

# Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

## Lição 24

### Estados ligados num potencial de Coulomb: espectro e orbitais atómicas.

#### Potencial de Coulomb e o átomo hidrogenóide

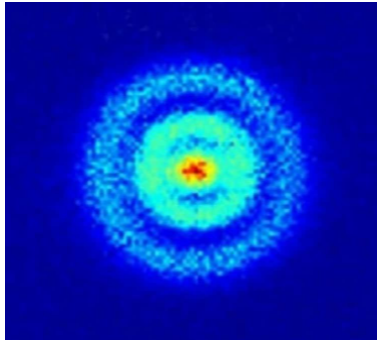
- O sistema físico a analisar
- Parâmetros e escalas naturais
- Quantização da energia, degenerescências, níveis eletrónicos
- Funções radiais dos estados ligados
- Funções de onda completas e cálculo de valores esperados

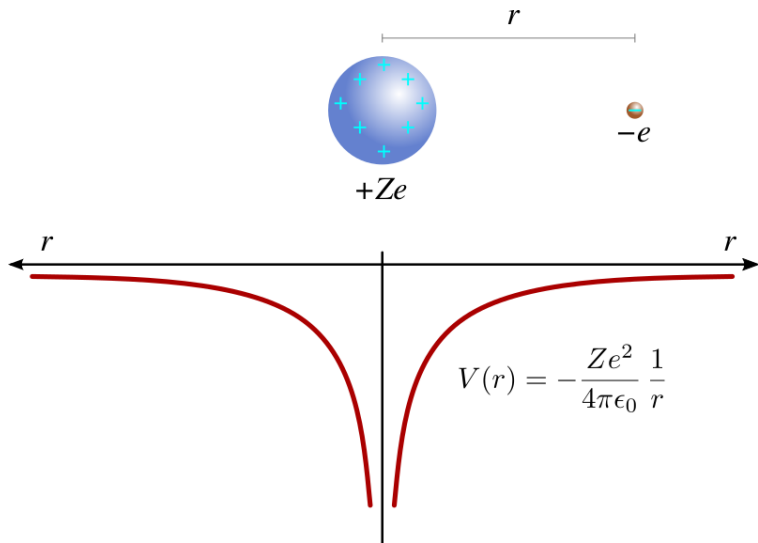
#### Anexo

- Separação do movimento relativo e de centro de massa
- Forma do espectro e funções próprias

## Um elétron no potencial de Coulomb

(estados eletrônicos ligados, orbitais atômicos, átomo de hidrogênio)





# O sistema físico a analisar

Duas partículas:

$$\text{elétron: } m_e \simeq 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad Q_e = -e, \quad \text{núcleo: } M_N \gg m_e, \quad Q_N = +Ze,$$

interagindo através do potencial eletrostático de Coulomb:

$$V(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|} \quad (\mathbf{r}_N : \text{pos. núcleo}).$$

O Hamiltoniano clássico deste sistema é

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_e, \mathbf{p}_N) = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2M_N} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|},$$

que pode ser reescrito (separação mov. centro de massa / mov. relativo)

► ver anexo

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_c, \mathbf{p}_c) = \frac{\mathbf{p}_c^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \equiv \mathcal{H}_{\text{cm}}(\mathbf{r}_c, \mathbf{p}_c) + \mathcal{H}_{\text{rel}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

onde

$$\mathbf{r}_c \equiv \frac{M_N \mathbf{r}_N + m_e \mathbf{r}_e}{M_N + m_e}, \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_e, \quad \mu \equiv \frac{M_N m_e}{M_N + m_e}, \quad M \equiv M_N + m_e, \quad \mathbf{p}_c \equiv \mathbf{p}_N + \mathbf{p}_e, \quad \mathbf{p} \equiv \frac{\mu}{M_N} \mathbf{p}_N - \frac{\mu}{m_e} \mathbf{p}_e.$$

O espaço de estados deste sistema consiste então no produto tensorial

$$\mathbb{V} = \left( \mathbb{V}^{(\text{cm},x)} \otimes \mathbb{V}^{(\text{cm},y)} \otimes \mathbb{V}^{(\text{cm},z)} \right) \otimes \left( \mathbb{V}^{(\text{rel},x)} \otimes \mathbb{V}^{(\text{rel},y)} \otimes \mathbb{V}^{(\text{rel},z)} \right).$$

O problema de interesse concerne o **movimento relativo**. ESIT para o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{\text{rel}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(r) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad \Leftrightarrow \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (*)$$

onde

$$V(r) = -\frac{Z q^2}{r}, \quad q^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{potencial Coulomb atrativo}).$$

As escalas naturais de comprimento e energia são

$$\text{raio Bohr: } a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{\mu q^2} \simeq 0.52 \text{ \AA}, \quad \text{Rydberg: } R_H \equiv \frac{q^4 \mu}{2\hbar^2} \simeq 13.6 \text{ eV}, \quad \mu \approx m_e \quad (M_N \gg m_e).$$

Como se trata de um **potencial central**, a solução de (\*) terá a forma

$$\varphi_{klm}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad Y_l^m(\theta, \phi) : \text{harmon. esféricos}$$

onde  $R(r)$  será a solução da **equação radial** para o potencial de Coulomb:

**Equação radial para o potencial de Coulomb (forma adimensional)**

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u_{k,l}(r) = 0, \quad \boxed{u_{k,l}(r) \equiv r R_{k,l}(r)}, \quad \varepsilon \equiv \frac{E}{R_H}, \quad \lambda^2 \equiv -\frac{Z^2}{\varepsilon}, \quad \rho \equiv \frac{2Zr}{a_0 \lambda}.$$

Estudaremos apenas os estados ligados ( $E < 0$  e logo  $\lambda^2 > 0$ ) com as condições fronteira

$$\boxed{u_{k,l}(0) = 0, \quad u_{k,l}(\infty) = 0.}$$

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u_{k,l}(\rho) = 0, \quad \text{satisfazendo as C.F. } u_{k,l}(0) = 0, \quad u_{k,l}(\infty) = 0 \quad (**)$$

1. Identificar o comportamento assintótico da solução para  $\rho \rightarrow \infty$  e  $\rho \rightarrow 0$

$$\rho \gg 1: \quad \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right] u(\rho) \simeq 0 \quad \Rightarrow \quad u(\rho) \propto e^{\pm \rho/2} \quad \xrightarrow{\text{C.F. } \rho \rightarrow \infty} \quad u(\rho) \propto e^{-\rho/2}$$

$$\rho \ll 1: \quad \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u(\rho) \simeq 0 \quad \xrightarrow{\text{C.F. } \rho \rightarrow 0} \quad u(\rho) \propto \rho^{l+1}$$

2. Redefinir a forma da solução evidenciando os 2 comportamentos assintóticos

$$u(\rho) \equiv y(\rho) \rho^{l+1} e^{-\rho/2}$$

Substituindo na equação original (\*\*) obtemos uma equação para a **nova função**  $y(\rho)$ :

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

$$\left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + [(2l+2) - \rho] \frac{d}{d\rho} + [\lambda - (l+1)] \right\} y(\rho) = 0, \quad u(\rho) \equiv y(\rho) \rho^{l+1} e^{-\rho/2} \quad (\dagger)$$

4. Expressar  $y(\rho)$  como uma série de potências e obter relação de recorrência para os coeficientes

escrevemos  $y(\rho)$  como: 
$$y(\rho) = \sum_{s=0}^{\infty} c_s \rho^s \quad (\text{com } c_0 \neq 0).$$

Substituindo na equação  $(\dagger)$  acima:

$$\sum_{s=0}^{\infty} c_s s(s-1) \rho^{s-1} + c_s s(2l+2) \rho^{s-1} + c_s (\lambda - l - s - 1) \rho^s = 0.$$
$$\sum_{s=0}^{\infty} \left\{ c_{s+1} [s(s+1) + (s+1)(2l+2)] + c_s (\lambda - l - s - 1) \right\} \rho^s = 0.$$

Esta equação requer que o coeficiente de todas as potências  $\rho^s$  seja zero. Isso implica:

$$\frac{c_{s+1}}{c_s} = \frac{l+1+s-\lambda}{s(s+1) + (s+1)(2l+2)} \quad (\text{relação de recorrência para os } c_s).$$



## 5. Analisar consequências da relação de recorrência e desprezar soluções não normalizáveis

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u_{k,l}(r) = 0, \quad \text{com as C.F. } u_{k,l}(0) = 0, \quad u_{k,l}(\infty) = 0 \quad (**)$$

$$\Downarrow$$

$$u(\rho) \equiv y(\rho) \rho^{l+1} e^{-\rho/2}$$

$$\Downarrow$$

$$\left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + [(2l+2) - \rho] \frac{d}{d\rho} + [\lambda - (l+1)] \right\} y(\rho) = 0, \quad u(\rho) \equiv y(\rho) \rho^{l+1} e^{-\rho/2} \quad (\dagger)$$

$$\Downarrow$$

$$y(\rho) = \sum_{s=0}^{\infty} c_s \rho^s$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{c_{s+1}}{c_s} = \frac{l+1+s-\lambda}{s(s+1) + (s+1)(2l+2)}}$$

Se a série para  $y(\rho)$  for infinita (se não terminar), então

$$\frac{c_{s+1}}{c_s} \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{1}{s} \Rightarrow y(\rho) \propto e^{\rho} \Rightarrow u(\rho) \propto e^{\rho/2} \quad (\text{problema em } \rho \rightarrow \infty!)$$

# Quantização da energia, degenerescências, níveis eletrónicos

A série de Taylor para  $y(\rho)$  tem de terminar para corresponder a uma solução física!

$$\frac{c_{s+1}}{c_s} = \frac{l+1+s-\lambda}{s(s+1)+(s+1)(2l+2)}, \quad \text{só conseguimos } c_{s+1} = 0 \text{ se } \boxed{\lambda = l+1+s}$$

Mas recordemos que  $l = 0, 1, 2, \dots$ , e que  $s = 0, 1, 2, \dots$ . Portanto,

$$\lambda = n, \quad n \in \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\}.$$

Voltando à definição do parâmetro  $\lambda$ ,

$$\lambda^2 \equiv -\frac{Z^2}{\varepsilon} \quad \longrightarrow \quad \varepsilon_n = -\frac{Z}{n^2} \quad \longrightarrow \quad E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Quantização da energia num potencial de Coulomb

$$\boxed{E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}} = -\frac{Z^2 q^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 q^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \simeq -\frac{13.6 Z^2}{n^2} \text{ eV}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Notas:

- Para dado  $n$ , só existem soluções com  $l \leq n-1 \longrightarrow 0 \leq l \leq n-1$ .
- Cada autovalor de energia  $E_n$  é independente de  $m$  e de  $l$  (contraste com o caso do poço esférico).
- Cada nível  $E_n$  tem degenerescência / multiplicidade de

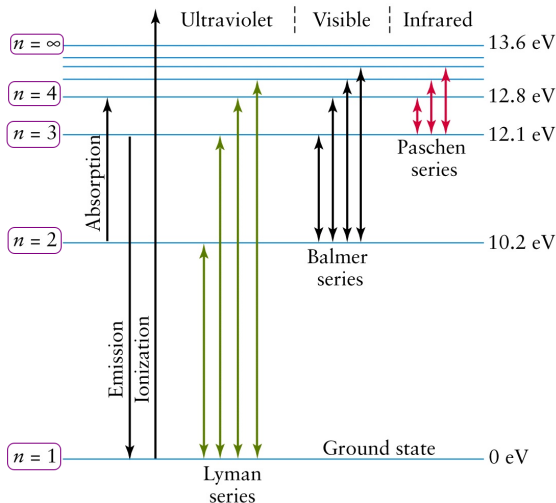
$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

## Quantização da energia num potencial de Coulomb

$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2} \simeq -\frac{13.6 Z^2 \text{eV}}{n^2} \quad (n \in \mathbb{N}), \quad g_n = n^2.$$

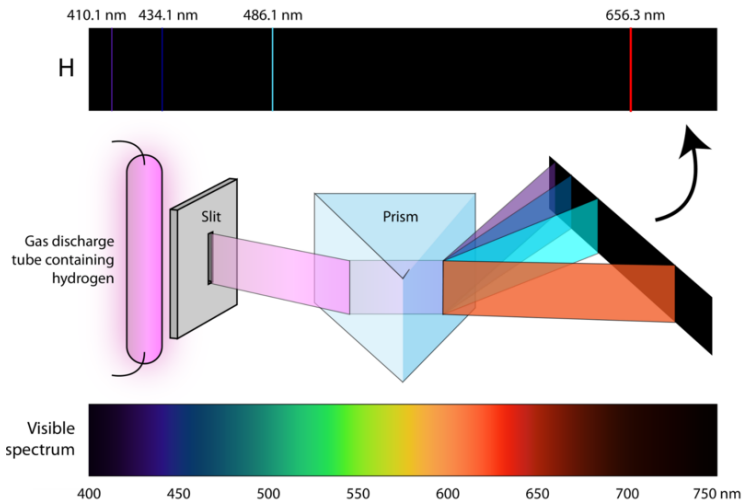
No átomo de hidrogénio ( $Z = 1$ ),

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2} \simeq -\frac{13.6 \text{eV}}{n^2}$$



## Quantização da energia num potencial de Coulomb

$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2} \simeq -\frac{13.6 Z^2 \text{eV}}{n^2} \quad (n \in \mathbb{N}), \quad g_n = n^2.$$



Dadas as restrições quanto aos números quânticos,  $n \in \mathbb{N}$  e  $0 \leq l \leq n - 1$ , a FdO radial é

$$u_{n,l}(\rho) \equiv y_{n,l}(\rho) \rho^{l+1} e^{-\rho/2}, \quad y_{n,l}(\rho) = \sum_{s=0}^{n-l-1} c_s \rho^s,$$

em que  $y_{n,l}(\rho)$  é um polinómio de grau  $n - l - 1$  em  $\rho$ .

A equação que determinou  $y(\rho)$  tem a estrutura

$$\left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (t + 1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + (q - t) \right\} y(\rho) = 0, \quad t \equiv 2l + 1, \quad q \equiv n + l.$$

cujas soluções para  $t$  e  $q$  inteiros são os chamados **polinómios associados de Laguerre**:

$$y(\rho) = \mathcal{L}_q^t(\rho) = \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (\text{EN: associated Laguerre polynomials}).$$

No final, a função radial é então

$$R_{n,l}(\rho) = \frac{u_{n,l}(\rho)}{\rho} = \mathcal{N}_{n,l} \rho^l e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho).$$

A const. normalização  $\mathcal{N}_{n,l}$  obtém-se a partir da seguinte propriedade dos polinómios de Laguerre:

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l} [\mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}.$$

## Funções radiais normalizadas para os estados ligados

$$R_{n,l}(\rho) = \frac{u_{n,l}(\rho)}{\rho} = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad \rho \equiv \frac{2Z}{a_0 n} r.$$

Os polinómios associados de Laguerre podem obter-se a partir das relações

$$\mathcal{L}_q^l(\rho) = \frac{d^l}{d\rho^l} \mathcal{L}_q(\rho), \quad \mathcal{L}_q(\rho) = e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}),$$

a partir de onde podemos determinar qualquer uma das funções radiais. Por exemplo:

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}, & R_{2,0}(r) &= 2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}, \\ R_{2,1}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}, & R_{3,0}(r) &= 2 \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}. \end{aligned}$$

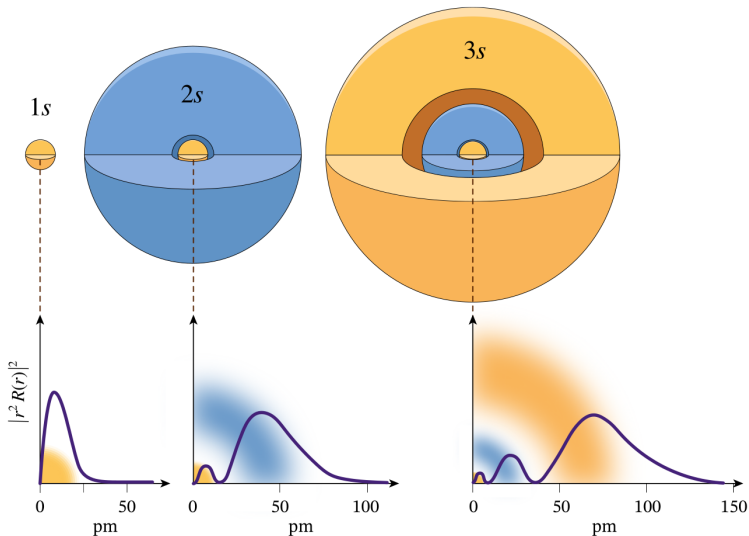
## Distribuição de probabilidade para a coordenada radial do eletrão

$$\mathcal{P}_{n,l}(r) dr \equiv |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad [\text{prob. encontrar o eletrão na camada radial } (r, r + dr)]$$

Nos casos particulares de  $l = n - 1$ ,  $\mathcal{P}_{n,l}(r)$  tem um único máximo em  $r_{\text{max}} = n^2 a_0$ .

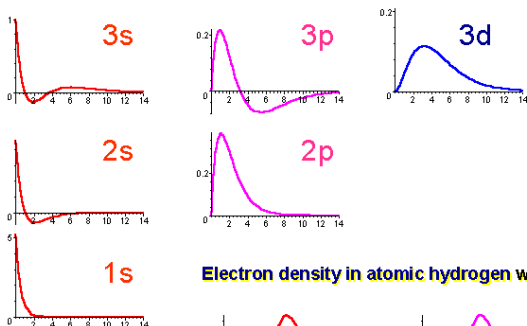
# Componente radial das funções de onda

$$R_{n,l}(\rho) = \frac{u_{n,l}(\rho)}{\rho} = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad \rho \equiv \frac{2Z}{a_0 n} r.$$

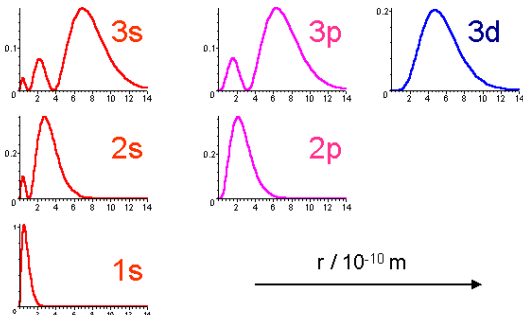


# Componente radial das funções de onda

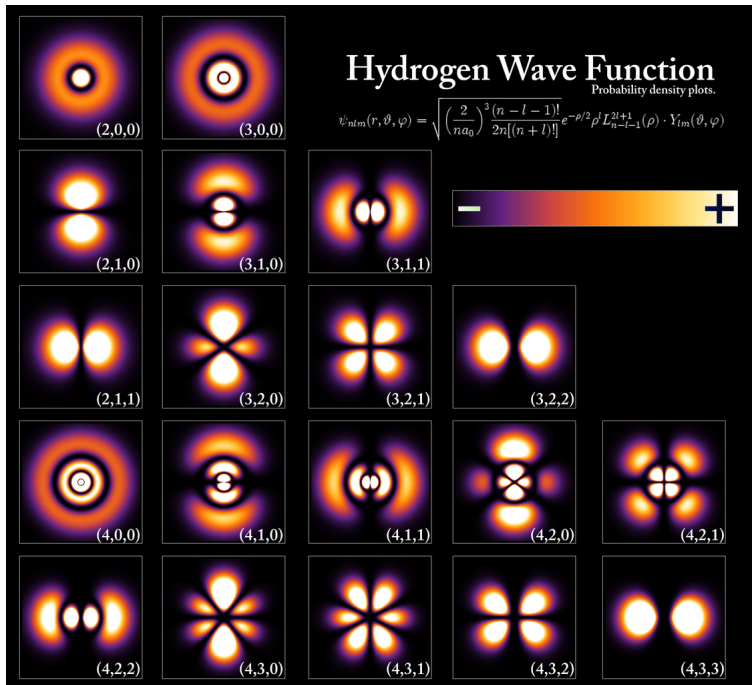
## Electron wave functions of atomic hydrogen $R_{nl}(r)$



## Electron density in atomic hydrogen $w(r) = r^2 [R_{nl}(r)]^2$







## Funções próprias normalizadas para os estados ligados

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho) Y_l^m(\theta, \phi), \quad \rho \equiv \frac{2Z}{a_0 n} r.$$

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n, l, m \rangle, \quad \hat{H} | n, l, m \rangle = E_n | n, l, m \rangle.$$

Recordamos que (Lição 22)

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \phi)]^*.$$

Valores esperados envolvendo apenas o operador da coordenada radial,  $\hat{R}$ , podem calcular-se recorrendo a resultados conhecidos para os polinómios de Laguerre:

$$\langle n, l, m | \hat{R} | n, l, m \rangle = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right), \quad \langle n, l, m | \hat{R}^2 | n, l, m \rangle = \frac{n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2,$$

$$\langle n, l, m | \hat{R}^{-1} | n, l, m \rangle = \frac{1}{n^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right) \quad \langle n, l, m | \hat{R}^{-2} | n, l, m \rangle = \frac{2}{n^3 (2l+1)} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2.$$

Exemplo: no autoestado  $|n, l, m\rangle$ , a distância média do eletrão ao núcleo é

$$\langle \hat{R} \rangle_{nlm} \equiv \langle n, l, m | \hat{R} | n, l, m \rangle = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right).$$

## Funções próprias normalizadas para os estados ligados

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho) Y_l^m(\theta, \phi), \quad \rho \equiv \frac{2Z}{a_0 n} r.$$

$$\begin{array}{ccc} n = 0, 1, 2, \dots; & l = 0, 1, \dots, n-1; & m = \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}. \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \text{n}^\circ \text{ quânt. principal} & \text{n}^\circ \text{ quânt. azimutal} & \text{n}^\circ \text{ quânt. magnético} \end{array}$$

Recordemos o que significam os números quânticos  $n, l, m$ :

$$\hat{H} |n, l, m\rangle = E_n |n, l, m\rangle$$

$$\hat{J}^2 |n, l, m\rangle = l(l+1) \hbar^2 |n, l, m\rangle, \quad \hat{J}_z |n, l, m\rangle = m \hbar |n, l, m\rangle.$$

## Notação tradicional / espectroscópica para o n.º quântico $l$

$$\begin{array}{ccccc} s \text{ (sharp)}, & p \text{ (principal)}, & d \text{ (diffuse)}, & f \text{ (fundamental)}, & g, \dots \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ l=0 & l=1 & l=2 & l=3 & l=4 \end{array}$$

# Sobre números quânticos e notação espectroscópica



Exemplo da notação “ $n l$ ”:

Um nível ou estado atômico “ $3p$ ” significa um estado do elétron caracterizado pelos  $n^{\text{os}}$  quânticos

$$n = 3 \text{ e } l = 1.$$

- Separando os graus de liberdade do centro de massa e do movimento relativo, escrevemos

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{cm}} + \hat{H}_{\text{rel}}, \quad [\hat{H}_{\text{cm}}, \hat{H}_{\text{rel}}] = 0.$$

- As energias e autoestados de  $\hat{H}$  são dadas por

$$E = E^{(\text{cm})} + E^{(\text{rel})}, \quad \Psi(\mathbf{r}_c, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}_c) \varphi(\mathbf{r}).$$

- A equação radial para o movimento relativo **no caso**  $E < 0$  é

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u_{k,l}(\rho) = 0, \quad \varepsilon \equiv \frac{E^{(\text{rel})}}{R_H}, \quad \lambda^2 \equiv -\frac{Z^2}{\varepsilon}, \quad \rho \equiv \frac{2Z}{a_0 \lambda} r.$$

- As suas soluções normalizáveis são

$$R_{n,l}(\rho) = \frac{u_{n,l}(\rho)}{\rho} = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho).$$

- As funções de onda completas para cada estado estacionário do eletrão são

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi).$$

- e as energias correspondentes são

$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2} \simeq -\frac{13.6 Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (n \in \mathbb{N}).$$

- Os 3 números quânticos obedecem às restrições

$$n \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq l \leq n-1, \quad -l \leq m \leq l, \quad \text{degenerescência: } g_n = n^2.$$

## Anexo

(separação em coordenadas do centro de massa e relativas)

Qualquer sistema de 2 partículas que interagem através de um potencial do tipo

[◀ voltar](#)

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (\text{função apenas da distância entre as partículas})$$

pode ser descrito de 2 formas **equivalentes**: pelas coordenadas e momentos de cada partícula,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{p_1^2}{2M_1} + \frac{p_2^2}{2M_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

ou em termos de **coordenadas relativas** e **coordenadas do centro de massa**,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_c, \mathbf{p}_c) = \frac{p_c^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}),$$

onde

$$\mathbf{r}_c \equiv \frac{M_1 \mathbf{r}_1 + M_2 \mathbf{r}_2}{M_1 + M_2}, \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mu \equiv \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad M \equiv M_1 + M_2,$$

e

$$\mathbf{p}_c \equiv \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad (\text{momento total}), \quad \mathbf{p} = \frac{\mu}{M_1} \mathbf{p}_1 - \frac{\mu}{M_2} \mathbf{p}_2 \quad (\text{momento relativo}).$$

No **segundo caso**, os operadores quânticos ( $\mathbf{r}_c \rightarrow \hat{\mathbf{R}}_c, \mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{R}}, \mathbf{p}_c \rightarrow \hat{\mathbf{P}}_c, \mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{P}}$ ) satisfazem:

$$[\hat{X}_c, \hat{P}_{cx}] = [\hat{Y}_c, \hat{P}_{cy}] = [\hat{Z}_c, \hat{P}_{cz}] = i\hbar, \quad [\hat{X}, \hat{P}_x] = [\hat{Y}, \hat{P}_y] = [\hat{Z}, \hat{P}_z] = i\hbar$$

e o Hamiltoniano quântico fica

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_c^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{R}}) = \hat{H}_{\text{cm}} + \hat{H}_{\text{rel}}, \quad \text{onde} \quad \hat{H}_{\text{cm}} \equiv \frac{\hat{p}_c^2}{2M}, \quad \hat{H}_{\text{rel}} \equiv \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{R}}).$$

Além disso, **qualquer operador associado ao centro de massa comuta com qualquer outro associado ao movimento relativo** ( $\in$  espaços de estado/Hilbert diferentes), logo

$$[\hat{H}_{\text{cm}}, \hat{H}_{\text{rel}}] = 0.$$

Ou seja, temos **sistema composto** cujos Hamiltonianos individuais comutam. Portanto, **este sistema é diretamente separável** como discutido na Lição 20. Assim, se

$$\hat{H}_{\text{cm}} |\Phi\rangle = E^{(\text{cm})} |\Phi\rangle, \quad \hat{H}_{\text{rel}} |\varphi\rangle = E^{(\text{rel})} |\varphi\rangle,$$

então o espectro e autoestados do  $\hat{H}$  total são dados por

$$E = E^{(\text{cm})} + E^{(\text{rel})}, \quad |\Psi\rangle = |\Phi\rangle \otimes |\varphi\rangle,$$

ou, em termos das funções de onda, a FdO total é

$$\Psi(\mathbf{r}_c, \mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r}_c, \mathbf{r} | \varphi \rangle = \Phi(\mathbf{r}_c) \varphi(\mathbf{r}).$$

Estas FdO  $\Phi(\mathbf{r}_c)$  e  $\varphi(\mathbf{r})$  são as soluções de duas ESIT independentes:

$$\overbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{r}_c}^2 \Phi(\mathbf{r}_c) = E^{(\text{cm})} \Phi(\mathbf{r}_c)}^{\text{ESIT p/ centro de massa}} \quad \text{e} \quad \overbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E^{(\text{rel})} \varphi(\mathbf{r})}^{\text{ESIT p/ mov. relativo}}.$$

A componente “centro de massa” ( $\hat{H}_{\text{cm}}$ ) representa o movimento de uma “partícula” livre. Logo,

$$E^{(\text{cm})} = \frac{\mathbf{p}_c^2}{2M}, \quad \Phi(\mathbf{r}_c) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_c \cdot \mathbf{r}_c / \hbar} \quad (\text{o CM tem caráter de uma “partícula” livre}).$$