

Potencial Central

- Chamamos de potencial central o potencial que respeita a relação $V(\vec{r}) = V(r)$. Nestas condições, seu análogo quântico $V(\vec{R}) = V(R)$, respeita as relações

$$[V, L^2] = [V, L_z] = 0,$$

pois como vimos, L^2 e L_z atuam somente nas coordenadas esféricas θ e φ .

- Veremos que o termo de energia cinética também comuta com L^2 e L_z , isto é

$$\left[\frac{P^2}{2m}, L^2\right] = \left[\frac{P^2}{2m}, L_z\right] = 0,$$

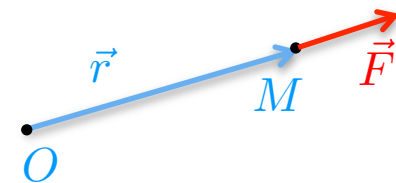
e que isso permitirá escolher H, L^2 e L_z como um conjunto de operadores que comutam e explorar a conservação de momento angular na Mecânica Quântica, em analogia com a Mecânica Clássica.

- Estudaremos com algum detalhe o átomo de Hidrogênio (serve também para He^+ , Li^{2+} , e outros “hidrogenóides”, átomos despídos de todos os elétrons menos um).
- Esses hidrogenóides representam apenas o começo de uma longa história que nos ajudará a solucionar as mais diversas estruturas eletrônicas.
- Além disso, o estudo sobre potenciais centrais ajuda na criação do formalismo necessário para resolver problemas de duas partículas, quando a interação entre elas depende apenas da posição relativa.

Potencial Central

- Revisão de alguns resultados clássicos, quando $V(\vec{r}) = V(r)$.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(r) = -\frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r} \Rightarrow \vec{F} \text{ é radial.}$$

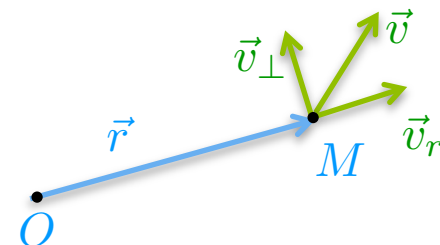


- Na mecânica quântica, usaremos que $\vec{\nabla} = \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{\hbar r^2} \vec{r} \times \vec{L}$ e que \vec{L} tem derivadas apenas com respeito à θ e φ .

- Se \vec{F} aponta na direção \overline{OM} , quanto vale o torque com respeito à O ? O torque é nulo, pois $\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} = 0$ e como $\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} = 0$ conclui-se que o momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ é uma constante de movimento.

- Note que a trajetória da partícula está no plano que passa por O e é $\perp \vec{L}$.
- Para explorar isso, divida a velocidade da partícula nas componentes paralela e perpendicular a \vec{r} , conforme a figura. Note que $|\vec{v}_r| = \frac{dr}{dt}$.

$$\vec{r} \times \vec{v} = \frac{\vec{r} \times \mu \vec{v}}{\mu} = \frac{\vec{L}}{\mu}, \text{ mas } \vec{r} \times \vec{v} = \vec{r} \times \vec{v}_\perp \therefore |\vec{L}| = \mu r |\vec{v}_\perp|$$



Assim, a energia total fica $E = \frac{1}{2}\mu|\vec{v}|^2 + V(r) = \frac{1}{2}\mu|\vec{v}_r|^2 + \frac{1}{2}\mu|\vec{v}_\perp|^2 + V(r)$.

$$\therefore \text{ na Mecânica Clássica } E = \frac{1}{2}\mu|\vec{v}_r|^2 + \frac{|\vec{L}|^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

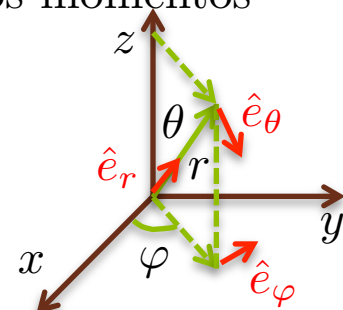
Potencial Central

- A Hamiltoniana clássica pode ser escrita por $H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$, onde usamos que $|\vec{p}_r| = p_r = \mu v_r = \mu \frac{dr}{dt}$ e $|\vec{L}| = L$.
- É importante definir o momento angular em coordenadas esféricas em termos dos momentos lineares p_θ e p_φ . Isso é feito no apêndice III do nosso texto e é

dado por $L^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2$. O roteiro desta dedução começa em $\begin{cases} v_r = \dot{r} \\ v_\theta = r\dot{\theta} \\ v_\varphi = r \sin \theta \dot{\varphi} \end{cases}$

que permite construir a Lagrangeana do sistema $\mathcal{L} = T - V$, e os momentos

conjugados das variáveis r, θ , e φ $\begin{cases} p_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \\ p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta} \\ p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi} \end{cases}$



ficam

- As equações canônicas que podem ser escritas por $\begin{cases} \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$

$\frac{dp_r}{dt} = \mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{\partial H}{\partial r} = -\frac{\partial \left(\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right)}{\partial r} = \frac{L^2}{\mu r^3} - \frac{\partial V}{\partial r}$. O problema fica

reduzido à um problema unidimensional com $V_{\text{ef}} = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$.

Potencial central na Mecânica Quântica

- A Hamiltoniana Quântica pode ser escrita por $H = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(R)$. O espectro de energia possível é obtido com a solução de $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, que na representação das coordenadas, fica $H\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(\vec{r})$ com $\Delta = \nabla^2$ e igual à

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

- Usando a forma do operador L^2 na representação das coordenadas (capítulo 6), podemos escrever

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

onde L^2 tem toda a dependência angular.

- Nosso problema fica reduzido à solução da equação:

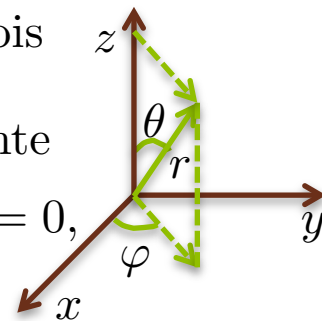
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

- Para a analogia entre a mecânica clássica e quântica ficar completa, deveríamos

$$\text{notar que } P_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{R}}{R} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \right) \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad \therefore P_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$$

Separação de variáveis na representação das coordenadas

- A Hamiltoniana $H = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(R)$, comuta com L^2 e L_z , pois ambos comutam com L^2, P_r e $V(R) \rightarrow$ lembre que \vec{L} atua somente nas coordenadas θ e φ . Isso fornece $[H, L^2] = [H, L_z] = [L^2, L_z] = 0$, e sugere que $\psi(\vec{r})$ seja autofunção simultânea das 3 observáveis.



- Ou seja, estamos procurando
$$\begin{cases} H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \\ L^2\psi(\vec{r}) = \ell(\ell + 1)\hbar^2\psi(\vec{r}) \\ L_z\psi(\vec{r}) = m\hbar\psi(\vec{r}) \end{cases}$$

o que sugere $\psi(\vec{r}) = R(r)Y_\ell^m(\theta\varphi)$, pois, como vimos, a harmônica esférica é

solução das equações definidas por L^2 e L_z
$$\begin{cases} L^2 Y_\ell^m(\theta\varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_\ell^m(\theta\varphi) \\ L_z Y_\ell^m(\theta\varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta\varphi) \end{cases}$$

- Inserção da forma de $\psi(\vec{r})$ em $H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ leva à

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + V(r) \right] R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) = E R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$
 que pode ser dividida por $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ e fornecer uma equação para $R(r)$, isto é:

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

Separação de variáveis na representação das coordenadas

- Resolver a equação radial $H_\ell R(r) = ER(r)$ é resolver $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, desde que possamos encontrar soluções quadraticamente integráveis (no sentido amplo) e que sejam diferenciáveis em todos os pontos. É importante notar que o laplaciano, em coordenadas esféricas, não está bem definido em $r=0$. Estudaremos melhor essa questão.
- Para um dado par (k, ℓ) , resolveremos a equação radial e construiremos o subespaço $\mathcal{E}(k, \ell)$. Note que a equação depende de ℓ mas não depende de m . A solução serve para todos os $2\ell + 1$ estados de $\mathcal{E}(k, \ell)$ associados à cada ℓ .
- Chamando de $E_{k,\ell}$, o autovalor associado à um vetor de $\mathcal{E}(k, \ell)$, a equação que precisamos resolver fica:

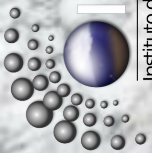
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{k,\ell}(r) = E_{k,\ell} R_{k,\ell}(r)$$

- Para simplificar chame $R_{k,\ell}(r) = \frac{1}{r} u_{k,\ell}(r)$ e multiplique tudo por r para obter:

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

uma equação de Schrödinger em uma dimensão para o potencial efetivo

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

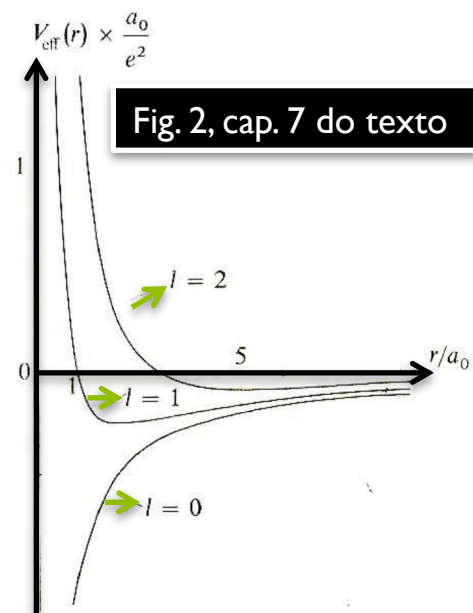


Alguns exemplos de potenciais efetivos

$$\bullet V(r) = -\frac{e^2}{r} \Rightarrow V_{\text{ef}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}.$$

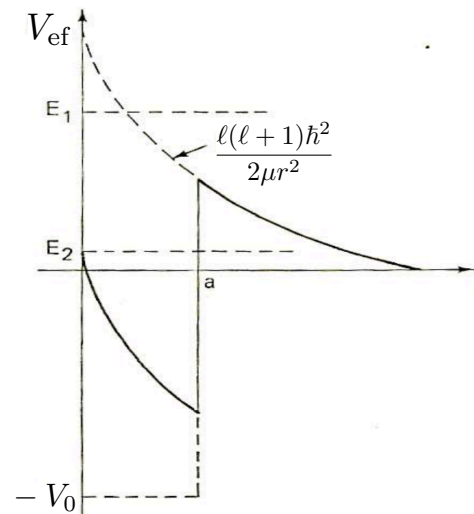
$$\text{Note que } \begin{cases} +\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \text{ domina } r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{r} \text{ domina } r \rightarrow \infty \end{cases}$$

Todos os potenciais efetivos ($\forall \ell$) tem regiões negativas (abaixo de seu valor em $r \rightarrow \infty$) e admitem, portanto, estados ligados.



$$\bullet V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{se } r \leq a \\ 0 & \text{se } r > a \end{cases} \Rightarrow V_{\text{ef}} = \begin{cases} -V_0 + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} & \text{se } r \leq a \\ \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} & \text{se } r > a \end{cases}$$

$$\text{Note que } \begin{cases} E_1 \text{ é uma energia do contínuo} \\ E_2 \text{ é um estado quase ligado} \\ E < 0 \text{ são estados ligados} \end{cases}$$



Potencial central bem comportando da origem

- Suponha que quando $r \rightarrow 0$, $V(r)$ permanece finito, ou pelo menos vá para infinito menos ou tão rapidamente quanto $1/r$ (potenciais que divergem mais rapidamente que o Coulombiano em $r = 0$ ficam fora dessa discussão).
- Nestas condições, suponha que $\lim_{r \rightarrow 0} R_{k,\ell}(r) \sim Cr^s$. Substituindo na equação

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

temos: $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r Cr^s + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} Cr^s + V(r)Cr^s = E_{k,\ell} Cr^s$, ou ainda

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} C s(s+1) r^{s-1} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} Cr^s + (V(r) - E)Cr^s = 0, \text{ para finalmente}$$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} C (s(s+1) - \ell(\ell+1)) r^{s-2} + C(V(r) - E)r^s}_{\text{termo dominante: faça-o zero independente de } V(r)}$$

termo dominante: faça-o zero independente de $V(r)$

$$s(s+1) - \ell(\ell+1) = 0 \Rightarrow s^2 + s - \ell(\ell+1) = 0 \Rightarrow s = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4\ell(\ell+1)}}{2}$$

Com isso temos duas soluções

$$\begin{cases} s = \ell & \therefore \lim_{r \rightarrow 0} R_{k,\ell}(r) \sim Cr^\ell \text{ (chance} \\ & \text{zero na origem se } \ell \neq 0, \text{ como o clássico)} \\ s = -\ell - 1 & \therefore \lim_{r \rightarrow 0} R_{k,\ell}(r) \sim \frac{C}{r^{\ell+1}} \end{cases}$$

Estados estacionários de uma partícula em um potencial central

F689

Aula 25

- O laplaciano de $\frac{1}{r^{\ell+1}} Y_\ell^m$ envolve a ℓ ésima derivada de $\delta(\vec{r})$ (ver apêndice II).

Assim, ficamos apenas com a $\lim_{r \rightarrow 0} R_{k,\ell}(r) \sim Cr^\ell \Rightarrow u_{k,\ell}(r) = rR_{k,\ell}(r)$ e \therefore

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_{k,\ell}(r) \sim Cr^{\ell+1}$$

- Isso implica que $\lim_{r \rightarrow 0} u_{k,\ell}(r) = u_{k,\ell}(0) = C0^{\ell+1} = 0 \forall \ell \Rightarrow u_{k,\ell}(0) = 0$ é a condição de contorno necessária para a equação

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

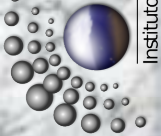
- Números quânticos de um estado estacionário

Vimos que para potenciais centrais, as autofunções de H são autofunções de

L^2 e L_z e são escritas na forma $\psi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = R_{k,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \frac{u_{k,\ell}(r)}{r} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.

Os números quânticos (ℓ, m) associados à L^2 e L_z já estão definidos. Note, entretanto, que k associado à energia, poderá ser discreto (estados ligados) ou contínuo (estados do contínuo).

- A equação de autovalor de H que inicialmente envolvia derivadas parciais com respeito à r, θ e φ , foi substituída (graças a conservação de momento angular) por uma equação diferencial envolvendo somente a variável r , apenas dependendo parametricamente de ℓ .



Estados estacionários de uma partícula em um potencial central

- As soluções quadraticamente integráveis de $\psi_{k\ell m}(r, \theta, \varphi)$, precisam satisfazer

$$\int \int \int r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi |\psi_{k\ell m}(r, \theta, \varphi)|^2 = 1,$$

que pode ser separada em
$$\begin{cases} \int_0^\infty r^2 dr |R_{k\ell}(r)|^2 = \int_0^\infty dr |u_{k\ell}(r)|^2 = 1 \\ \int \int \sin \theta d\theta d\varphi |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 = 1 \text{ (conforme definimos)} \end{cases}$$

- As soluções do contínuo devem satisfazer:

$$\int_0^\infty r^2 dr R_{k'\ell}(r) R_{k\ell}(r) = \int_0^\infty dr u_{k'\ell}(r) u_{k\ell}(r) = \delta(k' - k)$$

- Note que tanto as soluções discretas como as contínuas são bem comportadas na origem.

- As soluções $\psi_{k\ell m}(r, \theta, \varphi)$ tem 3 índices
$$\begin{cases} k \rightarrow E_{k,\ell} \rightarrow H \\ \ell \rightarrow \ell(\ell+1)\hbar^2 \rightarrow L^2 \\ m \rightarrow m\hbar \rightarrow L_z \end{cases}$$

- Nomenclatura
$$\begin{cases} k \rightarrow \text{número quântico radial} \\ \ell \rightarrow \text{número quântico azimutal} \\ m \rightarrow \text{número quântico magnético} \end{cases}$$

- Conforme previmos $R_{k\ell}(r)$ não depende de m e a parte angular $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ não depende de $V(r)$.

Degenerescência em um problema com potencial central

F689

Aula 25

- As $(2\ell + 1)$ funções $\psi_{k\ell m}(r, \theta, \varphi)$ com k e ℓ fixos e m variando entre $-\ell$ e ℓ são autofunções de H com o mesmo autovalor $E_{k,\ell}$. Essa degenerescência é chamada essencial.
- A degenerescência essencial é devida ao H não depender de L_z .
- Agora é possível que

$$\underbrace{E_{k,\ell} = E_{k',\ell'}}_{\text{degenerescências acidentais}} \quad (\text{para certos potenciais})$$

degenerescências acidentais

- Na próxima aula veremos que o potencial Coulombiano é um exemplo notório de potencial que possui degenerescências acidentais.
- A equação para $R_{k,\ell}$ aceita no máximo uma solução física para cada $E_{k,\ell}$. Lembre que equações diferenciais de 2ª ordem aceitam duas soluções, mas jogamos uma delas fora.

- Assim $\begin{cases} \text{para cada } k \text{ e } \ell \rightarrow \exists \text{ um } R_{k,\ell}(r) \\ \text{para cada par } (\ell, m) \rightarrow \exists \text{ um } Y_\ell^m(\theta\varphi) \end{cases} \therefore H, L^2 \text{ e } L_z \text{ formam um CCOC.}$