lambda_1}{r} - \frac{l(l+1) - Z^2 \alpha^2}{r^2} \right] u_1 = 0 \\ \frac{d^2 u_2}{dr^2} + \left[ -\mu_2^2 + \frac{\lambda_2}{r} - \frac{l(l+1) - Z^2 \alpha^2}{r^2} \right] u_2 = 0 \end{cases} \quad (\text{B154})$$

onde  $(\lambda_1, \mu_1)$  e  $(\lambda_2, \mu_2)$  são os parâmetros  $\lambda$  e  $\mu$  para as funções  $u_1$  e  $u_2$ . Multiplicando a primeira equação em (B154) por  $u_2$  e a segunda por  $u_1$ , e subtraindo a segunda da primeira, somos levados a

$$u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} + (\mu_2^2 - \mu_1^2) u_2 u_1 - (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{u_2 u_1}{r} = 0. \quad (\text{B155})$$

Aplicando a regra do produto aos dois primeiros termos em (B155), ficamos com

$$\frac{d}{dr} \left( u_2 \frac{du_1}{dr} - u_1 \frac{du_2}{dr} \right) + (\mu_2^2 - \mu_1^2) u_2 u_1 - (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{u_2 u_1}{r} = 0. \quad (\text{B156})$$

Integrando a equação (B156) entre  $r = 0$  a  $r \rightarrow \infty$ , temos que

$$\left( u_2 \frac{du_1}{dr} - u_1 \frac{du_2}{dr} \right) \Big|_0^\infty + (\mu_2^2 - \mu_1^2) \int_0^\infty u_2 u_1 dr - (\lambda_2 - \lambda_1) \int_0^\infty \frac{u_2 u_1}{r} dr = 0. \quad (\text{B157})$$

O primeiro termo à esquerda se anula em (B157), pois o fator  $r^s$  em  $R$ , dominante para  $r \rightarrow 0$ , é o mesmo em  $u_1$  e  $u_2$ . Isso implica que

$$(\mu_2^2 - \mu_1^2) \int_0^\infty u_2 u_1 dr - (\lambda_2 - \lambda_1) \int_0^\infty \frac{u_2 u_1}{r} dr = 0. \quad (\text{B158})$$

Para o caso não relativístico,  $\lambda_2 = \lambda_1$  e  $\mu^2$  é proporcional à energia (veja equações (B154)), ou seja,

$$(E'_2 - E'_1) \int_0^\infty u_2 u_1 dr = 0, \quad (\text{B159})$$

o que garante a ortogonalidade entre os fatores radiais, se  $n_2 \neq n_1$ . Se  $n_2 = n_1$ , ou seja, se  $E'_2 - E'_1 = 0$ , nada se pode afirmar de (B159), mas a ortogonalidade entre os orbitais é garantida pelas funções angulares, conforme mostrado na seção B-2. Assim, fica provado que os orbitais atômicos não relativísticos constituem um conjunto ortonormal de funções:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n_2 l_2 m_2}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n_1 l_1 m_1}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{n_2 n_1} \delta_{l_2 l_1} \delta_{m_2 m_1}. \quad (\text{B160})$$

No caso das soluções relativísticas, como poderíamos suspeitar, a situação é um pouco mais complicada. Substituindo os valores de  $\lambda$  e  $\mu$  dados pelas equações (2.53) em (B158) e realizando os cancelamentos, encontramos que

$$(E_2^2 - E_1^2) \int_0^\infty u_2 u_1 dr + \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0} (E_2 - E_1) \int_0^\infty \frac{u_2 u_1}{r} dr = 0. \quad (\text{B161})$$

Lembrando que  $(E_2^2 - E_1^2) = (E_2 - E_1)(E_2 + E_1)$ , podemos rescrever a equação (B161) como

$$\frac{(E_2 + E_1)}{2} \int_0^\infty u_2 u_1 dr - \int_0^\infty u_2 u_1 \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) dr = 0. \quad (\text{B162})$$

O termo entre parênteses na segunda integral em (B162) é o potencial de interação elétron-núcleo, o qual pode ser escrito com  $q\varphi$ . Com isso, agrupando as duas integrais em (B162) e dividindo a expressão resultante por  $mc^2$ , obtém-se que

$$\int_0^\infty u_2 u_1 \left[ \frac{\frac{1}{2}(E_2 + E_1) - q\varphi}{mc^2} \right] dr = 0. \quad (\text{B163})$$

Por outro lado, conforme provado na seção 2.1 e apresentado na equação (B127), a densidade de probabilidade relativística é dada por

$$\rho(r) = \frac{u^2}{r^2} \frac{(E + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)}{mc^2} = \frac{u^2}{r^2} \frac{(E - q\varphi)}{mc^2}, \quad (\text{B164})$$

o que, de acordo com (B153), implica que

$$\int_0^\infty u^2 \left[ \frac{E - q\varphi}{mc^2} \right] dr = 1. \quad (1.190)$$

Comparando (B165) com (B163), e lavando em consideração também as relações de ortogonalidade envolvendo os fatores angulares das funções de onda, obtemos a relação de ortogonalidade relativística:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n_2 l_2 m_2}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n_1 l_1 m_1}(r, \theta, \phi) \left[ \frac{\frac{1}{2}(E_{n_2 l_2} + E_{n_1 l_1}) - q\varphi}{mc^2} \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{n_2 n_1} \delta_{l_2 l_1} \delta_{m_2 m_1}. \quad (\text{B166})$$

Claramente, como no limite não relativístico qualquer valor de energia é aproximadamente igual a energia de repouso  $mc^2$ , a relação (B166) recai em (B160) quando  $c \rightarrow \infty$ . A relação de ortonormalidade relativística dada por (B166) não é a relação usual de ortonormalidade da mecânica quântica, pois implica que, exceto para a partícula livre, a projeção de um estado de energia  $E_1$  sobre um estado de energia  $E_2$  não seja nula. Esse fato indica uma falha na interpretação probabilística decorrente da equação de Klein-Gordon, mesmo que para estados estacionários a densidade relativística dada por (B164) seja estritamente positiva.

## B-3-3 Os Polinômios Generalizados de Laguerre

Estabelecidas as relações de ortogonalidade entre os orbitais atômicos, vamos agora explorar a fórmula de recorrência (B152) para os polinômios  $f$ ,

$$a_{k+1} = a_k \frac{2\mu(k-n')}{(k+1)(k+2s)}, \quad k \leq n' \quad (\text{B152})$$

Os resultados obtidos a partir de (B152) com  $k = 0$ ,  $k = 1$ ,  $k = 2$  e a generalização para todo  $k \leq n'$ , no caso de um polinômio de grau  $n'$ , são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Coeficientes do polinômio  $f$  de grau  $n'$ .

$k$	$a_{k+1}$
0	$a_1 = -\frac{n'}{1 \cdot 2s} 2\mu a_0$
1	$a_2 = \frac{(-1)^2}{2 \cdot 1} \frac{n'(n'-1)}{(2s+1) \cdot 2s} (2\mu)^2 a_0$
2	$a_3 = \frac{(-1)^3}{3 \cdot 2 \cdot 1} \frac{n'(n'-1)(n'-2)}{(2s+2) \cdot (2s+1) \cdot 2s} (2\mu)^3 a_0$
$k \leq n'$	$a_k = \frac{(-1)^k}{k!} \frac{n'(n'-1) \cdots (n'-k+1)}{(2s+k-1) \cdot (2s+k-2) \cdots 2s} (2\mu)^k a_0$

Fonte: autoria própria, 2017.

Identificamos na expressão geral de  $a_k$  dada na última linha da tabela 10 que o numerador na segunda razão à direita da igualdade pode ser expresso como

$$n'(n'-1) \cdots (n'-k+1) = \frac{n'!}{(n'-k)!},$$

o que fornece para  $a_k$ :

$$a_k = \frac{(-1)^k}{k!} \frac{n'!}{(n'-k)!} \frac{1}{(2s+k-1) \cdot (2s+k-2) \cdots 2s} (2\mu)^k a_0. \quad (\text{B167})$$

É conveniente, apesar de não intuitivo que assim o seja, definirmos um novo parâmetro,  $a$ , como

$$a = 2s - 1. \quad (\text{B168})$$

Inserindo a definição (B168) em (B167), rescrevemos os coeficientes  $a_k$  como sendo:

$$a_k = \frac{(-1)^k}{k!} \frac{n!}{(n'-k)!} \frac{1}{(a+k) \cdot (a+k-1) \cdots (a+1)} (2\mu)^k a_0. \quad (\text{B169})$$

Substituindo a expressão geral para o parâmetro  $s$  encontrado na subseção B-3-1 na definição (B168) e realizando algumas manipulações algébricas simples, obtém-se para  $a$ :

$$a = 2l + 1 - 2\delta_l. \quad (\text{B170})$$

O parâmetro  $\delta_l$  foi definido no capítulo 2, equação (2.55). Conforme a fórmula (B170), o parâmetro  $a$  não corresponde a um número inteiro, o que impede a identificação do terceiro fator à direita da igualdade em (B169) como uma razão de fatoriais, **exceto** para as soluções não relativísticas, as quais correspondem à  $\delta_l = 0$ . Entretanto, como é mostrado na tabela 11 (propriedade **P2**), podemos identificar o referido fator, no caso geral, como a seguinte razão de **funções gama** [24,26]:

$$\frac{1}{(a+k) \cdot (a+k-1) \cdots (a+1)} = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+k+1)}. \quad (\text{B171})$$

Substituindo (B171) em (B169), obtém-se

$$a_k = \frac{(-1)^k}{k!} \frac{n!}{(n'-k)!} \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+k+1)} (2\mu)^k a_0. \quad (\text{B172})$$

A escolha do coeficiente  $a_0$  em (B172) é completamente arbitrária. Uma das possibilidades usualmente utilizada é escolher  $a_0$  de tal forma a fazer com que o coeficiente do termo de ordem  $n'$  da expansão para  $f$  (que é o termo de ordem mais alta) seja idêntico ao coeficiente de ordem  $n'$  da expansão em série da função  $\exp(-2\mu r)$ , ou seja, escolher  $a_0$  tal que

$$a_{n'} = \frac{(-1)^{n'}}{n'!} (2\mu)^{n'}. \quad (\text{B173})$$

A substituição de (B173) em (B172) com  $k = n'$ , fornece para  $a_0$ :

$$a_0 = \frac{1}{n'!} \frac{\Gamma(a+n'+1)}{\Gamma(a+1)}. \quad (\text{B174})$$

Tabela 11 – Algumas propriedades da função gama<sup>27</sup>.

Propriedade	
<b>P1</b>	$\Gamma(\nu + 1) = \nu\Gamma(\nu)$
<b>P2</b>	$(\nu + k)(\nu + k - 1)\cdots(\nu + 1) = \frac{\Gamma(\nu + k + 1)}{\Gamma(\nu + 1)} ; k \in \mathbb{N}$
<b>P3</b>	$\Gamma(n + 1) = n! ; n \in \mathbb{N}^*$
<b>P4</b>	$\frac{d^{\nu-k}}{dx^{\nu-k}} x^{\nu+a} = \frac{\Gamma(a + \nu + 1)}{\Gamma(a + k + 1)} x^{k+a} ; \nu, k \text{ inteiros}$

Fonte: autoria própria, 2017.

Substituindo o resultado (B174) para  $a_0$  em (B172), chegamos à expressão final para os coeficientes  $a_k$ :

$$a_k = \frac{(-1)^k}{k!(n'-k)!} \frac{\Gamma(a + n' + 1)}{\Gamma(a + k + 1)} (2\mu)^k. \quad (\text{B175})$$

Por fim, substituindo os coeficientes (B175) na expansão em série para a função  $f(r)$ , que corresponde a um polinômio de grau  $n'$ , tem-se que

$$f(r) = \sum_{k=0}^{n'} a_k r^k = \sum_{k=0}^{n'} \frac{(-1)^k}{k!(n'-k)!} \frac{\Gamma(a + n' + 1)}{\Gamma(a + k + 1)} (2\mu r)^k \equiv L_{n'}^a(2\mu r). \quad (\text{B176})$$

Os polinômios definidos em (B176) são conhecidos como **polinômios generalizados de Laguerre**, e denotados por  $L_{n'}^a(x)$ . No nosso problema específico, identificamos  $x = 2\mu r$  e, com isso,  $f(r) = L_{n'}^a(2\mu r)$ . Se  $a = 0$  (o que não ocorre no problema físico que estamos tratando), os polinômios  $L_{n'}^0(x) \equiv L_{n'}(x)$  são chamados de polinômios (ordinários) de Laguerre. Utilizando propriedades simples da função gama (veja tabela 11), podemos facilmente determinar os polinômios generalizados de Laguerre diretamente a partir de (B176). Alguns polinômios de Laguerre de grau baixo são apresentados na tabela 12.

---

<sup>27</sup> A função gama é definida como  $\Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} t^{\nu-1} \exp(-t) dt$ .

Tabela 12 – Polinômios generalizados de Laguerre de graus  $n' = 0$ ,  $n' = 1$  e  $n' = 2$ .

$n'$	$L_{n'}^a(x)$
0	$L_0^a(x) = 1$
1	$L_1^a(x) = a + 1 - x$
2	$L_2^a(x) = \frac{1}{2}(a+2)(a+1) - (a+2)x + \frac{1}{2}x^2$

Fonte: autoria própria, 2017.

É possível também obter os polinômios generalizados de Laguerre a partir de uma fórmula de Rodrigues, assim como as funções de Legendre. Para provar isso, realizamos algumas manipulações algébricas relativamente fáceis, porém não intuitivas, com os polinômios generalizados de Laguerre definidos como

$$L_{n'}^a(x) = \sum_{k=0}^{n'} \frac{(-1)^k}{k!(n'-k)!} \frac{\Gamma(a+n'+1)}{\Gamma(a+k+1)} x^k. \quad (\text{B177})$$

Multiplicamos primeiro a equação (B177) por  $n'!x^a \exp(-x)$ . Rearranjando um pouco os fatores, obtém-se

$$n'!x^a \exp(-x)L_{n'}^a(x) = \sum_{k=0}^{n'} \frac{n'!}{k!(n'-k)!} (-1)^k \exp(-x) \frac{\Gamma(a+n'+1)}{\Gamma(a+k+1)} x^{k+a}. \quad (\text{B178})$$

Identificamos no somatório em (B178):

$$\begin{cases} (-1)^k \exp(-x) = \frac{d^k}{dx^k} \exp(-x) \\ \frac{\Gamma(a+n'+1)}{\Gamma(a+k+1)} x^{k+a} = \frac{d^{n'-k}}{dx^{n'-k}} x^{n'+a} \end{cases}. \quad (\text{B179})$$

A primeira equação em (B179) é elementar. A segunda decorre diretamente da propriedade **P4** da função gama (consulte a tabela 11). Substituindo as equação (B179) em (B178) e isolando  $L_{n'}^a(x)$ , obtém-se

$$L_{n'}^a(x) = \frac{x^{-a} \exp(x)}{n'!} \sum_{k=0}^{n'} \frac{n'!}{k!(n'-k)!} \frac{d^k \exp(-x)}{dx^k} \frac{d^{n'-k} x^{n'+a}}{dx^{n'-k}}. \quad (\text{B180})$$

De acordo com a regra de Leibnitz – equação (B65) – identificamos o somatório em (B180) como a derivada de ordem  $n'$  do produto de funções  $\exp(-x)x^{n'+a}$ , o que leva diretamente a fórmula de Rodrigues para os polinômios generalizados de Laguerre:

$$L_n^a(x) = \frac{x^{-a} \exp(x)}{n!} \frac{d^{n'}}{dx^{n'}} [\exp(-x)x^{n'+a}]. \quad (\text{B181})$$

A equação (B181) fornece um meio muito eficiente para a obtenção dos polinômios generalizados de Laguerre, especialmente se o seu grau  $n'$  for elevado. As funções obtidas, obviamente, são idênticas àquelas obtidas diretamente de (B177), algumas das quais estão apresentadas na tabela 12.

Para completar o assunto e finalizar esta subseção, vamos encontrar a equação diferencial para as funções  $L_n^a(x)$ . Iniciamos com a mudança de variável  $2\mu r = x$  na equação diferencial para  $f$ ,

$$r \frac{d^2 f}{dr^2} + (2s - 2\mu r) \frac{df}{dr} + (\lambda - 2s\mu) f = 0. \quad (\text{B138})$$

Como  $f(r) = L(2\mu r) = L(x)$ , temos:

$$\begin{cases} \frac{df}{dr} = 2\mu \frac{dL}{dx} \\ \frac{d^2 f}{dr^2} = (2\mu)^2 \frac{d^2 L}{dx^2} \end{cases} \quad (\text{B182})$$

Substituindo as equações (B182) em (B138) e realizando a identificação  $2\mu r = x$ , obtém-se:

$$x \frac{d^2 L}{dx^2} + (2s - x) \frac{dL}{dx} + \left( \frac{\lambda}{2\mu} - s \right) L = 0. \quad (\text{B183})$$

De acordo respectivamente com (B151) e (B168), temos que  $\lambda/2\mu = n'+s$  e  $2s = a+1$ , o que permite rescrever (B183) como

$$x \frac{d^2 L}{dx^2} + (a+1-x) \frac{dL}{dx} + n' L = 0. \quad (\text{B183}')$$

A equação (B183') é a **equação generalizada** (ou **associada**) **de Laguerre** de grau  $n'$  e ordem  $a$ , e suas soluções são os polinômios generalizados de Laguerre. Se  $a = 0$ , a (B183) é chamada de equação (ordinária) de Laguerre e suas soluções são os polinômios de Laguerre,  $L_n(x)$ .

### B-3-4 Normalização dos Fatores Radiais

Partimos agora para a normalização dos fatores radiais. Para isso, precisaremos das seguintes integrais envolvendo as funções de Laguerre, obtidas de tabelas de integração:

$$\int_0^{\infty} x^{a+1} \exp(-x) [L_n^a(x)]^2 dx = (2n'+a+1) \frac{\Gamma(n'+a+1)}{n'!} \quad (\text{B184})$$

$$\int_0^{\infty} x^a \exp(-x) [L_n^a(x)]^2 dx = \frac{\Gamma(n'+a+1)}{n'!} \quad (\text{B185})$$

É útil resumir os resultados obtidos até agora para as funções radiais para facilitar a obtenção dos fatores de normalização. De acordo com a definição  $rR(r) = u(r)$ , a expressão (B135) para  $u(r)$  e a expressão (B176) para  $f(r)$ , temos para os fatores radiais:

$$R(r) = N \frac{u(r)}{r} = N \frac{r^s \exp(-\mu r) f(r)}{r} = N r^{s-1} \exp(-\mu r) L_n^a(2\mu r) \quad (\text{B186})$$

onde  $N$  é um fator de normalização a ser determinado. Na tabela 13 são reunidas as definições dos parâmetros  $\mu$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $\delta_l$  e  $n'$ , as relações entre eles e as expressões das energias não relativística e relativística.

#### a) Normalização não relativística

No caso não relativístico, como vimos na seção 2.1, a densidade de probabilidade para um estado estacionário é dada por

$$\rho(r) = [R(r)]^2. \quad (\text{B187})$$

A integral de normalização a ser obtida, nesse caso é dada por

$$\int_0^{\infty} [R(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (\text{B188})$$

Substituindo a equação (B186) na integral (B188) e identificando  $2s = a + 1$ , obtém-se após um pouco de álgebra,

$$N^2 \int_0^{\infty} r^{a+1} \exp(-2\mu r) [L_n^a(2\mu r)]^2 dr = 1, \quad (\text{B189})$$

Tabela 13 – Definições dos parâmetros  $\mu$ ,  $s$ ,  $a$  e  $n'$  e energias nos casos não relativístico e relativístico.

Parâmetro	Expressão não relativística ( $\alpha = 0$ )	Expressão relativística ( $\alpha = 1/137,04$ )
$\mu$	$\sqrt{\frac{2m E' }{\hbar^2}}$	$\sqrt{\frac{m^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2}}$
$s$	$l+1$	$\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}$
$a = 2s - 1$	$2l+1$	$2l+1 - 2\delta_l$
$\delta_l$	0	$\left(l + \frac{1}{2}\right) - \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}$
$n'$	$n-l-1$	$n-l-1$
Energia	$E' = -mc^2 \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2}$	$E = mc^2 \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{(n - \delta_l)^2}\right]^{-1/2}$

Fonte: autoria própria, 2017.

Após a identificação  $r = x/2\mu$ , a equação (B189) fornece:

$$N^2 \frac{1}{(2\mu)^{a+2}} \int_0^\infty x^{a+1} \exp(-x) [L_n^a(x)]^2 dx = 1. \quad (\text{B190})$$

A integral em (B190) é dada por (B184) e, assim, temos

$$N^2 \frac{1}{(2\mu)^{a+2}} (2n'+a+1) \frac{\Gamma(n'+a+1)}{n'!} = 1. \quad (\text{B191})$$

Substituindo agora  $a = 2l+1$  e  $n' = n-l-1$  em (B191), e usando que  $\Gamma(n+l+1) = (n+l)!$ , obtém-se diretamente de (B191) o fator de normalização não relativístico:

$$N = \left[ \frac{(2\mu)^3 (n-l-1)!}{2n (n+l)!} \right]^{1/2} (2\mu)^l. \quad (\text{B192})$$

Falta agora encontrar a expressão do parâmetro  $\mu$  não relativístico. Da segunda coluna da tabela 13, temos que

$$\mu = \sqrt{\frac{2m |E'|}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{m^2 c^2 \alpha^2 Z^2}{\hbar^2 n^2}} = \frac{Z}{a_0 n}, \quad (\text{B193})$$

onde utilizamos a definição do raio de Bohr,  $a_0$ , dado nas equações (A6) e (A14) (consulte o apêndice A para detalhes). Assim, fazendo  $s = l + 1$ ,  $a = 2l + 1$  e  $n' = n - l - 1$  e substituindo o fator de normalização encontrado na equação (B186), a forma final da do fator radial não relativístico fica sendo dada por

$$\begin{cases} R_{nl}(r) = \left[ \frac{(2\mu)^3 (n-l-1)!}{2n (n+l)!} \right]^{1/2} (2\mu r)^l \exp(-\mu r) L_{n-l-1}^{2l+1}(2\mu r) \\ \mu = \frac{Z}{a_0 n} \end{cases} \quad (\text{B194})$$

com  $L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$  dado pela fórmula de Rodrigues (B181).

## b) Normalização relativística

Para a normalização do fator radial relativístico, conforme visto na seção 2.1, precisamos considerar que para um estado estacionário a densidade de probabilidade é dada por

$$\rho(r) = [R(r)]^2 \frac{E + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r}{mc^2}. \quad (\text{B195})$$

Nesse caso, a integral de normalização a ser obtida fica sendo

$$\int_0^\infty [R(r)]^2 \frac{E + Ze^2/4\pi\epsilon_0 r}{mc^2} r^2 dr = 1, \quad (\text{B196})$$

ou, em termos da constante de estrutura fina,

$$\int_0^\infty [R(r)]^2 \left( \frac{E}{mc^2} + \frac{\hbar\alpha Z}{mcr} \right) r^2 dr = 1. \quad (\text{B196}')$$

Substituindo a equação (B186) na integral (B196') e identificando novamente  $2s = a + 1$  e  $r = x/2\mu$ , obtém-se, após algumas manipulações algébricas,

$$N^2 \left[ \frac{E}{mc^2} \frac{1}{(2\mu)^{a+2}} \int_0^\infty x^{a+1} \exp(-x) [L_{n'}^a(x)]^2 dx + \frac{\hbar\alpha Z}{mc} \frac{2\mu}{(2\mu)^{a+2}} \int_0^\infty x^a \exp(-x) [L_{n'}^a(x)]^2 dx \right] = 1. \quad (\text{B197})$$

A equação (B197) poderia ser expressa de diversas outras formas. No entanto, consideramos que a maneira como a escrevemos é a mais conveniente para nossos propósitos. As integrais em (B197) são dadas por (B184) e (B185), o que nos leva a

$$N^2 \left[ \frac{E}{mc^2} \frac{1}{(2\mu)^{a+2}} (2n'+a+1) \frac{\Gamma(n'+a+1)}{n!} + \frac{\hbar\alpha Z}{mc} \frac{2\mu}{(2\mu)^{a+2}} \frac{\Gamma(n'+a+1)}{n!} \right] = 1. \quad (\text{B198})$$

Substituindo  $a = 2l + 1 - 2\delta_l$ ,  $n' = n - l - 1$  e, apenas no último termo entre colchetes,  $\mu = \sqrt{m^2 c^4 - E^2} / \hbar^2 c^2$  em (B198), obtém-se:

$$N^2 \frac{1}{(2\mu)^{2(l-\delta_l)}} \frac{1}{(2\mu)^3} \frac{\Gamma(n+l+1-2\delta_l)}{(n-l-1)!} 2 \underbrace{\left[ \frac{E}{mc^2} (n-\delta_l) + \alpha Z \sqrt{1 - \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2} \right]}_X = 1. \quad (\text{B199})$$

Podemos simplificar bastante o fator identificado por  $X$  em (B199). Para isso, tomamos a expressão da energia relativística  $E$  dada na terceira coluna da tabela 13 e substituímos na definição de  $X$ :

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{\left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]^{1/2}} (n-\delta_l) + \alpha Z \sqrt{1 - \frac{1}{1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2}}} = \\ &= \frac{1}{\left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]^{1/2}} (n-\delta_l) + \alpha Z \frac{Z\alpha}{(n-\delta_l)} \frac{1}{\left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]^{1/2}} \\ &= (n-\delta_l) \frac{\left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]}{\left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]^{1/2}} = (n-\delta_l) \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]^{1/2} \\ &\Rightarrow X = (n-\delta_l) \frac{mc^2}{E}. \end{aligned} \quad (\text{B200})$$

Retornando com o resultado (B200) para  $X$  em (B199), obtemos

$$N^2 \frac{1}{(2\mu)^{2(l-\delta_l)}} \frac{1}{(2\mu)^3} \frac{\Gamma(n+l+1-2\delta_l)}{(n-l-1)!} 2(n-\delta_l) \frac{mc^2}{E} = 1. \quad (\text{B201})$$

Finalmente, isolando  $N$  em (B201), encontramos para o fator de normalização relativístico:

$$N = \sqrt{\frac{E}{mc^2} \left[ \frac{(2\mu)^3}{2(n-\delta_l)} \frac{(n-l-1)!}{\Gamma(n+l+1-2\delta_l)} \right]^{1/2}} (2\mu)^{l-\delta_l}. \quad (\text{B202})$$

Pela comparação entre o fator de normalização relativístico – equação (B202) – com a sua contrapartida não relativística – equação (B192) – verifica-se que a o primeiro pode ser obtido facilmente do segundo pelas seguintes “modificações relativísticas”:

$$\begin{cases} N \rightarrow \sqrt{E/mc^2} N \\ n \rightarrow n - \delta_l \\ l \rightarrow l - \delta_l \end{cases}. \quad (\text{B203})$$

Resta-nos encontrar a expressão do parâmetro  $\mu$  relativístico. Da terceira coluna da tabela 13, temos que

$$\begin{aligned} \mu &= \sqrt{\frac{m^2 c^4 - m^2 c^4 \left[ 1 + Z^2 \alpha^2 / (n - \delta_l)^2 \right]^{-1}}{\hbar^2 c^2}} = \frac{mc}{\hbar} \sqrt{1 - \frac{1}{1 + Z^2 \alpha^2 / (n - \delta_l)^2}} = \\ &= \frac{Z}{a_0 \sqrt{(n - \delta_l)^2 + Z^2 \alpha^2}} \end{aligned} \quad (\text{B204})$$

onde utilizamos novamente a definição do raio de Bohr,  $a_0$ , dado nas equações (A6) e (A14). Assim, com os parâmetros  $s$ ,  $a$  relativísticos dados na tabela 13, fazendo  $n' = n - l - 1$  e substituindo o fator de normalização encontrado em (B186), a forma final do fator radial relativístico fica sendo dada por

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{E}{mc^2}} \left[ \frac{(2\mu)^3}{2(n-\delta_l)} \frac{(n-l-1)!}{\Gamma(n+l+1-2\delta_l)} \right]^{1/2} (2\mu r)^{l-\delta_l} \exp(-\mu r) L_{n-l-1}^{2(l-\delta_l)+1}(2\mu r) \\ \delta_l = \left( l + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - Z^2 \alpha^2} \\ \mu = \frac{Z}{a_0 \sqrt{(n-\delta_l)^2 + Z^2 \alpha^2}} \\ \frac{E}{mc^2} = \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-\delta_l)^2} \right]^{-1/2} \end{array} \right. \quad (\text{B205})$$

com  $L_{n-l-1}^{2(l-\delta_l)+1}(2\mu r)$  dado novamente pela fórmula de Rodrigues (B181). Comparando a solução final relativística (2.229) com a solução não relativística (B194), inferimos que a segunda pode ser obtida **formalmente** a partir da primeira simplesmente tomando  $\alpha = 0$ , o que garante que  $\delta_l = 0$  e  $E/mc^2 = 1$ .

#### B-4 As Funções de Onda Hidrogenóides

Na tabela 14 são apresentados os fatores radiais  $R_{nl}(r)$  não relativísticos dos orbitais pertencentes aos subníveis  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  – obtidos das equações (B194) – bem como as **funções de distribuição radiais** (RDFs, radial distribution functions)  $D_{nl}(r)$  correspondentes, as quais são definidas como segue [23]. Num estado quântico caracterizado por determinado par de valores  $(n, l)$ , a probabilidade (obviamente infinitesimal)  $P_{nl}(r, r+dr)$  de encontrar o elétron num intervalo de distância ao núcleo entre  $r$  e  $r+dr$  é dada, segundo a definição de densidade de probabilidade, por

$$P_{nl}(r, r+dr) = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr, \quad (\text{B206})$$

onde o fator  $r^2$  decorre da expressão do elemento de volume  $dv$  em coordenadas esféricas. A função de distribuição radial de probabilidades é definida como

$$D_{nl}(r) = [R_{nl}(r)]^2 r^2, \quad (\text{B207})$$

e corresponde à probabilidade por unidade de distância radial. A integração de  $D_{nl}(r)$  entre duas distâncias, digamos,  $r = a$  e  $r = b$  ( $a < b$ ), fornece a probabilidade de encontrar o elétron entre essas duas distâncias,  $P_{nl}(a, b)$ . Ou seja,

$$P_{nl}(a, b) = \int_a^b [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr. \quad (\text{B208})$$

Tabela 14 – Fatores radiais dos orbitais hidrogenóides não relativísticos e correspondentes RDF's dos dois primeiros níveis de energia.

$n$	$l$	Subnível	$R_{nl}(r)$	$D_{nl}(r)$
1	0	1s	$\left(\frac{4Z^3}{a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$	$\frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 \exp(-2Zr/a_0)$
2	0	2s	$\left(\frac{Z^3}{8a_0^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$	$\frac{Z^3}{8a_0^3} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 r^2 \exp(-Zr/a_0)$
	1	2p	$\left(\frac{Z^5}{24a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0)$	$\frac{Z^5}{24a_0^5} r^4 \exp(-Zr/a_0)$

Fonte: autoria própria, 2017.

Os orbitais atômicos não relativísticos completos dos primeiros dois níveis de energia, incluindo os fatores angulares, são apresentados na tabela 15. Essas funções são importantes mesmo no tratamento relativístico do átomo de hidrogênio, pois permitem a obtenção das correções relativísticas para a energia empregando teoria de perturbação, como mostrado na seção 3.6 deste trabalho.

Uma discussão dos efeitos físicos relacionados diretamente à forma dos orbitais atômicos não faz parte dos objetivos deste trabalho e pode ser encontrada na literatura [21,23]. Também não temos aqui o objetivo de realizar uma discussão detalhada dos orbitais relativísticos [18]. Vale mencionar, no entanto, que para números atômicos suficientemente grandes, as funções relativísticas de Klein-Gordon (B205) se apresentam contraídas em relação às análogas não relativísticas (B194). Esse efeito de “contração relativística” tem maior impacto sobre as propriedades de átomos pesados da tabela periódica, como a estabilização de certos estados de

oxidação, por exemplo<sup>28</sup>. A racionalização semi-clássica desse efeito de contração é relativamente simples. Lembramos primeiro que, numa trajetória circular de Bohr (consulte o apêndice A), a distância entre o elétron e o núcleo  $r$  e a razão entre velocidade orbital do elétron  $v$  e a velocidade da luz  $c$  são dadas, respectivamente, por:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \frac{n^2}{Z} \quad (\text{B209})$$

e

$$\frac{v}{c} = \alpha \frac{Z}{n}. \quad (\text{B210})$$

Façamos a seguinte modificação relativística na massa do elétron,  $m$ :

$$m \rightarrow m(v) = \frac{m}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (\text{B211})$$

onde  $m(v)$  é a chamada “massa relativística” do elétron. Substituindo a equação (B211) em (B209), e levando em consideração a relação (B210), encontramos para  $r$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \frac{n^2}{Z} \sqrt{1 - \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2}, \quad (\text{B212})$$

ou, utilizando a definição (A6) para o raio de Bohr ( $a_0$ ),

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z} \sqrt{1 - \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2}. \quad (\text{B213})$$

O raio relativístico dado por (B213) é claramente menor que o raio não relativístico dado por (B209), justificando a contração mencionada. Observa-se ainda que quanto maior for o número atômico, maior deve ser este efeito. Isso se justifica, pois quanto maior for o valor de  $Z$ , maior será a aceleração centrípeta do elétron e maior será a sua velocidade orbital. Ou seja, para valores de  $Z$  grandes o elétron necessariamente entra num regime de velocidades em que os efeitos relativísticos se tornam importantes.

---

<sup>28</sup> O mesmo efeito também é observado nas soluções da equação de Dirac [18].

Tabela 15 – Orbitais hidrogenóides não relativísticos dos dois primeiros níveis de energia.

$n$	$l$	$m$	Orbital	$\psi_{nlml}^{(\pm)}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	1s	$\left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$
2	0	0	2s	$\left(\frac{Z^3}{32\pi a_0^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$
	1	0	$2p_z$	$\left(\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta$
		$\pm 1$	$2p_x$	$\left(\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \cos \phi$
		$\pm 1$	$2p_y$	$\left(\frac{Z^5}{32\pi a_0^5}\right)^{1/2} r \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \sin \phi$

Fonte: autoria própria, 2017.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] RUTHERFORD, E. The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom. **Philosophical Magazine**, v. 21, n. 125, p. 669-688, fev, 1911.
- [2] HERZBERG, G. **Atomic Spectra and Atomic Structure**. Mineola: Dover Publications. 1944.
- [3] NIST Atomic Spectra Database. Disponível em: < <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>>. Acesso em 28/12/2017.
- [4] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [5] MESSIAH, A. **Quantum Mechanics**. Mineola: Dover Publications. 1999.
- [6] DE TOLEDO PIZA, A. F. R. **Mecânica Quântica**. São Paulo: Edusp, 2002.
- [7] SAKURAI, J. J. **Advanced Quantum Mechanics**. Addison-Wesley. 1967.
- [8] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. Addison-Wesley. 1994.
- [9] GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall. 2005.
- [10] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum Mechanics**. v. 2. Paris: Wiley-VCH. 2005.
- [11] SCHIFF, L. I. **Quantum Mechanics**. 2. ed. New York : Mcgraw-Hill Company, 1955.
- [12] GREINER, W. **Relativistic Quantum Mechanics: Wave Equations**. 3. ed. Berlin: Springer, 2000.
- [13] PAULI, W.; WEISSKOPF, V. F. **Helvetica Physica Acta**, v. 7, n.709, p. 709-731, 1934.
- [14] MANDL, F. **Introduction to Quantum Field Theory**. New York: Interscience, 1959.
- [15] LEVICH, B. G. **Theoretical Physics: an Advanced Text**. v. 3. Amsterdam: North-Holland, 1973.
- [16] DIRAC, P. A. M. **The Quantum Theory of the Electron**. Proceedings of the Royal Society of London, series A, v. 117, n. 778, p. 610-624, fev, 1928.
- [17] DIRAC, P. A. M. **The Principles of Quantum Mechanics**. 4. ed. Oxford: Oxford University Press. 1958.
-

- [18] REIHER, M.; WOLF, A. **Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science**. Weinheim: Wiley-VCH. 2009.
- [19] LAWDEN, D. F. **The Mathematical Principles of Quantum Mechanics**. Mineola: Dover Publications. 2005.
- [20] DEMTRÖDER, W. **Atoms, Molecules and Photons: an Introduction to Atomic-, Molecular-, and Quantum Physics**. 2. ed. Berlin: Springer, 2010.
- [21] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall. 1999.
- [22] LI, W.; ZHOU G.; MAK, T. C. W. **Advanced Structural Inorganic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press. 2008.
- [23] PAULING, L.; WILSON Jr., E. B. **Introduction to Quantum Mechanics**. New York: McGraw-Hill, 1935.
- [24] BARCELOS NETO, J. **Métodos Matemáticos para Físicos**. v. 2. São Paulo: Livraria da Física. 2011.
- [25] MAIA, M. D. **Introdução aos Métodos da Física-Matemática**. Brasília: UnB. 2000.
- [26] ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Mathematical Methods for Physicists**. 6. ed. Elsevier Academic Press. 2005.
-