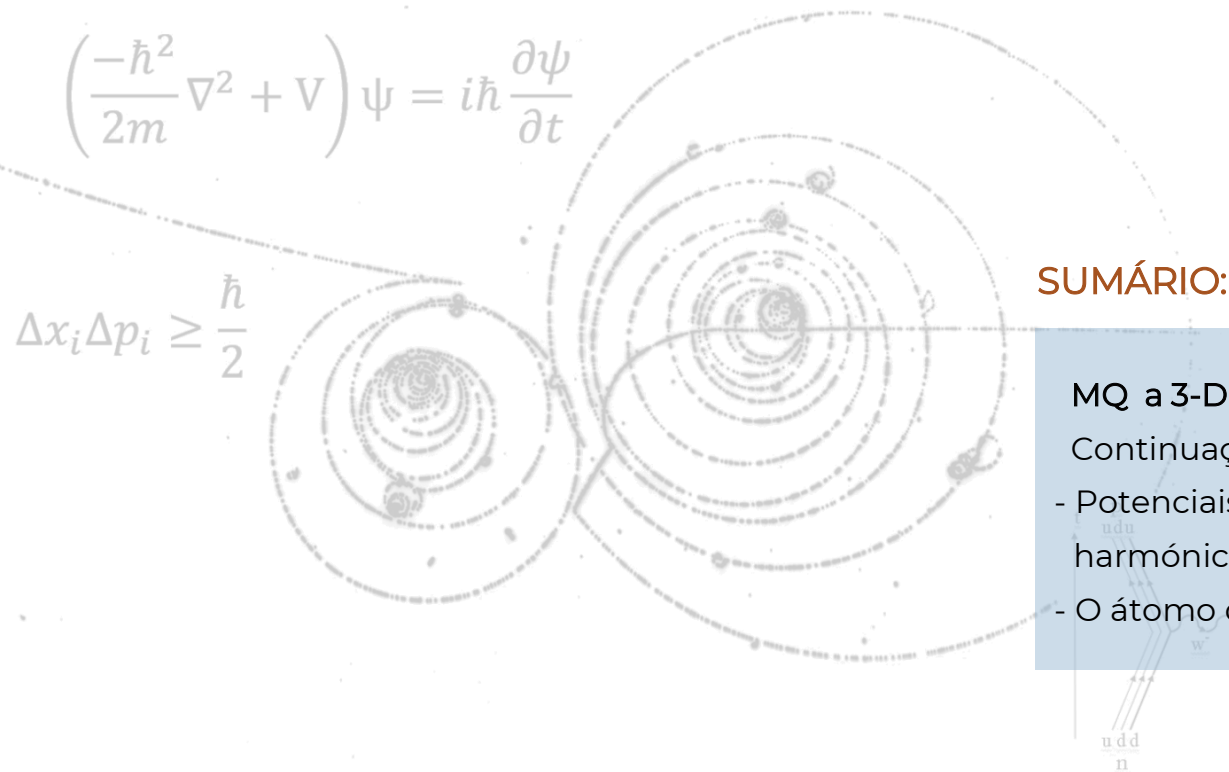


MECÂNICA QUÂNTICA I

LEFT – 3º ANO, 1º Sem (P1). (2021/2022)



SUMÁRIO:

MQ a 3-D (Griff. 4.1-4.2, Gas. 8)

Continuação da aula anterior:

- Potenciais centrais: Poço finito esférico, oscilador harmónico.
- O átomo de H.



DF

DEPARTAMENTO
DE FÍSICA

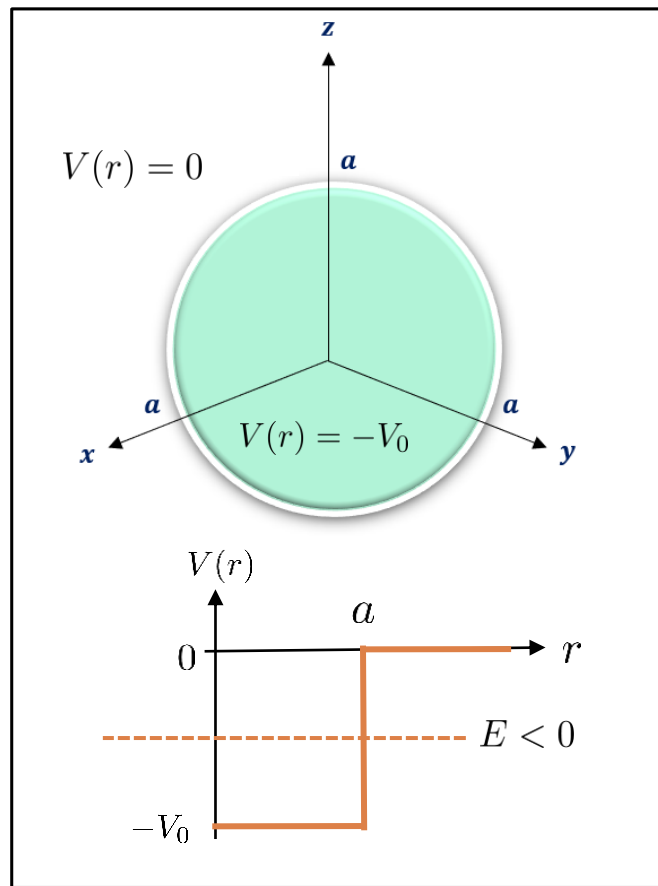
TÉCNICO LISBOA

Filipe Rafael Joaquim

Centro de Física Teórica de Partículas (CFTP) – DF -IST

filipe.joaquim@tecnico.ulisboa.pt, Ext: 3704, Gab. 4-8.3

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Poço finito esférico



$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq a \\ 0, & r > a \end{cases} \quad \text{Estamos interessados no caso com } \ell = 0$$

$$\rightarrow r \leq a, u(r) = A \sin(kr), \quad k \equiv \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$$

$$\rightarrow \text{Para } r \geq a : \frac{d^2 u}{dr^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E u = \kappa^2 u, \quad \kappa \equiv \sqrt{-2mE}/\hbar$$

$$\text{Temos então que: } u(r) = C e^{\kappa r} + D e^{-\kappa r}$$

$$\text{Continuidade de } u \text{ em } a : A \sin(ka) = D e^{-\kappa a}$$

$$\text{Continuidade de } u' \text{ em } a : A k \cos(ka) = -D \kappa e^{-\kappa a}$$

$$\text{Equação transcendental: } \frac{1}{k} \tan(ka) = -\frac{1}{\kappa}$$

$$ka \equiv z; \quad \frac{\kappa}{k} = \frac{\sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2 - z^2}}{z}$$

$$\rightarrow z_0 \equiv \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} a.$$

$$-\cot z = \sqrt{(z_0/z)^2 - 1}.$$

Não há estados ligados se $z_0 < \pi/2$.

O estado fundamental ocorre para $\frac{\pi}{2} < z_0 < \pi \rightarrow$

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} < (E_0 + V_0) < \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

POTENCIAL DO OH EM COORDENADAS ESFÉRICAS: $V(r) = \frac{1}{2}M\omega^2 r^2$

Equação radial:
$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Mr^2} + \frac{1}{2}M\omega^2 r^2 \right] u(r) = Eu(r)$$

Vamos ver dois limites interessantes:

$r \rightarrow 0 :$
$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Mr^2} u(r) = 0 \rightarrow u(r) = \cancel{Ar^{-\ell}} + Br^{\ell+1}$$

$r \rightarrow \infty :$
(limite assintótico)
$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{1}{2}M\omega^2 r^2 u(r) = 0 \rightarrow u(r) = D e^{-M\omega r^2/2\hbar}$$

Combinando os dois limites:
$$u(r) = f(r)r^{l+1}e^{-M\omega r^2/2\hbar}$$

Substituindo na eq. radial:
$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \frac{M\omega}{\hbar} r \right) \frac{df(r)}{dr} + \left[\frac{2ME}{\hbar^2} - (2l+3) \frac{M\omega}{\hbar} \right] f(r) = 0$$

Expansão em série: $f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots + a_n r^n + \dots$

Substituindo na eq. diferencial para $f(r)$:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ n(n-1)a_n r^{n-2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \frac{M\omega}{\hbar} r \right) n a_n r^{n-1} + \left[\frac{2ME}{\hbar^2} - (2l+3) \frac{M\omega}{\hbar} \right] a_n r^n \right\} = 0$$

Agrupando os termos comuns:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ n(n+2l+1)a_n r^{n-2} + \left[-\frac{2M\omega}{\hbar} n + \frac{2ME}{\hbar^2} - (2l+3) \frac{M\omega}{\hbar} \right] a_n r^n \right\} = 0$$

Para que esta equação se verifique os coeficientes de todas as potências de r têm que se anular.

- Coeficiente de r^{-2} ($n=0$): $0 \cdot (2l+1)a_0 = 0$
- Coeficiente de r^{-1} ($n=1$): $1 \cdot (2l+2)a_1 = 0$ mas l é positivo, logo $a_1 = 0$

$$\longrightarrow \sum_{n=0} \left\{ (n+2)(n+2l+3)a_{n+2} + \left[\frac{2ME}{\hbar^2} - \frac{M\omega}{\hbar}(2n+2l+3) \right] a_n \right\} r^n = 0$$

Fórmula de recorrência para os coeficientes da expansão:

$$(n+2)(n+2l+3)a_{n+2} = \left[\frac{-2ME}{\hbar^2} + \frac{M\omega}{\hbar}(2n+2l+3) \right] a_n$$

Todo os coeficientes de ordem ímpar anulam-se porque $a_1 = 0$

$$f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} r^{2n} = \sum_{n'=0,2,4,\dots}^{\infty} a_{n'} r^{n'} \longrightarrow$$

Só potências pares. Todos os coeficientes a_{2n} para $n \geq 1$ são proporcionais a a_0 .

Quando $n \rightarrow \infty$, $f(r)$ diverge como e^{r^2} . Isto quer dizer que a expansão tem que terminar para um certo n' . Então, $f(r)$ é polinomial. Então, temos que $a_{n'+2} = 0$, o que dá:

$$2\frac{M}{\hbar^2}E_{n'l} - \frac{M\omega}{\hbar}(2n'+2l+3) = 0 \longrightarrow E_{n'l} = \left(n' + l + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega$$

Definindo: $n = n' + l = 2N + l$ com $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ temos:

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots),$$

Função de onda:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = r^l f(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-M\omega r^2/2\hbar}$$

$$n = n' + l = 2N + l$$

n	E_n	Nl	m	g_n
0	$\frac{3}{2}\hbar\omega$	0 0	0	1
1	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	0 1	$\pm 1, 0$	3
2	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	1 0	0	6
		0 2	$\pm 2, \pm 1, 0$	
3	$\frac{9}{2}\hbar\omega$	1 1	$\pm 1, 0$	10
		0 3	$\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$	

Degenerescência:

$$g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2).$$

Para o estado fundamental:

$$\begin{aligned}\psi_{000}(r, \theta, \varphi) &= R_{00}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\sqrt{\pi}}} \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{3/4} e^{-M\omega r^2/2\hbar} Y_{00}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

$$\psi_{11m}(r, \theta, \varphi) = R_{11}(r)Y_{1m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{8}{3\sqrt{\pi}}} \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{5/4} r e^{-M\omega r^2/2\hbar} Y_{1m}(\theta, \varphi)$$

Em notação de Dirac podemos escrever os estados como:

$$|n, \ell, m\rangle \longrightarrow \psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = \langle \vec{r} | n, \ell, m \rangle$$

Potencial δ a 3D: $V(r) = -V_0\delta(r - a)$. Temos $u_0(r) = rR_0(r)$

$$\text{Para } \ell = 0: \frac{\partial^2 u_0(r)}{\partial r^2} + \left[\frac{2mV_0}{\hbar^2} \delta(r - a) - k^2 \right] u_0(r) = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Do que já sabemos do comportamento da função de onda (para $E < 0$):

$$u_0(r) = \begin{cases} Ae^{kr} + Be^{-kr}, & 0 < r < a \\ Ce^{-kr}, & r > a. \end{cases} \quad \xrightarrow{u_0(0) = 0} B = -A$$

Temos então, de uma forma mais simples: $u_0(r) = \begin{cases} D \sinh kr & , \quad 0 < r < a \\ Ce^{-kr}, & r > a. \end{cases}$

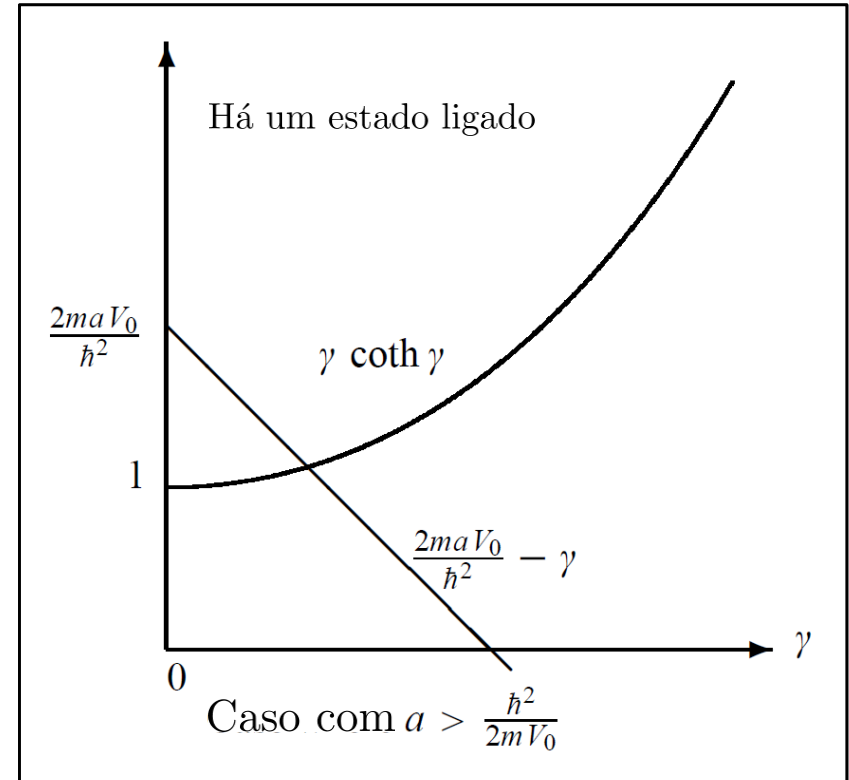
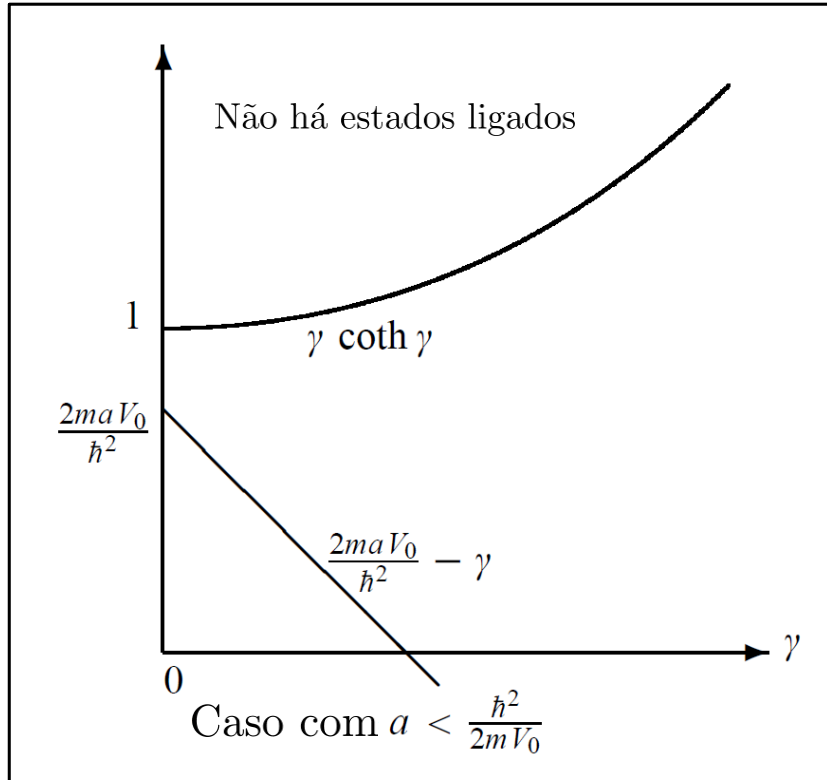
Continuidade da função em a : $D \sinh ka = Ce^{-ka}$

Descontinuidade da derivada: $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [u'_0(a + \varepsilon) - u'_0(a - \varepsilon)] + \frac{2mV_0}{\hbar^2} u_0(a) = 0$

$$-kCe^{-ka} - kD \cosh ka + \frac{2mV_0}{\hbar^2} Ce^{-ka} = 0 \quad \longrightarrow \quad -k \sinh ka - k \cosh ka + \frac{2mV_0}{\hbar^2} \sinh ka = 0$$

Definimos: $\gamma = ka \longrightarrow$ **Eq. transcendental:**

$$\gamma \coth \gamma = \frac{2mV_0}{\hbar^2}a - \gamma$$



$$R_0(r) = u_0(r)/r = \begin{cases} (D/r) \sinh kr, & 0 < r < a \\ (C/r) e^{-kr}, & r > a. \end{cases}$$

Normalização:

$$1 = \int_0^\infty r^2 R_0^2(r) dr = D^2 \int_0^a \sinh^2 kr dr + C^2 \int_a^\infty e^{-2kr} dr =$$

$$\frac{D^2}{2} \int_0^a [\cosh 2kr - 1] dr + \frac{C^2}{2k} e^{-2ka} = D^2 \left[\frac{1}{4k} \sinh 2ka - \frac{a}{2} \right] + \frac{C^2}{2k} e^{-2ka}$$

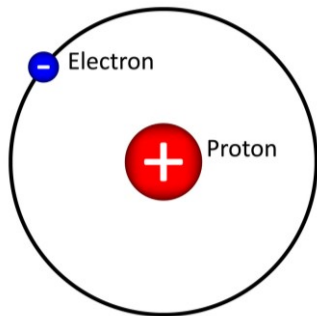
$$\underbrace{Ce^{-ka} = D \sinh ka}_{\longrightarrow} \quad 1 = D^2 \left[\frac{1}{4k} \sinh 2ka - \frac{a}{2} \right] + \frac{D^2}{2k} \sinh^2 ka = D^2 \left[\frac{\sinh 2ka + 2 \sinh^2 ka}{4k} - \frac{a}{2} \right]$$

$$\psi_{n00}(r) = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{\pi \sinh 2ka + 2\pi \sinh^2 ka - 2\pi ak}} \begin{cases} (1/r) \sinh(kr), & 0 < r < a, \\ (1/r) \sinh(ka) e^{-k(r-a)}, & r > a. \end{cases}$$



Eq. radial: $\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] R = \ell(\ell + 1) R$

Mudança de variável: $u(r) \equiv r R(r)$



Potencial de Coulomb: $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$

Eq. radial para o átomo de H: $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] u = Eu$

Vamos seguir o método descrito no Griff. 4.2.1

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2u}{dr^2} = \left[1 - \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \frac{1}{(\kappa r)} + \frac{\ell(\ell + 1)}{(\kappa r)^2} \right] u \longrightarrow \kappa \equiv \frac{\sqrt{-2m_e E}}{\hbar}$$

Para simplificar notação: $\rho \equiv \kappa r$, $\rho_0 \equiv \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \longrightarrow \frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \right] u$

Tal como no caso do oscilador harmónico, vamos ver os limites:

$$\left. \begin{array}{l} \boxed{\rho \rightarrow 0:} \quad \frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u \longrightarrow u(\rho) = C\rho^{\ell+1} + \cancel{D\rho^{-\ell}} \\ \boxed{\rho \rightarrow \infty:} \quad \frac{d^2 u}{d\rho^2} = u \longrightarrow u(\rho) = Ae^{-\rho} + \cancel{Be^{\rho}} \\ \text{(limite assintótico)} \end{array} \right\} u(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} v(\rho)$$

Eq. para a função $v(\rho)$: $\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(\ell+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(\ell+1)] v = 0$

Expansão em série: $v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j$. Depois de substituir na eq. acima (ver Griff):

Relação de recorrência

$$(j+1)c_{j+1} + 2(\ell+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + [\rho_0 - 2(\ell+1)]c_j = 0$$

$$c_{j+1} = \left\{ \frac{2(j+\ell+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2\ell+2)} \right\} c_j$$

Pensando da mesma forma como para o caso do OH, temos que:

$$v(\rho) = c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho} \longrightarrow u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^{\rho}$$

De novo esta função diverge, logo a expansão tem que parar para um certo N' de tal modo que:

$$c_{N-1} \neq 0, c_N = 0$$

$$c_{j+1} = \left\{ \frac{2(j + \ell + 1) - \rho_0}{(j + 1)(j + 2\ell + 2)} \right\} c_j \xrightarrow{c_{N-1} \neq 0, c_N = 0} 2(N + \ell) - \rho_0 = 0$$

Definindo $n = N + \ell$ temos que $\rho_0 = 2n \longrightarrow \rho_0 \equiv \frac{m_e e^2}{2\pi \epsilon_0 \hbar^2 \kappa}$

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -\frac{m_e e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2}$$

$$E_n = -\left[\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\kappa = \left(\frac{m_e e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{an} \longrightarrow$$

$$a \equiv \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

RAIO DE BOHR

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \xrightarrow{u(r) \equiv r R(r)} R_{n\ell}(r) = \frac{1}{r} \rho^{\ell+1} e^{-\rho} v(\rho)$$

**ESTADO
FUNDAMENTAL**

$$E_1 = - \left[\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] = -13.6 \text{ eV.}$$

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$R_{10}(r) = \frac{c_0}{a} e^{-r/a}$$

Normalização: $\int_0^{\infty} |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|c_0|^2}{a^2} \int_0^{\infty} e^{-2r/a} r^2 dr = |c_0|^2 \frac{a}{4} = 1$

Finalmente, a função de onda do estado fundamental para o átomo de H:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}.$$

Tendo em conta que $n = N + \ell$, então $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

As funções de onda para o átomo de H convenientemente normalizadas são:

$$\int \psi_{n\ell m}^* \psi_{n'\ell' m'} r^2 dr d\Omega = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Podemos escrever $v(\rho) = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\rho)$ onde $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}$ são os polinómios de Laguerre

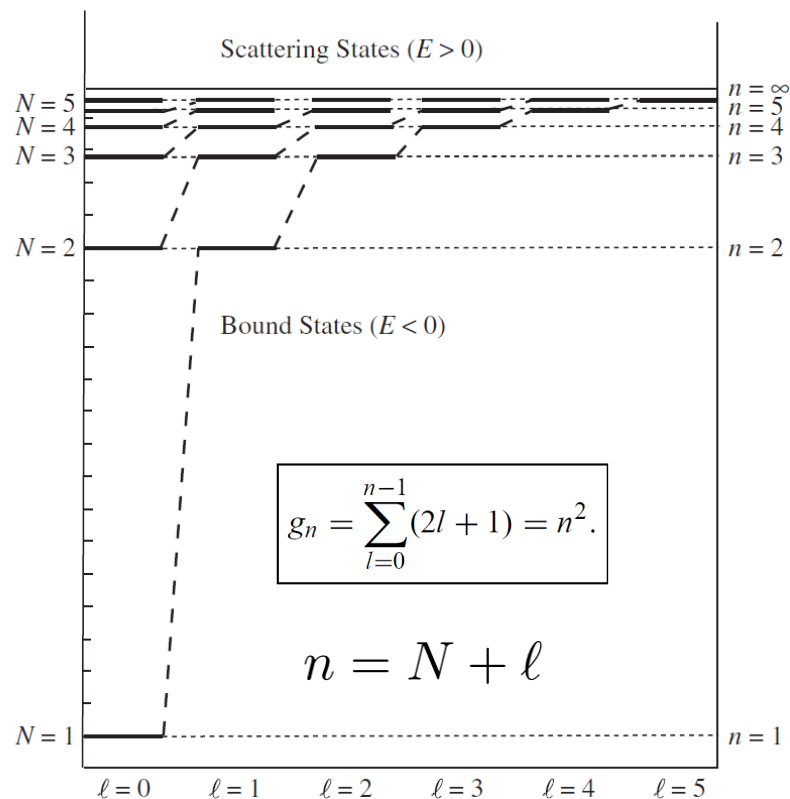
Expressão em função dos Polinómios de Laguerre

$$\psi_{n\ell m} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^\ell \left[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2r/na)\right] Y_\ell^m(\theta, \phi).$$

$L_0^0(x) = 1$	$L_0^2(x) = 1$
$L_1^0(x) = -x + 1$	$L_1^2(x) = -x + 3$
$L_2^0(x) = \frac{1}{2}x^2 - 2x + 1$	$L_2^2(x) = \frac{1}{2}x^2 - 4x + 6$
$L_1^1(x) = 1$	$L_0^3(x) = 1$
$L_1^1(x) = -x + 2$	$L_1^3(x) = -x + 4$
$L_2^1(x) = \frac{1}{2}x^2 - 3x + 3$	$L_2^3(x) = \frac{1}{2}x^2 - 5x + 10$

O grau de degenerescência de cada nível n é $g_n = n^2$.

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



$$R_{10} = 2a^{-3/2} \exp(-r/a)$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a} \right) \exp(-r/2a)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a} \right) \exp(-r/2a)$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \exp(-r/3a)$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a} \right) \left(\frac{r}{a} \right) \exp(-r/3a)$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \exp(-r/3a)$$

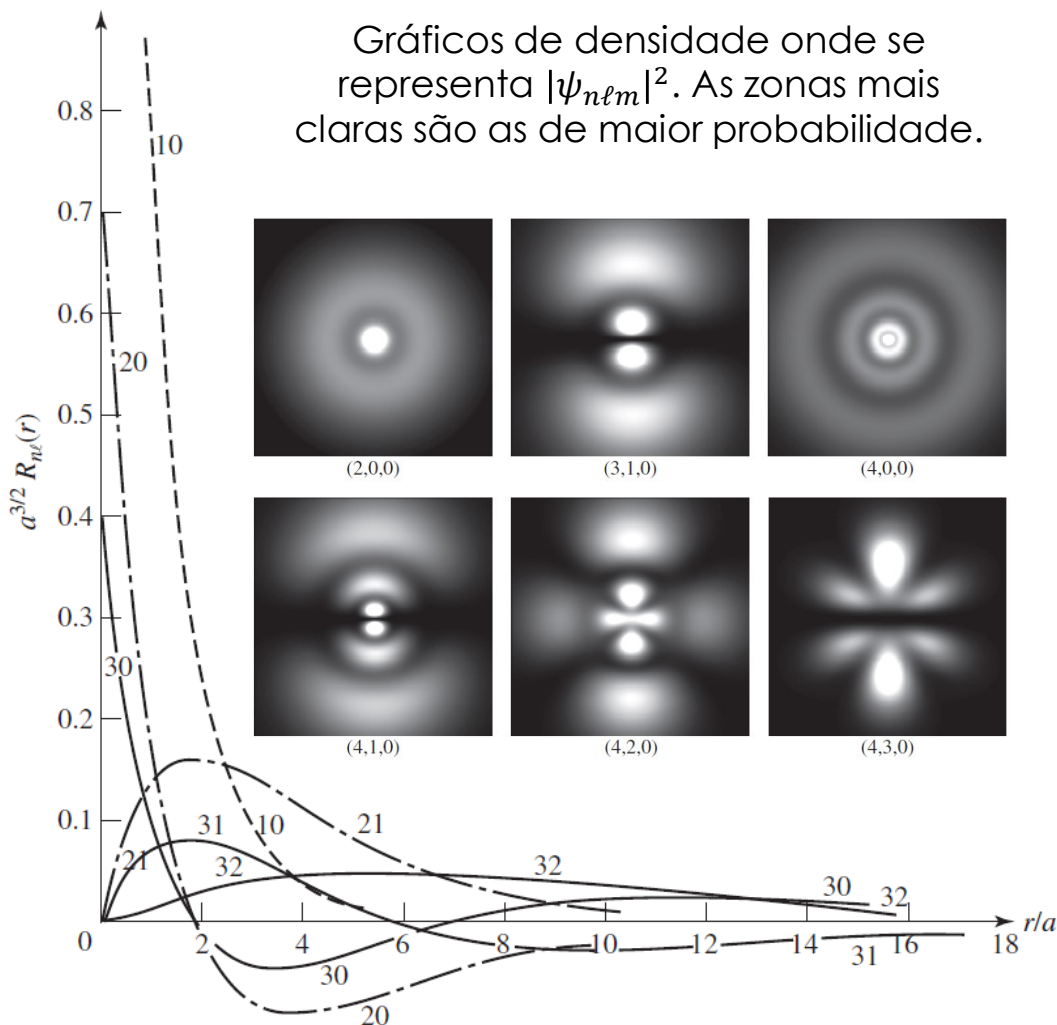
$$R_{40} = \frac{1}{4} a^{-3/2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a} \right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{r}{a} \right)^3 \right) \exp(-r/4a)$$

$$R_{41} = \frac{5}{16\sqrt{15}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{80} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \left(\frac{r}{a} \right) \exp(-r/4a)$$

$$R_{42} = \frac{1}{64\sqrt{5}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{r}{a} \right) \left(\frac{r}{a} \right)^2 \exp(-r/4a)$$

$$R_{43} = \frac{1}{768\sqrt{35}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a} \right)^3 \exp(-r/4a)$$

❑ Número de nodos radiais: $N - 1 = n - \ell - 1$



- ❑ No cálculo que realizámos desprezámos os efeitos da massa do protão. Resolvendo o problema em função da coordenada do centro de massa e da posição relativa do protão e do eletrão teríamos:

$$m_e \rightarrow \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \longrightarrow E_n = - \left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right)^{-1} \frac{\mathcal{R}}{n^2} \simeq - \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \frac{\mathcal{R}}{n^2}$$

$$\mathcal{R} = m_e e^4 / (2\hbar^2) = 13.6 \text{ eV} - \text{Constante de Rydberg}$$

- ❑ Para átomos (iões) hidrogenóides com número atómico Z (H, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ...)

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \longrightarrow E_n = - \frac{m_e (Ze^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = - \frac{Z^2 E_0}{n^2}$$

$$\text{Raio de Bohr: } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \rightarrow a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z m_e e^2} = a_0 / Z$$

Nas funções radiais deve considerar-se $a = a_0 / Z$

Valores médios de potências de r :

$$\begin{aligned}
 \langle nlm | r^k | nlm \rangle &= \int r^k |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\
 &= \int_0^\infty r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\varphi \\
 &= \int_0^\infty r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr \\
 &= \langle nl | r^k | nl \rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle nl | r | nl \rangle &= \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] a_0, \\
 \langle nl | r^2 | nl \rangle &= \frac{1}{2} n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] a_0^2 \\
 \langle nl | r^{-1} | nl \rangle &= \frac{1}{n^2 a_0}, \\
 \langle nl | r^{-2} | nl \rangle &= \frac{2}{n^3 (2l+1) a_0^2},
 \end{aligned}$$



Não esquecer que todas as integrações são agora feitas a 3-D.

$$\begin{aligned}
 \int [\dots] d\vec{r} &= \int [\dots] r^2 dr d\Omega \\
 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\dots] r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi
 \end{aligned}$$