II Átomos de 1 elétron e o momento angular orbital

II.1 Átomo de hidrogênio

Vamos agora considerar a hamiltoniana de duas partículas, $\underline{1}$ e $\underline{2}$, que interagem segundo um potencial que só depende da distância entre elas

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V\left(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|\right)$$

Neste caso,

$$\frac{p_1^2}{2m_1} \to -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2$$

e

$$\frac{p_2^2}{2m_2} \to -\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2$$

onde os laplacianos referem-se às coordenadas (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2). Esta hamiltoniana pode ser facilmente escrita em um novo sistema de coordenadas composto pela coordenada do C.M. do sistema

$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

e pela posição relativa entre as duas partículas $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Desta maneira podemos escrever as diversas derivadas parciais em $(\nabla_1)_i$ e $(\nabla_2)_i$, com o índice i representando as direções x, y, z, como

$$\begin{aligned}
(\nabla_1)_i &= \sum_j \frac{\partial R_j}{\partial (r_1)_i}(\nabla_R)_j + \sum_j \frac{\partial r_j}{\partial (r_1)_i}(\nabla_r)_j \\
&= \frac{m_1}{m_1 + m_2}(\nabla_R)_i + (\nabla_r)_i
\end{aligned}$$

pois

$$\frac{\partial R_j}{\partial (r_1)_i} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\delta_{ij}$$

e

$$\frac{\partial r_j}{\partial (r_1)_i} = \delta_{ij}.$$

Para a segunda partícula,

$$\begin{aligned}
(\nabla_2)_i &= \sum_j \frac{\partial R_j}{\partial (r_2)_i}(\nabla_R)_j + \sum_j \frac{\partial r_j}{\partial (r_2)_i}(\nabla_r)_j \\
&= \frac{m_2}{m_1 + m_2}(\nabla_R)_i - (\nabla_r)_i
\end{aligned}$$

pois

$$\frac{\partial R_i}{\partial (r_2)_j} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\delta_{ij}$$

e

$$\frac{\partial r_i}{\partial (r_2)_j} = -\delta_{ij}.$$

Então:

$$\begin{aligned}
\frac{\nabla_1^2}{m_1} &= \frac{m_1}{(m_1 + m_2)^2}\nabla_R^2 + \frac{2}{m_1 + m_2}\nabla_R \cdot \nabla_r + \frac{1}{m_1}\nabla_r^2 \\
\frac{\nabla_2^2}{m_2} &= \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2}\nabla_R^2 - \frac{2}{m_1 + m_2}\nabla_R \cdot \nabla_r + \frac{1}{m_2}\nabla_r^2 \\
\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2}\left\{\frac{\nabla_1^2}{m_1} + \frac{\nabla_2^2}{m_2}\right\} &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2
\end{aligned}$$

onde $\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ ou $\mu = \underbrace{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}_{\text{massa reduzida}}$ e $M \equiv m_1 + m_2$.

Assim podemos escrever a hamiltoniana transformada como

$$H=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V\left(r\right)$$

e a parte do centro de massa pode ser resolvida trivialmente. Este fato é decorrência da simetria de translação de H, pois $H\left(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right)=H\left(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{r}_1+\mathbf{a},\mathbf{r}_2+\mathbf{a}\right)$ e, portanto, o momento linear total do C.M., $\mathbf{p}=\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2$, se conserva, ou seja, o C.M. move-se como uma partícula livre de energia $p^2/2M$ e resta-nos resolver o problema

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V\left(r\right)\right\}\psi\left(\mathbf{r}\right)=E\psi\left(\mathbf{r}\right),$$

que é um problema de força central.

Em particular, no caso de $V\left(r\right)=-kZe^2/r$ ($k\equiv 1/4\pi\epsilon_0$) podemos pensar em um elétron interagindo com um núcleo com Z prótons e a hamiltoniana acima nos dá o espectro de energia (e auto estados) do átomo de hidrogênio ($Z=1$). Neste caso a massa reduzida $\mu=\frac{m_e m_p}{m_e+m_p}$. Como a massa do próton é 2000 vezes maior que a do elétron podemos escrever $\mu=m_e\left(\frac{1}{1+\frac{m_e}{m_p}}\right)\approx m_e\left(1-\frac{m_e}{m_p}\right)\approx m_e$. Então, no átomo de hidrogênio, teremos o C.M. praticamente localizado no núcleo atômico (próton) e a massa reduzida é a própria massa eletrônica.

II.2 Forças Centrais

Estamos, então, interessados em estudar a equação de Schrödinger correspondente à hamiltoniana de uma partícula de massa m em um potencial central $V(r)$,

$$H=\frac{p^2}{2m}+V\left(r\right)$$

onde $r=|\mathbf{r}|$. Então,

$$H\psi\left(\mathbf{r}\right)=E\psi\left(\mathbf{r}\right)$$

onde

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\left(r\right).$$

Escrevendo o operador laplaciano nas conhecidas coordenadas esféricas,

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

onde

$$\begin{cases} r\geq 0 \\ 0\leq\theta\leq\pi \\ 0\leq\varphi\leq 2\pi, \end{cases}$$

o problema de auto valores fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right\}+V\left(r\right)\psi\left(\mathbf{r}\right)=E\psi\left(\mathbf{r}\right)$$

ou ainda

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\psi\left(\mathbf{r}\right)\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]\right\}+V\left(r\right)\psi\left(\mathbf{r}\right)=E\psi\left(\mathbf{r}\right). \tag{1}$$

Usando o método de separação de variáveis tentamos uma solução da forma $\psi\left(\mathbf{r}\right)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ que levada em (1) nos dá

$$\begin{aligned} &- \frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}{r}\frac{d^2}{dr^2}\left(rR\left(\mathbf{r}\right)\right)+\frac{R(r)\Phi(\varphi)}{r^2}\left[\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}\right\} \\ &+ V\left(r\right)R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)=ER(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \end{aligned} \tag{2}$$

Dividindo esta equação por $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{rR(r)}\frac{d^2}{dr^2}\left(rR\left(\mathbf{r}\right)\right)+\frac{1}{r^2\Theta(\theta)}\left[\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\frac{1}{\Phi(\varphi)r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}\right\}+V\left(r\right)=E. \tag{3}$$

Fazendo os termos dependentes exclusivamente de θ e φ constantes, ou seja,

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=-m_l^2 \tag{4}$$

e

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\left[\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]-\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}=-l(l+1), \tag{5}$$

onde as formas das constantes,$-m_l^2$ e $-l(l+1)$, foram escolhidas por futura conveniência. Levando estes resultados em (3) podemos escrever

$$-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{d^2}{dr^2}\left(rR(r)\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r)+V\left(r\right)R(r)=ER(r). \tag{6}$$

A solução de (4) pode ser facilmente escrita como $\Phi(\phi)=e^{im_l\phi}$ e se impusermos a condição $\Phi(\phi)=\Phi(\phi+2n\pi)$ devemos ter $m_l=0,\pm1,\pm2,...$ Reescrevendo agora a equação (5) em termos da variável $z=\cos\theta$ temos

$$\frac{d}{dz}\left[(1-z^2)\frac{d\Theta(z)}{dz}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m_l^2}{1-z^2}\right]\Theta(z)=0, \tag{7}$$

cuja solução pode ser escrita, para l e m_l fixos, como

$$\Theta_{lm_l}(z)=(1-z^2)^{|m_l|/2}\frac{d^{|m_l|}P_l(z)}{dz^{|m_l|}}, \tag{8}$$

onde $P_l(z)$ obedece à seguinte equação diferencial

$$(1-z^2)\frac{d^2P_l(z)}{dz^2}-2z\frac{dP_l(z)}{dz}+l(l+1)P_l(z)=0. \tag{9}$$

Esta equação pode ser resolvida por série de potências, $P_l(z)=\sum\limits_{k=0}^{\infty}a_kz^k$, que resulta na relação de recorrência

$$a_{j+2}=\frac{j(j+1)-l(l+1)}{(j+1)(j+2)}a_j. \tag{10}$$

Desta forma vemos que a razão $a_{j+2}/a_j\to1$ quando $j\to\infty$, o que implica em que os valores de $P_l(\pm1)$ $(\theta=0\,\mathrm{ou}\,\pi)$ divergem e, consequentemente, devemos truncar a série em um valor finito de j, o que pode facilmente ser feito se restringirmos os valores de j a $j=0,1,..,l$. Ou seja a solução desejada é um polinômio de grau l. Este resultado implica ainda que devido à definição (8) de $\Theta_{lm_l}(z)$, os valores possíveis de m_l são $m_l=0,\pm1,\pm2....\pm l$, para que as derivadas presentes nesta equação resultem em valores não nulos para a função de onda.
A função $\Theta_{lm_l}(z)$ acima definida é a chamada *função associada de Legendre*, que é encontrada na literatura como $P_l^{m_l}(z)$ enquanto que os $P_l(z)$ são os *polinômios de Legendre*. Convém observar que $P_l(z)=P_l^{m_l=0}(z)$ e que podem ainda ser escritos como

$$P_l(z)=\frac{(-1)^l}{2^l l!}\frac{d^l}{dz^l}(1-z^2)^l. \tag{11}$$

De posse destes resultados, passemos à resolução da equação radial (6) para o potencial coulombiano $V(r)=-kZe^2/r$. Definindo $u\left(r\right)\equiv rR\left(r\right)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{l\left(l+1\right)\hbar^2}{2mr^2}u-\frac{kZe^2}{r}u=Eu$$

Lembrando dos resultados da teoria de Bohr

$$E_n=-\frac{E_I}{n^2},\quad r_n=n^2a_0\quad \mathrm{e}\quad v_n=\frac{v_0}{n}$$

com

$$E_I = \frac{mk^2Z^2e^4}{2\hbar^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mkZe^2} \quad \text{e} \quad v_0 = \frac{kZe^2}{\hbar} \quad (\text{obviamente } E_I = \frac{kZe^2}{2a_0})$$

podemos reescrever a hamiltoniana como

$$\frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)u}{\rho^2} + \frac{2u}{\rho} - \lambda^2 u = 0$$

onde $\rho \equiv \frac{r}{a_0}$ e $\lambda \equiv \sqrt{-\frac{E}{E_I}}$. Como estamos interessados em estados ligados $E < 0 \Rightarrow \lambda > 0$. Então, vamos tentar uma solução $u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\lambda\rho}y(\rho)$. A equação obedecida por $y(\rho)$ é

$$\frac{d^2y}{d\rho^2} + 2\left[\frac{(l+1)}{\rho} - \lambda\right]\frac{dy}{d\rho} + \frac{2}{\rho}\left[1 - \lambda(l+1)\right]y = 0$$

que pode ser resolvida por séries da forma $y(\rho) = \sum\limits_{q=0}^{\infty} c_q\rho^q$. A relação de recorrência resultante é

$$c_q = \frac{2\left[(q+l)\lambda - 1\right]}{q(q+2l+1)}c_{q-1}$$

Dado um l fixo e $q \to \infty$, ${}^{c_q}\!/_{c_{q-1}} \to {}^{2\lambda}\!/_{q} = 2\lambda\frac{(q-1)!}{q!}$ que implica em $y(\rho) \sim e^{2\lambda\rho}$ quando $\rho \to \infty$.
Consequentemente a série deve ser truncada para um dado valor $q = k$ (inteiro). Para tal devemos ter apenas alguns valores permitidos para λ, ou seja,

$$\lambda_{kl} = \frac{1}{k+l} \Rightarrow E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2} \quad \text{onde } k = 1, 2, 3\ldots$$

A relação de recorrência torna-se então

$$c_q^{(k)} = (-1)^q\left(\frac{2}{k+l}\right)^q\frac{(2l+1)!}{q!\,(q+2l+1)!}c_0$$

Definindo $k + l \equiv n$ e lembrando que $k = 1, 2, \ldots$ e $l = 0, 1, 2, \ldots$ vemos que, fixado n, os únicos valores de l possiveis são $l = 0, 1, \ldots, n-1$ e cada um destes níveis é $(2l+1)$ degenerado. Assim a degenerescência de um estado com n fixo é

$$\begin{aligned} g_n &= \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) \\ &= 2\frac{(n-1)n}{2} + n \\ &= n^2 \end{aligned}$$

Se ainda levarmos em conta a degenerescência de spin (que veremos mais tarde) teremos $g_n = 2n^2$ que é a chamada degenerescência acidental do átomo de hidrogênio. Na realidade esta alta degenerescência está ligada ao fato de que em um potencial coulombiano o semieixo maior de uma órbita eliptica é uma constante de movimento, ou seja, a órbita não precessiona.
Alguns exemplos das funções radiais podem ser trivialmente calculados (lembre-se que $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$)

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2a_0^{-3/2}e^{-r/a_0} \\ R_{20}(r) &= 2(2a_0)^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)e^{-2/2a_0} \\ R_{11}(r) &= (2a_0)^{-3/2}\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0} \end{aligned}$$

e sua fórmula geral é

$$R_{nl}(r) = -\left\{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3}\right\}^{1/2}e^{-r/na_0}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

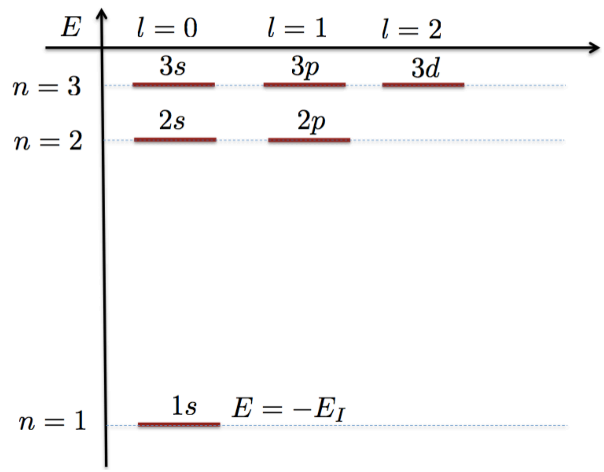
onde

$$L_{n+l}^{2l+1}\left(\rho\right)=\sum_{k=0}^{2-l-1}\frac{\left(-1\right)^{k+l}\left[\left(n+l\right)!\right]^{2}\rho^{k}}{\left(n-l-1-k\right)!\left(2l+1+k\right)!}$$

é o *polinômio associado de Laguerre.*
As funções de onda dos níveis de energia (nl) mais baixos são

$$\begin{aligned}
1s &\rightarrow \psi_{100}\left(r,\theta,\varphi\right)=\left(\pi a_0^3\right)^{-1/2}e^{-r/a_0}\\
2s &\rightarrow \psi_{200}\left(r,\theta,\varphi\right)=\left(8\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(1-r/2a_0\right)e^{-r/2a_0}\\
2p &\rightarrow \begin{cases}\psi_{211}\left(r,\theta,\varphi\right)=-\left(64\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta e^{i\varphi}\\ \psi_{210}\left(r,\theta,\varphi\right)=\left(32\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right)e^{-r/2a_0}\cos\theta\\ \psi_{21-1}\left(r,\theta,\varphi\right)=\left(64\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta e^{-i\varphi}\end{cases}
\end{aligned}$$

onde os níveis $s\leftrightarrow l=0, p\leftrightarrow l=1, d\leftrightarrow l=2$, etc.



Estas funções de onda já estão apropriadamente normalizadas, o que foi feito através da determinação da constante $\mathcal{N}_{nlm_l}$ usando que $\psi_{nlm_l}(\mathbf{r})=\mathcal{N}_{nlm_l}R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)e^{im_l\varphi}$ deve ser tal que

$$|\psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2=|\mathcal{N}_{nlm_l}|^2\int_0^\infty dr\,r^2\,R_{nl}^2(r)\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}d(\cos\theta)\,d\varphi\,\Theta_{lm_l}^2(\cos\theta)=1. \tag{12}$$

Usando a equação (8) pode-se mostrar a seguinte relação de ortogonalidade:

$$\int_{-1}^{1}dz\,P_l^{m_l}(z)\,P_{l'}^{m_l'}(z)=\frac{2}{(2l+1)}\frac{(l+m_l)!}{(l-m_l)!}\,\delta_{ll'}\,\delta_{m_lm_l'} \tag{13}$$

que se levada em (12) (lembrando que $\Theta_{lm_l}(z)=P_l^{m_l}(z)$) resulta em

$$|\mathcal{N}_{nlm_l}|^2\int_0^\infty dr\,r^2\,R_{nl}^2(r)\frac{2}{(2l+1)}\frac{(l+m_l)!}{(l-m_l)!}=1. \tag{14}$$

e a constante de normalização pode ser escolhida como

$$\mathcal{N}_{nlm_l}=\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!}} \tag{15}$$

o que implica em

$$\int_0^\infty dr\,r^2\,R_{nl}^2(r)=1, \tag{16}$$

ou seja, as funções radiais devem ser normalizadas com peso r^2.

Outra consequência desta normalização é que a parte angular da solução tem agora norma unitária. Definindo a função

$$Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) = (-1)^{|m_l|}\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}}\,P_l^{|m_l|}(\cos\theta)\,e^{im_l\varphi}, \tag{17}$$

vemos que

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 = 1$$

ou

$$\int_\Omega d\Omega |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 = 1$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido infinitesimal definido como $d\Omega = d\varphi\, d\theta \sin\theta$. A condição de normalização de $\psi(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$ juntamente com a anterior nos leva a (16).

II.3 Momento angular orbital

Dado que o operador gradiente é escrito no sistema esférico como

$$\boldsymbol{\nabla} = \left\{\hat{\mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\boldsymbol{\theta}}}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\hat{\boldsymbol{\varphi}}}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\}, \tag{18}$$

podemos escrever o momento angular orbital neste mesmo sistema de coordenadas como

$$\begin{aligned}
\mathbf{L} &= \mathbf{r}\times\mathbf{p} \\
&= r\hat{\mathbf{r}}\times(-i\hbar)\,\boldsymbol{\nabla} \\
&= -i\hbar r\hat{\mathbf{r}}\times\left\{\hat{\mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\boldsymbol{\theta}}}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\hat{\boldsymbol{\varphi}}}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\}
\end{aligned}$$

onde $\hat{\mathbf{r}}, \hat{\boldsymbol{\theta}}$ e $\hat{\boldsymbol{\varphi}}$ são os unitários do sistema esférico. Então,

$$\mathbf{L} = -i\hbar\left\{\hat{\boldsymbol{\varphi}}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\hat{\boldsymbol{\theta}}}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\}.$$

As componentes L_x, L_y e L_z podem ser trivialmente obtidas se usarmos que

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{\theta}} &= -\sin\varphi\,\hat{\mathbf{x}} + \cos\varphi\,\hat{\mathbf{y}} \\
\hat{\boldsymbol{\varphi}} &= \cos\theta\cos\varphi\,\hat{\mathbf{x}} + \cos\theta\sin\varphi\,\hat{\mathbf{y}} - \sin\theta\,\hat{\mathbf{z}}
\end{aligned}$$

e assim teremos

$$\begin{aligned}
L_x &= (\hat{\mathbf{x}}\cdot\mathbf{L}) \\
&= i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
L_y &= (\hat{\mathbf{y}}\cdot\mathbf{L}) \\
&= i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
L_z &= (\hat{\mathbf{z}}\cdot\mathbf{L}) \\
&= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \\
L^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \\
&= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)
\end{aligned}$$

Usando estes resultados constatamos que as equações diferenciais da parte angular da função de onda no potencial coulombiano podem ser escritas como:

$$\frac{\partial^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2} = -m_l^2\, Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) \quad \leftrightarrow \quad L_z^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) = m_l^2\hbar^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) \quad \leftrightarrow \quad L_z Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) = m_l\hbar Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) \tag{19}$$

e

$$\begin{aligned} - \quad & \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right] + \frac{m_l^2\hbar^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)}{\sin^2\theta} = l(l+1)\hbar^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) \quad \leftrightarrow \\ & L^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^{m_l}(\theta,\varphi). \end{aligned} \tag{20}$$

Portanto, concluímos que as funções de onda angulares $Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)$ dos autoestados de energia são autoestados dos operadores L^2 e L_z com autovalores $l(l+1)\hbar^2$ e $m_l\hbar$, respectivamente.
Já que L^2 e L_z independem de r podemos dizer que

$$\psi_{nlm}\left(\mathbf{r}\right) = R_{nl}\left(r\right) Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$$

também é autoestado de L^2 e L_z com os autovalores acima mencionados.
Outro resultado importante que não iremos demonstrar explicitamente é que a parte radial dos autoestados de energia também são ortogonais com peso r^2

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^*\left(r\right)\, R_{n'l}\left(r\right)\, dr = \delta_{nn'}.$$

Consequentemente um estado genérico $\psi\left(\mathbf{r}\right)$ pode ser decomposto na forma

$$\psi\left(\mathbf{r}\right) = \sum_{nlm} c_{nlm} R_{nl}\left(r\right) Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$$

onde, devido às relações de ortogonalidade entre as funções radiais e os harmônicos esféricos, podemos mostrar que

$$c_{nlm} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dr\, d\theta\, d\varphi\, r^2\, \sin\theta\, \psi\left(\mathbf{r}\right) R_{nl}^*\left(r\right) Y_l^{m^*}\left(\theta,\varphi\right)$$

As probabilidades de obtermos auto valores $l\left(l+1\right)\hbar^2$ de L^2 e $m\hbar$ de L_z são dados por

$$P_{L^2,L_z}\left(l,m\right) = \sum_n \left|c_{nlm}\right|^2$$

$$P_{L^2}\left(l\right) = \sum_n \sum_{m=-l}^{l} \left|c_{nlm}\right|^2$$

$$P_{L_z}\left(m\right) = \sum_n \sum_{l\geq|m|} \left|c_{nlm}\right|^2.$$