



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

COQ 875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos | 2026.2



Lista 02 - Fundamentos da Mecânica Quântica

Prof. Elvis Soares

Data de Entrega: 29/7/26

1. **Comutadores:** Mostre que o comutador $[\hat{X}, \hat{P}_x]$ na base de posição é escrito como

$$[\hat{X}, \hat{P}_x] = i\hbar.$$

2. **Partícula na caixa unidimensional: (Seção 3-4 McQuarrie)** Consideremos o problema unidimensional de uma partícula confinada em um potencial do tipo

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & x > L \end{cases}$$

Assumindo que os autoestados de energia desse sistema sejam dados pelas funções de onda

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ A_n \sin(k_n x), & 0 \leq x \leq L \\ 0, & x > L \end{cases}$$

onde $n = 1, 2, \dots, \infty$.

- (a) Usando as condições de contorno para $\psi_n(x)$ em $x = 0$ e $x = L$, determine as constantes k_n ;
- (b) Usando a condição de normalização para $\psi_n(x)$, determine as constantes A_n .
- (c) Usando a equação de Schrodinger, determine os autovalores de energia E_n .

(d) Mostre que os autoestados de energias distintas são ortogonais entre si, ou seja,

$$\int_0^L \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \delta_{nm}.$$

(e) Determine os seguintes valores esperados $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$.

3. **Espectro rotacional:** A equação de Schrodinger para o movimento rotacional de uma molécula diatômica é dada por

$$\frac{L^2}{2I}\psi(\theta, \phi) = E_{\text{rot}}\psi(\theta, \phi)$$

com L^2 sendo o operador de momento angular e I o momento de inércia da molécula.

(a) Mostre que os autovalores de energia são dados por

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

onde I é o momento de inércia da molécula. Determine o número de estados degenerados para cada nível de energia.

(b) Para a molécula de CO, sabemos que o momento de inércia é $I = 1.46 \times 10^{-46}$ kg m². Determine os autovalores de energia para $l = 0, 1, 2, 3$.

(c) Determine a diferença de energia entre os níveis $l = 0$ e $l = 1$ e determine a frequência da radiação emitida ou absorvida durante a transição entre esses níveis. Use a relação $E = h\nu$. Identifique a região do espectro eletromagnético em que essa radiação se encontra.

4. **Espectro vibracional:** A equação de Schrodinger para o movimento vibracional de uma molécula diatômica em um potencial harmônico unidimensional é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right] \psi(x) = E_{\text{vib}}\psi(x)$$

com seus autovalores de energia dados por

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

onde μ é a massa reduzida da molécula, k é a constante de força do potencial harmônico e $\omega = \sqrt{k/\mu}$ é a frequência angular do oscilador harmônico.

(a) Para a molécula de CO, sabemos que a constante de força é $k = 1902$ N/m e a massa reduzida é $\mu = 1.14 \times 10^{-26}$ kg. Determine os autovalores de energia para $v = 0, 1, 2, 3$.

(b) Determine a diferença de energia entre os níveis $v = 0$ e $v = 1$ e determine a frequência da radiação emitida ou absorvida durante a transição entre esses níveis. Use a relação $E = h\nu$. Identifique a região do espectro eletromagnético em que essa radiação se encontra.

5. **Átomo de hidrogênio:** A equação de Schrodinger para o átomo de hidrogênio é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

com seus autovalores de energia dados por

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ é o raio de Bohr, μ é a massa reduzida do elétron e do núcleo, e é a carga do elétron e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

Os autoestados de energia são dados por

$$|n, l, m\rangle \equiv \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

onde $R_{nl}(r)$ são as funções radiais e $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos.

- (a) Usando os valores das constantes físicas, determine os valor do raio de Bohr a .
- (b) Usando os valores das constantes físicas, determine os autovalores de energia E_n para $n = 1, 2, 3$.
- (c) Usando a definição dos orbitais atômicos como sendo

$$\begin{aligned} |1s\rangle &= |1, 0, 0\rangle, & |2s\rangle &= |2, 0, 0\rangle, \\ |2p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 1, -1\rangle - |2, 1, 1\rangle), & |2p_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|2, 1, -1\rangle + |2, 1, 1\rangle), & |2p_z\rangle &= |2, 1, 0\rangle, \end{aligned}$$

determine as formas funcionais dos orbitais atômicos $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ em termos dos harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$ dados na forma

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{1-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}, & Y_{10}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, & Y_{11}(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}, \end{aligned}$$

e das funções radiais $R_{nl}(r)$ dadas na forma

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} e^{-r/a}, \\ R_{20}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a}, & R_{21}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a}. \end{aligned}$$