Átomo de Hidrogênio

Ney Lemke

Mecânica Quântica

2012

Outline

Partícula em uma Caixa

Seja uma partícula de massa m contida em uma caixa de lados a , b e c.
O hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

$\psi(0, y, z) = \psi(a, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, b, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, c) = 0$
Na representação de posição:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right] = E\psi$$

Partícula em uma Caixa

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{X''}{X} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

$$k_x^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

Aplicando as condições de contorno temos:

$$X(x) = A \sin k_x x$$

Partícula em uma Caixa

Temos também que:

$$X(a) = \sin k_x a = 0 \quad k_x a = n\pi$$

$$E_x = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2m}$$

Repetindo o mesmo para as demais direções temos:

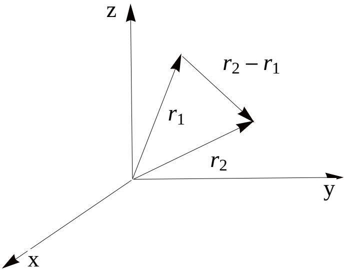
$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

$$\psi(x, y, z) = \sum_{n,m,l} A_{nml} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{l\pi z}{c}\right)$$

Outline

Força Central

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|)$$



$$\vec{p_1} = m_1 \vec{v_1} \quad \vec{p_2} = m_2 \vec{v_2}$$

$$M = m_1 + m_2$$

Coordenadas reduzidas

$$\vec{r} = \vec{r_2} - \vec{r_1} \qquad \vec{r_G} = \frac{m_1\vec{r_1} + m_2\vec{r_2}}{M}$$

$$\vec{r_1} = \vec{r_G} + \frac{m_2\vec{r}}{M} \qquad \vec{r_2} = \vec{r_G} - \frac{m_1\vec{r}}{M}$$

$$H = \frac{1}{2}M\dot{\vec{r_G}}^2 + \frac{1}{2M}\dot{\vec{r}}^2 m_1 m_2 + V(r)$$

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Hamiltoniano Quântico

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_G^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)$$

$$\Psi(\vec{r_G}, \vec{r}) = \psi_G(\vec{r_G})\psi(\vec{r})$$

$$\hat{H}\Psi = E_T\Psi$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_G^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\psi_G\psi = E_T\psi_G\psi$$

Hamiltoniano Quântico

$$\psi \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_G^2 \psi_G + \psi_G \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right) \psi = E_T \psi_G \psi$$

$$\frac{1}{\psi_G} \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_G^2 \psi_G + \frac{1}{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right) \psi = E_T$$

$$E_T = E_G + E$$

Centro de Massa

$$\frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_G^2\psi_G = E_G\psi_G$$

Este é a equação de uma partícula livre em 3D.

Coordenadas Reduzidas

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

Momento Angular Clássico

Em coordenadas esféricas temos:

$$\vec{L} = m\vec{v} \times \vec{r}$$

$$= m(\dot{\vec{r}}\vec{a_r} + r\dot{\theta}\vec{a_\theta} + r\sin\theta\dot{\phi}\vec{a_\phi}) \times \vec{r}$$

$$= m(r^2\dot{\theta}^2\vec{a_\phi} + r^2\sin\theta\dot{\phi}\vec{a_\theta})$$

$$L^2 = m^2r^4(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2)$$

Momento Angular Clássico

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2\theta\dot{\phi}^2)$$

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2}$$

Coordenadas Reduzidas

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

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

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

Coordenadas Reduzidas

$$\hat{L}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2 + V(r)$$

Coordenadas Reduzidas

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

$$H\psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[R(r)r] + V(r)R(r)\right]Y_{lm}(\theta,\phi) + \frac{R(r)}{2\mu r^2}\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Usando:

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1)Y_{lm}$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[R(r)r] + V(r)R(r)\right] + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R(r) = ER(r)$$

Dependência Radial

$$R = R_{kl}(r)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[R_{kl}(r)r] + V(r)R_{kl}(r)\right] + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R_{kl}(r) = E_{kl}R_{kl}(r)$$

Outline

Átomo de Hidrogênio

$$V(r) = \frac{-Ze}{4\pi\epsilon_o r} \qquad E < 0$$

Substituição de variáveis:

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}}r \qquad \beta = \sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}}$$

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} = Z\alpha\sqrt{\frac{\mu c^2}{2|E|}} \qquad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\hbar c}$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R(\rho) = 0$$

Substituição de Variáveis

$$R(\rho) = e^{-\rho/2}\rho^{l}h(\rho)$$

$$\frac{d^2h}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\frac{dh}{d\rho} + \frac{1}{\rho}(\lambda - l - 1)h = 0$$

Resolução por Série

$$h(\rho) = \sum_k a_k \rho^k$$

Substituindo na equação:

$$\sum_k^{\infty} a_k \left[k(k-2)\rho^{k-2} + k\left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\rho^{k-1} + (\lambda - l - 1)\rho^{k-1} \right] = 0$$

Manipulando essa equação temos que:

$$a_{k+1} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2+2l)} a_k$$

Comportamento Assintótico

$$a_{k+1} \sim \frac{1}{k} a_k \quad a_k \sim \frac{1}{k!}$$

Isso implica que:

$$h(\rho) \sim e^{\rho} \quad R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l h(\rho) \sim e^{\rho/2}$$

ou seja R diverge no infinito. O que não é fisicamente aceitável.

Autovalores

Para evitar a divergência, escolhemos:

$$a_{k+1} = \frac{k + l + 1 - \lambda}{(k+1)(k+2+2l)} a_k$$

$$\lambda = n_r + l + 1$$

Número quântico principal:

$$n = n_r + l + 1$$

$$n_r \geq 0 \quad n \geq l + 1$$

Espectro

$$\lambda = n$$

$$n^2 = \frac{Z^2\alpha^2\mu c^2}{2|E|} \quad |E_n| = \frac{\mu c^2 Z^2\alpha^2}{2n^2}$$

Mesmo Resultado que o modelo de Bohr!

Autofunções

$$R(r)e^{-\rho/2}\rho^l h(\rho)$$

Com a escolha de λ as funções h passam a ser polinômios, que na Literatura são conhecidos por polinômios de Laguerre.

$$h(\rho) = L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho)$$

$$L^{\eta}_{n} = \sum_{m=0}^{n} \binom{n+\eta}{n-m} \frac{(-\rho)^m}{m!}$$

Autofunções

Temos também que:

$$\rho = \frac{2Z}{a_o n} r$$

onde temos:

$$a_o = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$$

Finalmente temos:

$$R_{nl}(r) = e^{\frac{-Zr}{na_o}} \left(\frac{2Zr}{na_o}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)$$

Autofunções

$$\psi(r.\theta,\phi) = \sum_{nlm} A_{nlm} Y_{lm}(\theta,\phi) e^{\frac{-Zr}{na_o}} \left(\frac{2Zr}{na_o}\right)^l L^{2l+1}_{n-l-1}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)$$

Degenerescência

$$n = n_r + l + 1$$

$n = 1$ $n_r = 0$ $l = 0$ deg=1

$n = 2$ deg=4

- $n_r = 0$ $l = 1$ deg=3
- $n_r = 1$ $l = 0$ deg=1

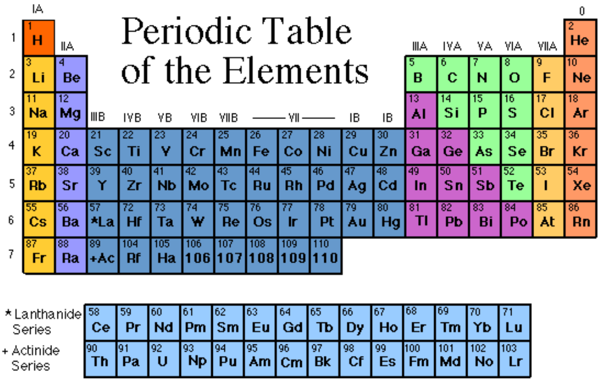
$n = 2$ deg=9

Degenerescência

Caso geral:

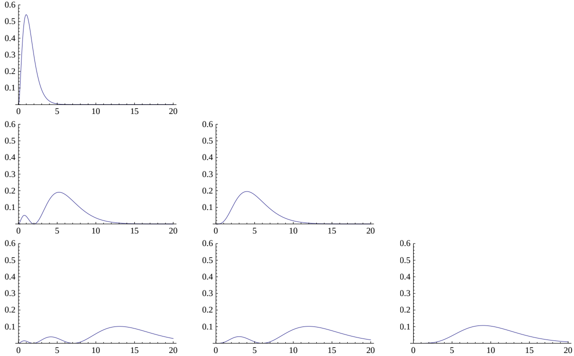
$$\sum_{l=0}^{l_{max}}(2l+1)=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$$

Degenerescência



Radial Distribution

Out[34]//TableForm=



Radial Distribution $n = 2\ l = 1\ m = 1$