Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 23

Separação em coordenadas esféricas: a equação radial.

Recap: separação da ESIT para um potencial central

Como vimos, quando o potencial depende apenas da coordenada radial $|\boldsymbol{r}|$,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\boldsymbol{\nabla}^2+\mathcal{V}(r)\right]\varphi(\boldsymbol{r})=E\,\varphi(\boldsymbol{r}),\qquad \mathcal{V}(r)=\mathcal{V}(|\boldsymbol{r}|)$$

a solução é separável / fatorizável na forma

$$\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{k,l}(r)\,Y_l^m(\theta,\phi),\qquad \varphi_{k,l,m}(r,\theta,\phi)\equiv\langle\boldsymbol{r}|k,l,m\rangle.$$

As funções $R_{k,l}(r)$ e $Y_l^m(\theta,\phi)$ são as soluções de

equação angular: $$-\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_l^m(\theta,\phi)=\hbar^2\,l(l+1)Y_l^m(\theta,\phi)$$

equação radial: $$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}+\mathcal{V}(r)\right]R_{k,l}(r)=E_{k,l}\,R_{k,l}(r)$$

Aspetos universais importantes:

- $Y_l^m(\theta,\phi)$ são as funções próprias do momento angular *orbital*, pelo que $l=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$.
- Para um dado l, indexamos as soluções radiais com o chamado número quântico principal (número quântico radial) denotado k em geral, ou n quando se trata de estados ligados.
- Como m não aparece na eq. radial, as energias são independentes de m:

  $E=E_{k,l}$, (implica uma degenerescência de, pelo menos, $2l+1$).

Propriedades das soluções da equação radial

- Normalização das funções próprias de estados ligados, quando Y_l^m estão já normalizadas:

$$1=\int d\mathbf{r}|\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\phi)|^2 =\int_0^\infty r^2\,dr[R_{k,l}(r)]^2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi|Y_l^m(\theta,\phi)|^2 = \int_0^\infty r^2 dr[R_{k,l}(r)]^2.$$

- A eq. radial pode reescrever-se como a eq. Schrödinger num potencial efetivo em 1 dimensão:

definimos $u(r) \equiv r\,R(r) \quad \longrightarrow \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2} + \mathcal{V}(r)\right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r).$

- O potencial efetivo inclui $V(r)$ e uma contribuição centrífuga repulsiva:

definimos $\mathcal{V}_{\text{eff}}(r) \equiv \mathcal{V}(r) + \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}, \qquad \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2} + \mathcal{V}_{\text{eff}}(r)\right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r).$

- Condições fronteira para $u(r)$ na origem para potenciais físicos de interesse:

$$\lim_{r\to 0} \mathcal{V}_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}$$ (termo centrífugo domina)

para $r \approx 0$: $\quad \frac{\hbar^2}{2M}\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right] u_{k,l}(r) \approx 0 \quad \Rightarrow \quad u_{k,l}(r) \approx A\, r^{l+1} + \cancelto{0}{B\,r^{-l}}$

Condição fronteira na origem

$u_{k,l}(0) = 0$ ou $R_{k,l}(r\approx 0) \propto r^l$, $\quad [\,R_{k,l}(0)$ é finito se $l=0$, ou nulo se $l>0\,]$

Propriedades das soluções da equação radial

- Normalização das funções próprias de estados propagantes (parte contínua do espectro):

$$\int_0^\infty r^2\, dr\, [R_{k,l}(r)]^*\, R_{k',l}(r) = \int_0^\infty dr\, [u_{k,l}(r)]^*\, u_{k',l}(r) = \delta(k-k')$$

Resumo dos passos para resolver a parte radial

1. Resolver a equação de Schrödinger efetiva

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2} + \mathcal{V}_{\text{eff}}(r)\right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r), \qquad \mathcal{V}_{\text{eff}}(r) \equiv \mathcal{V}(r) + \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}.$$

2. Obviamente, apenas faz sentido a solução para $r \geq 0$, que deve obedecer a

$$u_{k,l}(0) = 0.$$

3. Normalizar a solução encontrada, impondo

est. ligados: $\int_0^\infty dr\, |u_{n,l}(r)|^2 = 1$, propagantes: $\int_0^\infty dr\, [u_{k,l}(r)]^*\, u_{k',l}(r) = \delta(k-k')$.

4. As funções de onda completas serão o produto

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

Um potencial que confina uma partícula à região $r \leq a$: $V(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r < a \\ +\infty, & r > a \end{cases}$

Na região $0 \leq r \leq a$ temos $V(r) = 0$, logo a eq. radial fica

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\,r + \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}\Big]\,R_{k,l}(r) = E_{k,l}\,R_{k,l}(r)$$

$$\downarrow \quad \text{(rearranjando)}$$

$$r^2\,R''(r) + 2r\,R'(r) + \big[k^2r^2 - l(l+1)\big]R(r) = 0, \qquad k \equiv \sqrt{\frac{2ME}{\hbar^2}}.$$

Trata-se da equação de Bessel esférica. A solução geral é (Anexo 1)

ver anexo

$$R(r) = A\,j_l(kr) + B\,n_l(kr), \quad (0 \leq r \leq a),$$

e deve satisfazer as duas condições fronteira seguintes:

$$r\,R(r) \xrightarrow{r\to 0} 0 \qquad \text{e} \qquad R(a) = 0$$

[pq. $V(r)$ é infinito para $r > a$].

A 1a condição impõe $B = 0$ na solução para a região $0 \leq r \leq a$:

$$R(r) = A\,j_l(kr).$$

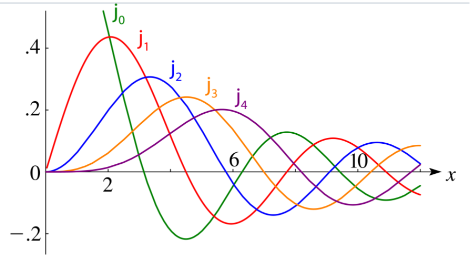
A 2a condição gera uma equação transcendente que determina os k e l permitidos:

$$j_l(ka) = 0 \qquad \longrightarrow \qquad E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2Ma^2}\,\zeta_{n,l}^2\,, \qquad \zeta_{n,l} \equiv n\text{-ésimo zero da função} \quad j_l(\zeta).$$

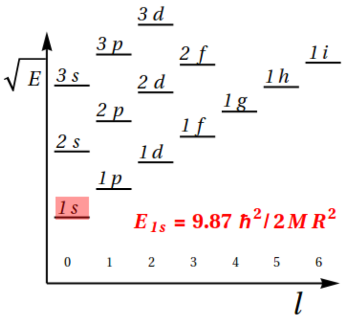
Energia dos estados ligados neste potencial:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2Ma^2}\,\zeta_{n,l}^2,$$

$$\zeta_{n,l} \equiv\ n\text{-ésimo zero de } j_l(\xi)$$



O espectro de energia depende de 2 números quânticos: n e l:



Resumo – a equação radial em coordenadas esféricas

- A equação radial pode ser reescrita como uma ESIT em uma dimensão:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2} + \mathcal{V}(r)\right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r), \qquad u(r) \equiv r\,R(r).$$

- Nesta forma, é útil definir o potencial efetivo

$$\mathcal{V}_{\text{eff}}(r) \equiv \mathcal{V}(r) + \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}, \qquad \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2} + \mathcal{V}_{\text{eff}}(r)\right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r).$$

- Na origem, a condição fronteira é

$$u(0) = 0.$$

- Em qualquer outro r, p.ex. em $r = a$, a solução $u(r)$ e sua derivada têm de ser contínuas:

$$u(a^+) = u(a^-), \qquad u'(a^+) = u'(a^-), \qquad [\text{ exceto se existir um potencial } \delta(r-a)\ ]$$

- Em regiões onde $V(r) =$ constante (e só neste caso) a eq. radial fica

$$r^2\,R''(r) + 2r\,R'(r) + \left[\tfrac{2M}{\hbar^2}(E-V)\,r^2 - l(l+1)\right]R(r) = 0,$$

cuja solução geral são funções de Bessel ou funções modificadas de Bessel:

$$E > V: \qquad R_{k,l}(r) = A\,j_l(kr) + B\,n_l(kr), \qquad k \equiv \sqrt{\tfrac{2M(E-V)}{\hbar^2}}.$$

$$E < V: \qquad R_{\lambda,l}(r) = F\,i_l(\lambda r) + G\,\kappa_l(\lambda r), \qquad \lambda \equiv \sqrt{\tfrac{2M(V-E)}{\hbar^2}}.$$

– Anexo –

Pertinentes quando um potencial com simetria esférica é constante numa camada radial: ◂ voltar

$$V(r) = V_0, \qquad \text{constante numa região } r_1 \le r \le r_2.$$

Caso I: quando $E > V_0$ (soluções propagantes; eq. Bessel esférica)

$$r^2\,R''(r) + 2r\,R'(r) + \left[k^2r^2 - l(l+1)\right]R(r) = 0, \qquad k \equiv \sqrt{\frac{2M(E-V_0)}{\hbar^2}} \qquad (E > V_0).$$

A solução geral é

$$R_{k,l}(r) = A\,j_l(kr) + B\,n_l(kr).$$

$j_l(kr)$: função de Bessel esférica regular (EN: spherical Bessel function of the 1st kind).
$n_l(kr)$: função de Bessel esférica irregular (EN: spherical Bessel function of the 2nd kind).

Caso II: quando $E < V_0$ (soluções confinadas; eq. modificada de Bessel esférica)

$$r^2\,R''(r) + 2r\,R'(r) - \left[\lambda^2r^2 + l(l+1)\right]R(r) = 0, \qquad \lambda \equiv \sqrt{\frac{2M(V_0-E)}{\hbar^2}} \qquad (E < V_0).$$

A solução geral é

$$R_{\lambda,l}(r) = A'\;i_l(\lambda r) + B'\;\kappa_l(\lambda r).$$

$i_l(\lambda r)$: função modificada de Bessel esférica regular (EN: modified spherical Bessel of the 1st kind).
$\kappa_l(\lambda r)$: função modificada de Bessel esférica irregular (EN: modified spherical Bessel of the 2nd kind).

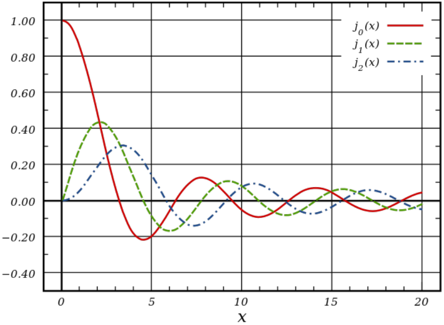
Funções de Bessel esféricas (EN: spherical Bessel functions of 1st and 2nd kind)

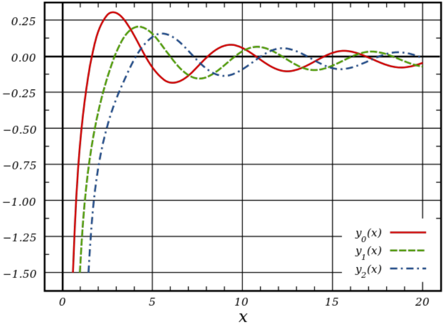
$$j_l(\rho) \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}\, J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\sin\rho}{\rho},$$

Limits: $$j_l(\rho) \approx \begin{cases} \frac{2^l l!}{(2l+1)!}\,\rho^l, & \rho \ll 1 \\ \frac{1}{\rho}\,\sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right), & \rho \gg 1 \end{cases}$$

$$n_l(\rho) \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}\, Y_{l+\frac{1}{2}}(\rho) = (-\rho)^{l+1} \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\cos\rho}{\rho},$$

Limits: $$n_l(\rho) \approx \begin{cases} -\frac{(2l)!}{2^l l!}\,\rho^{-l-1}, & \rho \ll 1 \\ -\frac{1}{\rho}\,\cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right), & \rho \gg 1 \end{cases}$$





Referência: "DLMF: NIST Digital Library of Mathematical Functions" `http://dlmf.nist.gov/`

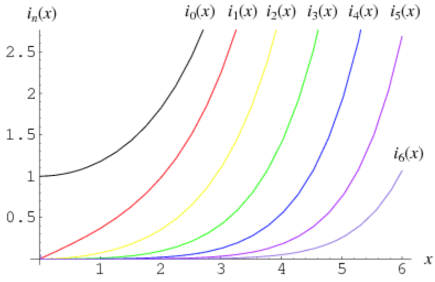
Funções modificadas de Bessel esféricas (EN: modified spherical Bessel functions of the 1st and 2nd kind)

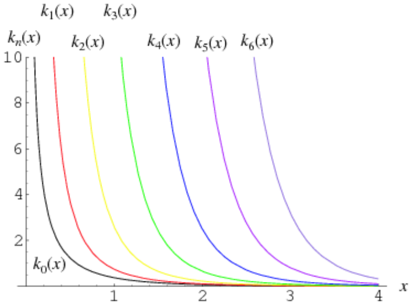
$$i_l(\rho) \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}\, I_{l+\frac{1}{2}}(\rho) = \rho^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\sinh\rho}{\rho},$$

Limits: $$i_l(\rho) \approx \begin{cases} \frac{2^l\, l!}{(2l+1)!}\, \rho^l, & \rho \ll 1 \\ \frac{1}{2\rho}\, e^{\rho}, & \rho \gg 1 \end{cases}$$

$$\kappa_l(\rho) \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}}\, K_{l+\frac{1}{2}}(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{e^{-\rho}}{\rho},$$

Limits: $$\kappa_l(\rho) \approx \begin{cases} \frac{(2l)!}{2^l\, l!}\, \rho^{-l-1}, & \rho \ll 1 \\ \frac{1}{\rho}\, e^{-\rho}, & \rho \gg 1 \end{cases}$$





Referência: "DLMF: NIST Digital Library of Mathematical Functions" http://dlmf.nist.gov/