Aula 38 (20/Abr)

Na aula de hoje:

* Revisão das aulas anteriores.
* Partícula num potencial central.
* Sistema de duas partículas descrito como sistema de uma partícula
* Átomo de Hidrogénio.

Revisão das últimas aulas

* Momento angular orbital
* Auto-valores do momento angular orbital e seus auto-vectores (Harmónicos esféricos).
* Partícula num potencial central.

Capítulo 10: Partícula num potencial central e o átomo de hidrogénio

(10.1) Partícula num potencial central (cont.)

No aula passada vimos que o hamiltoniano na repres. $\{|\vec{r}\rangle\}$ é dado por

$$\hat{H} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(r) \quad ,$$

que vimos, pode ser reescrito como

$$\hat{H} = \frac{\hat{Z}}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu\hat{R}^2} + \hat{V}(\hat{R}) \quad ,$$

que deixa claro que $[\hat{H}, \hat{\vec{L}}] = 0$, logo

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad ,$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad ,$$

poderemos incluir $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ no C.C.O.C. de tais problemas, e usar os resultados do capítulo 9.

$$\hat{H}\,\psi(\vec{r}) = E.\psi(\vec{r}) \quad ,$$

$$\hat{L}^2\,\psi(\vec{r}) = l(l+1)\hbar^2.\psi(\vec{r}) \quad ,$$

$$\hat{L}_z\,\psi(\vec{r}) = m\,\hbar.\psi(\vec{r}) \quad ,$$

que esperamos terem a forma,

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r).\,Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

onde $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ são os nossos bem conhecidos harmónicos esféricos que obedecem a $\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\, Y_\ell^m(\theta,\phi)$ e $\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta,\phi) = m\hbar\, Y_\ell^m(\theta,\phi)$, sendo $R(r)$ uma função dependente apenas da coordenada radial

Poderemos escrever a eq. auto-vals e auto-vecs de $\hat{H}$ como

$$\hat{H}\, R(r)\, Y_\ell^m(\theta,\phi) = E.\,R(r).\,Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\hat{Z}}{2\mu} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu\hat{R}^2} + \hat{V}(\hat{R})\right) R(r) = E\, R(r)$$

que na repres. das posições toma a forma

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right] R(r) = E\, R(r).$$

Ou seja, temos agora apenas que resolver esta eq. diferencial de uma variável $\underline{r}$, dependente do parâmetro $\underline{\ell}$, para resolver o problema de uma partícula num potencial central.

Nota: Uma solução da eqç anterior não será necessariamente solução de $\hat{H}RY = E.RY$ pois o laplaciano $\vec{\nabla}^2$ em coordenadas esféricas está mal definido em $r=0$. Teremos que requerer que $R(r)$ seja suficientemente regular em $r \longrightarrow 0$.

Nota: A parte radial $R(r)$ não dependerá de $\underline{m}$, apenas de $\underline{l}$ (e de $\underline{K}$) pois eqç diferencial anterior depende apenas de $\underline{l}$ e não de $\underline{m}$. Os $2l+1$ valores de m para um dado l resultarão da mm eqç diferencial. Assim

$$R(r) \longrightarrow R_{K,l}(r)$$
$$E \longrightarrow E_{K,l}$$

de acordo com o capítulo 9.

Usemos esta notação e apliquemos a transf. variáveis $R_{Kl}(r) = u_{Kl}(r)/r$,

$$-\frac{\hbar}{2\mu r^2}\underbrace{\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\left(\frac{u}{r}\right)\right)} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\cdot\frac{u}{r} + V(r)\frac{u}{r} = E\frac{u}{r}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\left(\frac{1}{r}\frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2}\right)\right) = \frac{d}{dr}\left(r\frac{du}{dr} - u\right) = \cancel{\frac{du}{dr}} + r\frac{d^2u}{dr^2} - \cancel{\frac{du}{dr}}$$

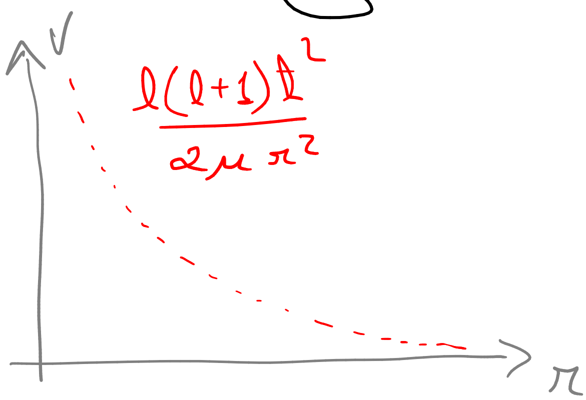
$$\iff \frac{1}{\cancel{r}}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right]u_{kl}(r) = E\,\frac{u_{kl}(r)}{\cancel{r}}$$

$$\iff \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}(r)\right]u_{kl}(r) = E\,u_{kl}(r)$$

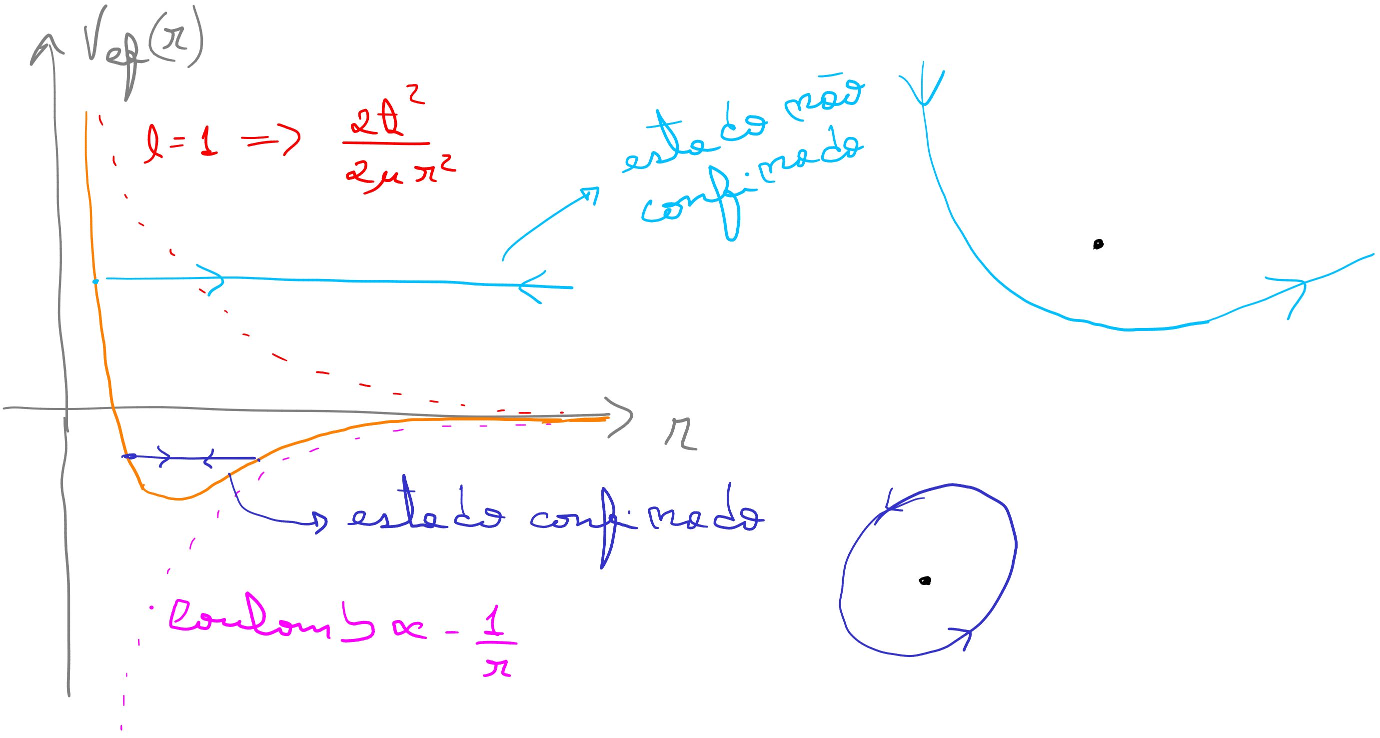
onde o potencial efetivo $V_{ef}(r)$ tem a forma

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} .$$

O segundo termo é força centrífuga, pois l é sempre positivo ou zero, repelindo a partícula da origem



Se $V(r)$ for atrativo (ex. potencial de Coulomb) teremos $V_{ef}(r)$ dado por



Nota: É possível mostrar que se $u_{k\ell}(r)$ for solução da eq radial, é tb solução de $\hat{H}$ se $\boxed{u_{k\ell}(0) = 0}$.

Nota: Podemos então pensar neste problema como um potencial 1D independente do tempo, com $V = \infty$ em $r \leq 0$ (pois $u_{k\ell}(0) = 0$).

Nota: Do capítulo 9 sabemos que

$$\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{k\ell}(r) \cdot Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

$$= \frac{u_{k\ell}(r)}{r} \cdot Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

então a normalização de $\psi_{k\ell m}$, implica que

$$\int |\psi_{k\ell m}(\vec{r})|^2 \cdot r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 1$$

$$\Leftrightarrow \int_0^\infty r^2 |R_{k\ell}(r)|^2 \cdot dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \operatorname{sen}\theta \left| Y_\ell^m(\theta,\phi) \right|^2}_{1} = 1$$

$R = u/r$

$$\Leftrightarrow \int_0^\infty |u_{k\ell}(r)|^2 \cdot dr = 1 .$$

<u>Nota:</u> Como $\hat{L}_z$ não aparece em $\hat{H}$, os $2\ell+1$ valores de <u>m</u> para um dado <u>ℓ</u>, terão todos a mesma $E_{k,\ell}$, logo serão degenerados.

↳ ocorre em todos potenciais centrais é chamada <u>degenerescência essencial</u>.

↳ mas existem alguns potenciais centrais onde $E_{k\ell} = E_{k'\ell'}$ mesmo com $\ell \neq \ell'$. São <u>degenerescências acidentais</u>.

Nota: Apesar eqç radial ser de 2º grau (logo ter em princípio 2 soluções) como impomos $u_{kl}(0) = 0$, teremos apenas uma solução para cada valor $E_{k,l}$.

↳ Isto demonstra que $\hat{H}, \hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ formam um C.C.O.C.

10.2 Descrição de um sistema de duas partículas como sistema de uma partícula

Consideremos sistema composto por duas partículas, de massas m_1 e m_2, e posições $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ sob a acção do potencial

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

que só depende da posição relativa destas partículas.

Podemos escrever o hamiltoniano clássico como

$$H = \frac{m_1 \dot{\vec{r}}_1}{2} + \frac{m_2 \dot{\vec{r}}_2}{2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

que em termos coordenadas do centro-de-massa

$$\vec{r}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2},$$

e coordenadas relativas

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 .$$

Em termos destas novas coordenadas, $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ são escritos como

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_{cm} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r},$$

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_{cm} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \vec{r} .$$

Fazendo então esta substituição no Hamiltoniano

$$E = \frac{m_1}{2}\underbrace{\left(\dot{\vec{r}}_{CM} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}\right)^2}_{} + \frac{m_2}{2}\underbrace{\left(\dot{\vec{r}}_{CM} - \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}\right)^2}_{}$$

$$+ V(\vec{r})$$

$$\dot{\vec{r}}_{CM}^{\,2} - \cancel{\frac{2m_1}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}_{CM}\cdot\dot{\vec{r}}} + \frac{m_1^2}{(\ )^2}\dot{\vec{r}}^{\,2}$$

$$\dot{\vec{r}}_{CM}^{\,2} + \cancel{\frac{2m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}_{CM}\cdot\dot{\vec{r}}} + \frac{m_2^2}{(\ )^2}\dot{\vec{r}}^{\,2}$$

$$= \frac{m_1+m_2}{2}\dot{\vec{r}}_{CM}^{\,2} + \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2}\cancel{(m_1+m_2)}\cdot\dot{\vec{r}}^{\,2} + V(\vec{r})$$

que podemos simplificar definindo massa total $M \equiv m_1 + m_2$ e massa reduzida $\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$. Assim, H fica

$$E = \frac{M}{2}\dot{\vec{r}}_{CM}^{\,2} + \frac{\mu}{2}\dot{\vec{r}}^{\,2} + V(\vec{r})$$

$$\Rightarrow H = \frac{\vec{P}_{CM}^{\,2}}{2M} + \frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} + V(\vec{r}).$$

Fica desde logo claro $\dot{\vec{P}}_{CM} = 0$, logo $\vec{P}_{CM}$ será constante do movimento, e se nos colocarmos no ref. CM então teremos $\vec{P}_{CM} = 0$ e então poderemos escrever H como

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(\vec{r})$$

Assim, no ref. CM o problema de duas partículas torna-se problema de uma partícula (fictícia)

$\hookrightarrow \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

$$\vec{P} = \mu \dot{\vec{r}} = \frac{m_2 \vec{P}_1 - m_1 \vec{P}_2}{m_1 + m_2}$$

Em MQ podemos fazer transf. análoga, transformando

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\vec{P}}_2^2}{2m_2} + V(\hat{\vec{R}}_1 - \hat{\vec{R}}_2)$$

em

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}_{CM}^2}{2M} + \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2\mu} + \hat{V}(\hat{\vec{R}})$$

onde, tal como anteriormente,

$$\hat{\vec{R}}_{CM} = \frac{m_1 \hat{\vec{R}}_1 + m_2 \hat{\vec{R}}_2}{m_1 + m_2} \quad , \quad \hat{\vec{P}}_{CM} = \hat{\vec{P}}_1 + \hat{\vec{P}}_2 \, ,$$

$$\hat{\vec{R}} = \hat{\vec{R}}_1 - \hat{\vec{R}}_2 \quad , \quad \hat{\vec{P}} = \frac{m_2 \hat{\vec{P}}_1 - m_1 \hat{\vec{P}}_2}{m_1 + m_2} \, ,$$

$$M = m_1 + m_2 \quad , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \, .$$

É fácil mostrar que se partirmos das relações de comutação canónicas

$$\left[\hat{R}^i_a , \hat{P}^j_b \right] = i\hbar \, \delta_{ab} \, \delta_{ij}$$

onde $a, b = 1, 2$ e $i, j = x, y, z$, então teremos relações comutação para novas variáveis

$$\left[\hat{R}^i_\alpha , \hat{P}^j_\beta \right] = i\hbar \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta_{ij}$$

onde $\alpha, \beta = CM$, relativas e $i, j = x, y, z$.

É claro então que $\hat{H}_{CM} = \frac{\hat{\vec{P}}_{CM}^{\,2}}{2M}$ e $\hat{H}_{rel} = \frac{\hat{\vec{P}}^{\,2}}{2\mu} + V(\hat{\vec{R}})$ comutem, $\left[\hat{H}_{CM}, \hat{H}_{rel} \right] = 0$.

As soluções $|\varphi\rangle$ serão

$$\hat{H}_{CM}|\varphi\rangle = E_{CM}|\varphi\rangle$$

$$\hat{H}_{rel}|\varphi\rangle = E_{rel}|\varphi\rangle$$

e então $\hat{H}|\varphi\rangle = (E_{CM} + E_{rel})|\varphi\rangle$ e poderemos escrever $|\varphi\rangle$ como produto tensorial de $|\chi_{CM}\rangle \in \mathcal{E}_{CM}$ e $|\omega_{rel}\rangle \in \mathcal{E}_{rel}$.

$$\hat{H}_{CM}|\chi_{CM}\rangle = E_{CM}|\chi_{CM}\rangle$$

$$\hat{H}_{rel}|\omega_{rel}\rangle = E_{rel}|\omega_{rel}\rangle$$

A primeira eq. na repres. posições é eq. Schr. de partícula livre

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}^2_{CM}\,\chi_{CM}(\vec{r}_{CM}) = E_{CM}\,.\,\chi_{CM}(\vec{r}_{CM})$$

que tem soluções partícula livre

$$\chi_{CM} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\,.\,e^{i\vec{p}_{CM}\cdot\vec{r}_{CM}/\hbar},$$

$$E_{CM} = \frac{\vec{p}_{CM}^{\,2}}{2M}.$$

Já a segunda eqç na repres. das posições seria

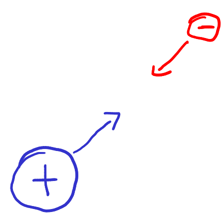
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right] \omega_{rel}(\vec{r}) = E_{rel}\, \omega_{rel}(\vec{r})$$

que é bem mais interessante, mas só poderá ser resolvida especificando $V(\vec{r})$.

(10.3) Átomo de Hidrogénio (sem spin)

Vamos agora tratar o problema do átomo de hidrogénio sem spin, onde temos um electrão e um protão interagindo através do potencial de Coulomb,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



onde $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Estamos então perante problema de duas partículas onde $V(r)$ só depende da distância entre elas. Podemos então usar os resultados das ultimas duas secções (10.1) e (10.2).

A massa protão é muito maior que a massa do electrão

$$m_p \simeq 1{,}7 \times 10^{-27}\ \text{kg},$$

$$m_e \simeq 9{,}1 \times 10^{-31}\ \text{kg};$$

e então M e μ ficarão

$$M = m_p + m_e \simeq m_p,$$

$$\mu = \frac{m_p . m_e}{m_p + m_e} \simeq m_e,$$

sendo a posição do CM será

$$\vec{r}_{CM} = \frac{m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e}{m_p + m_e} \simeq \vec{r}_p,$$

ou seja, o CM está praticamente na posição do protão.

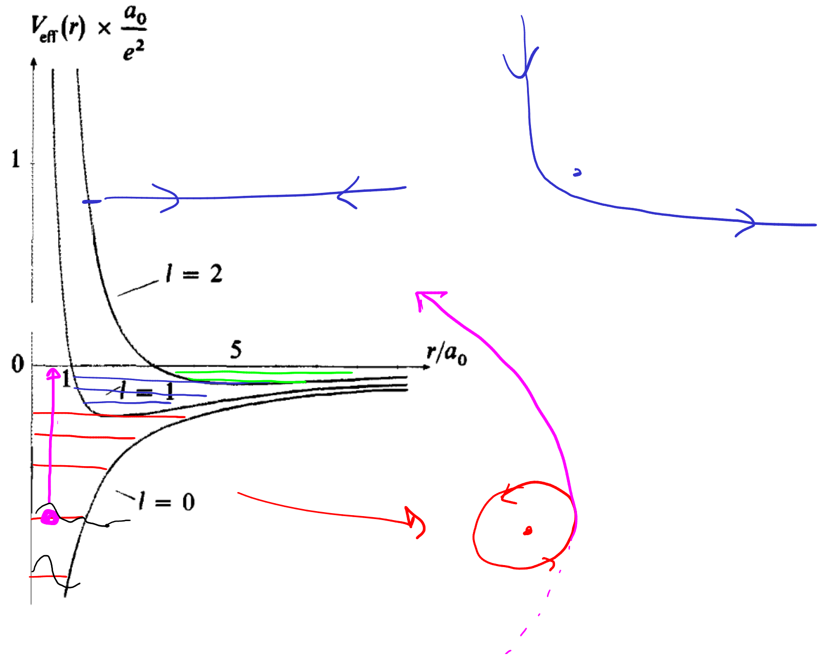
Podemos então pensar na partícula fictícia, sua massa e posição, como sendo os do electrão que se move num potencial central (de Coulomb)

$$\hat{H} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

Usando os resultados da secção 10.1 podemos escrever eq. radial (obtida qd usamos $\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{k\ell}(r)\,Y_\ell^m(\theta,\phi)$ e $R_{k\ell}(r) = u_{k\ell}(r)/r$)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \overbrace{\left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)}^{= V_{ef}(r)}\right] u_{k\ell}(r) = E_{k\ell}\, u_{k\ell}(r)$$

onde temos que impor $u_{k\ell}(r=0) = 0$. O potencial $V_{ef}(r)$ pode ser representado



Podemos transformar eq. radial em

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]u_{kl}(r)=E_{kl}\,u_{kl}(r)$$

$$\Rightarrow -r^2\frac{d^2}{dr^2}u(r)=\left[\frac{2\mu E}{\hbar^2}\cdot r^2+\frac{\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}\cdot r-l(l+1)\right]u(r)$$

Esta eq. tem a forma da eq. de Whittaker,

$$z^2\cdot\frac{d^2}{dz^2}W(z)=\left[\frac{z^2}{4}-kz+\left(m^2-1/4\right)\right]W(z),$$

que tem soluções do tipo

$$W(z)=z^{m+1/2}\cdot e^{-z/2}\cdot g(z)$$

Usando este ansatz na eq. Whittaker obteremos (usando $g'(z)=dg/dz$)

$$\frac{d^2W(z)}{dz^2}=\frac{d}{dz}\left[\left(m+1/2\right)z^{m-1/2}\cdot e^{-z/2}\cdot g(z)+z^{m+1/2}\cdot\left(-\frac{1}{2}\right)\cdot\right.$$

$$\cdot\, e^{-z/2} \cdot g(z) + z^{m+1/2} \cdot e^{-z/2} \cdot g'(z) \Big]$$

$$= z^{m+1/2} \cdot e^{-z/2} \Big[(m+1/2)(m-1/2) \frac{g(z)}{z^2} - \frac{1}{2z}\left(m+\frac{1}{2}\right)$$

$$\cdot\, g(z) + (m+1/2) \frac{g'(z)}{z} - \frac{1}{2}\left(\frac{m+1/2}{z} - \frac{g(z)}{2} + g'(z)\right)$$

$$+ \left(\frac{m+1/2}{z} - \frac{1}{2}\right) g'(z) + g''(z) \Big]$$

$$= z^{m+1/2} \cdot e^{-z/2} \Big[g''(z) + \frac{g'(z)}{z}(2m+1-z) +$$

$$+ \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{z^2}\left(m^2 - \frac{1}{4}\right) - \frac{1}{z}(m+1/2)\right) g(z) \Big]$$

Na próxima aula usaremos esta expressão na eqç de Whittaker, e procuraremos soluções em série de potências desta eqç. Tais soluções dar-nos-ão os orbitais atómicos e os níveis de energia do átomo de hidrogénio.