POTENCIAIS CENTRAIS - ÁTOMO DE HIDRÔGENIO

O PROBLEMA DA DINÂMICA QUÂNTICA DE UMA PARTÍCULA SOB A AÇÃO DE UMA FORÇA CENTRAL TEVE IMPORTANTE PAPEL HISTÓRICO, NOS PRIMÓRDIOS DA MECÂNICA QUÂNTICA E É FUNDAMENTAL PARA A DESCRIÇÃO DOS ÁTOMOS.

SUA ANÁLISE É BASEADA NA CONSERVAÇÃO DO MOMENTO ANGULAR $\vec{L}$, ESTUDADO NO CAP. 6, COMO VEREMOS.

UMA FORÇA CENTRAL É UMA FORÇA QUE SEMPRE APONTA NA DIREÇÃO DE UM PONTO FIXO NO ESPAÇO, QUE TOMAREMOS COMO ORIGEM DO SISTEMA DE COORDENDADAS. ALÉM DISSO, SEU MÓDULO SÓ DEPENDE DA DISTÂNCIA $\underline{r}$ À ORIGEM:

$$\vec{F}(\vec{r}) = F(r)\,\hat{r}$$

ONDE $\hat{r}$ É O VERSOR DE UNIDADES ESFÉRICAS.

TAL FORÇA É CONSERVATIVA ($\vec{\nabla}\times\vec{F}=0$) E PODE, PORTANTO, SER DERIVADA DE UM POTENCIAL QUE, NESSE CASO, SÓ DEPENDE DA COORDENADA ESFÉRICA r: $V(r)$

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(r) = -\frac{dV}{dr}\,\hat{r}$$

ONDE USAMOS O GRADIENTE EM COORDENADAS ESFÉRICAS.

REVISÃO DO PROBLEMA CLÁSSICO

UMA QUANTIDADE CONSERVADA DESSE PROBLEMA (TANTO CLASSICA QUANTO QUANTICAMENTE) É O MOMENTO ANGULAR ORBITAL DA PARTÍCULA (DE MASSA μ):

$$\vec{\ell} = \vec{r}\times\vec{p} = \mu\,\vec{r}\times\vec{v} = \mu\,\vec{r}\times\dot{\vec{r}}$$

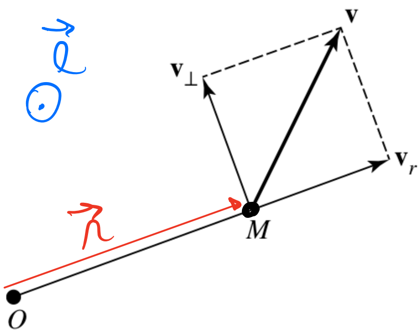
ISSO DECORRE DO CARÁTER CENTRAL DA FORÇA:

$$\dot{\vec{\ell}} = \dot{\vec{r}}\times\vec{p} + \vec{r}\times\dot{\vec{p}} = \cancelto{0}{\mu\,\dot{\vec{r}}\times\dot{\vec{r}}} + \vec{r}\times\vec{F}$$

$$= -\frac{dV}{dr}\,\vec{r}\times\hat{r} = 0$$

COMO $\vec{\ell} = \text{CONST.}$, O MOVIMENTO ESTÁ SEMPRE CONTIDO EM UM PLANO FIXO, O PLANO NORMAL A $\vec{\ell}$:

$$\vec{\ell} = \vec{r}\times\vec{p} = \text{CONST} \Rightarrow \vec{r}\perp\vec{\ell} \ \text{ E } \ \vec{p}=\mu\vec{v}\perp\vec{\ell}$$



ESCOLHENDO COORDENADAS POLARES NO PLANO DO MOVIMENTO: (r,ϕ)

$$\vec{v} = \dot{r}\,\hat{r} + r\dot{\phi}\,\hat{\phi} \Rightarrow v^2 = \dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2$$

$$\Rightarrow L = T - V = \frac{\mu}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2\right) - V(r)$$

$$\vec{\ell} = r\hat{r}\times\mu\left(\dot{r}\,\hat{r} + r\dot{\phi}\,\hat{\phi}\right) = \mu r^2\dot{\phi}\,\hat{z} = \text{CONST.}$$

EQS. DE EULER-LAGRANGE:

$$r: \ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right) - \frac{\partial L}{\partial r} = \mu\ddot{r} - \mu r\dot{\phi}^2 + \frac{dV}{dr} = 0$$

$$\phi: \ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \phi} = \frac{d}{dt}\left(\mu r^2\dot{\phi}\right) = \frac{d\ell}{dt} = 0$$

DA 2ª EQUAÇÃO, TEMOS A CONSERVAÇÃO DO MOMENTO ANGULAR $\vec{\ell} = \ell\,\hat{z} = \mu r^2 \dot{\phi}\,\hat{z}$, COMO ESPERADO. USANDO:

$$\dot{\phi} = \frac{\ell}{\mu r^2}$$

NA 1ª EQUAÇÃO:

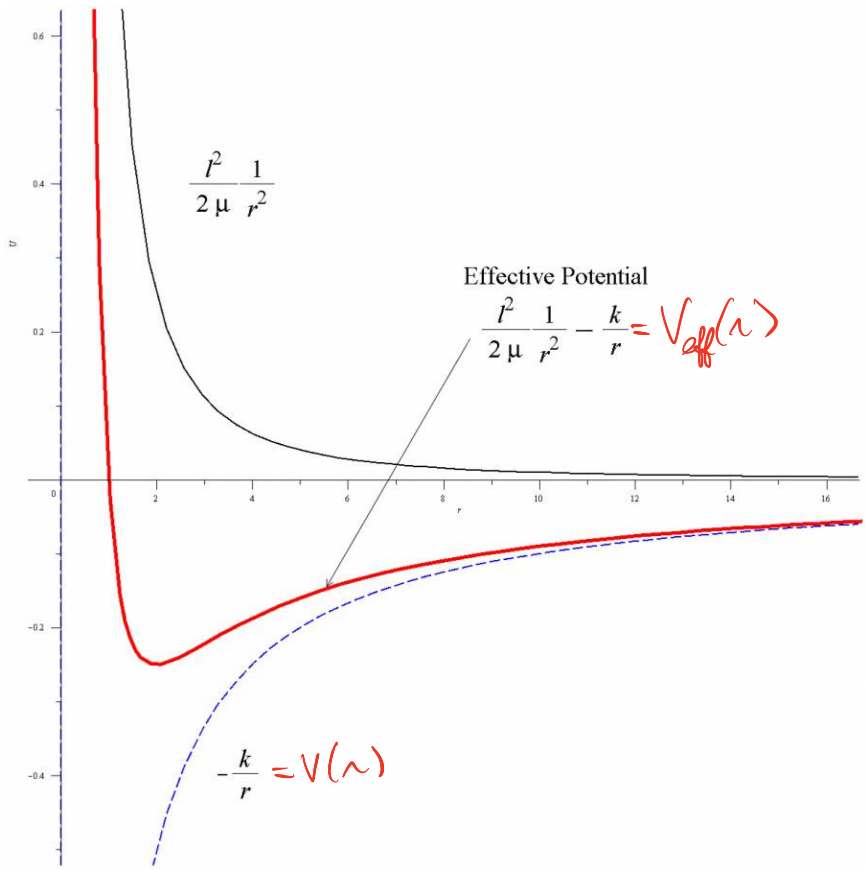
$$\mu \ddot{r} = \frac{\ell^2}{\mu r^3} - \frac{dV}{dr} = -\frac{dV_{eff}}{dr}$$

ONDE: $V_{eff}(r) = V(r) + \dfrac{\ell^2}{2\mu r^2}$ ("POTENCIAL EFETIVO")

O 2º TERMO DE $V_{eff}(r)$, CUJA ORIGEM É A ENERGIA CINÉTICA $\left(\frac{\mu}{2} r^2 \dot{\phi}^2\right)$, É A CHAMADA BARREIRA CENTRÍFUGA.

A DINÂMICA RADIAL (DA COORDENADA r) É A DE UMA PARTÍCULA DE MASSA μ NA REGIÃO $r \in [0, +\infty)$, SOB A AÇÃO DO POTENCIAL EFETIVO $V_{eff}(r)$.

POTENCIAL EFETIVO PARA $V(r) = -\frac{k}{r}$



FINALMENTE, PODEMOS OBTER A HAMILTONIANA:

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \qquad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = \mu r^2 \dot{\phi} \equiv l$$

$$H = \dot{r} p_r + \dot{\phi} p_\phi - L = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{l^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

$$= \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{ef}(r)$$

TRATAMENTO QUÂNTICO

O HAMILTONIANO QUÂNTICO DO PROBLEMA É O OPERADOR:

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

NA REPRESENTAÇÃO DE COORDENADAS $\{|\vec{r}\rangle\}$,

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

DEVIDO À SIMETRIA DO POTENCIAL, É CONVENIENTE TRABALHAR COM COORDENADAS ESFÉRICAS (r,θ,ϕ). O LAPLACIANO FICA:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\ ) + \frac{1}{r^2}\underbrace{\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]}_{-\frac{L^2}{\hbar^2}}$$

O TERMO ENTRE PARÊNTESES PODE SER IDENTIFICADO COM O QUADRADO DO OPERADOR MOMENTO ANGULAR ORBITAL $(\times -1/\hbar^2)$.

PORTANTO:

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

NOTEM QUE $\underline{L^2}$ ATUA NOS ÂNGULOS (θ,ϕ) MAS TODO O RESTO ATUA EM $\underline{r}$. PORTANTO, A EQ. DE SCHRÖDINGER IND. DO TEMPO É:

$$H\,\varphi(r,\theta,\phi) = E\,\varphi(r,\theta,\phi)$$

NESSE PONTO, É INTERESSANTE ANALISAR AS SIMETRIAS DA EQUAÇÃO. PRIMEIRAMENTE, É CLARO QUE:

$$[H, L_x] = [H, L_y] = [H, L_z]$$

ISSO PORQUE AS COMPONENTES DE $\vec{L}$ SÓ ATUAM NOS ÂNGULOS (θ,ϕ) E TODAS ELAS COMUTAM COM L^2, COMO VISTO NO CAP. 6. FISICAMENTE, ISSO ACONTECE PORQUE $\underline{H}$ É UM ESCALAR SOB ROTAÇÕES. PORTANTO, O CONJUNTO $\{H, L^2, L_z\}$ É UM CONJUNTO DE OPERADORES QUE COMUTAM ENTRE SI.

VEREMOS MAIS TARDE QUE ELE É UM C.C.O.C.
MAS POR ENQUANTO NÃO ASSUMIREMOS ISSO.
SEGUE QUE OS 3 OPERADORES PODEM SER DIAGONALIZADOS SIMULTANEAMENTE:

$$H\,\varphi(\vec{r}) = E\,\varphi(\vec{r})$$
$$L^2\,\varphi(\vec{r}) = \ell(\ell+1)\hbar^2\,\varphi(\vec{r})$$
$$L_z\,\varphi(\vec{r}) = m\hbar\,\varphi(\vec{r})$$

AS 2 ÚLTIMAS EQUAÇÕES FORAM ESTUDADAS NO CAP. 6 E SABEMOS QUE AS SOLUÇÕES SÃO DA FORMA:

$$\varphi_{\ell m}(\vec{r}) = R(r)\,Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

ONDE $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ SÃO OS HARMÔNICOS ESFÉRICOS E $R(r)$ É UMA FUNÇÃO DE r.
LEVANDO NA E.S.I.T., A ATUAÇÃO DE $L^2 \rightarrow \ell(\ell+1)\hbar^2$ E FICAMOS COM:

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

ELIMINANDO A PARTE ANGULAR, ESSA É A "EQUAÇÃO RADIAL".

DEVEMOS NOTAR QUE A EQUAÇÃO NÃO DEPENDE DE m (NÚMERO QUÂNTICO ASSOCIADO A L_z).
ALÉM DISSO, PARA UM DADO VALOR DE ℓ, HÁ VÁRIAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO RADIAL, QUE DIFERENCIAREMOS POR UM RÓTULO k
ASSIM, A EQUAÇÃO RADIAL FICA:

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

A EQUAÇÃO PODE SER SIMPLIFICADA SE ESCREVERMOS:

$$R_{k,\ell}(r)=\frac{1}{r}u_{k\ell}(r)$$

LEVANDO NA EQ. RADIAL E MULTIPLICANDO TUDO POR r:

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

ONDE IDENTIFICAMOS O POTENCIAL EFETIVO QUÂNTICO: $V_{eff}(r)=\dfrac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}+V(r)$, ANÁLOGO AO CLÁSSICO.

A EQ. RADIAL:

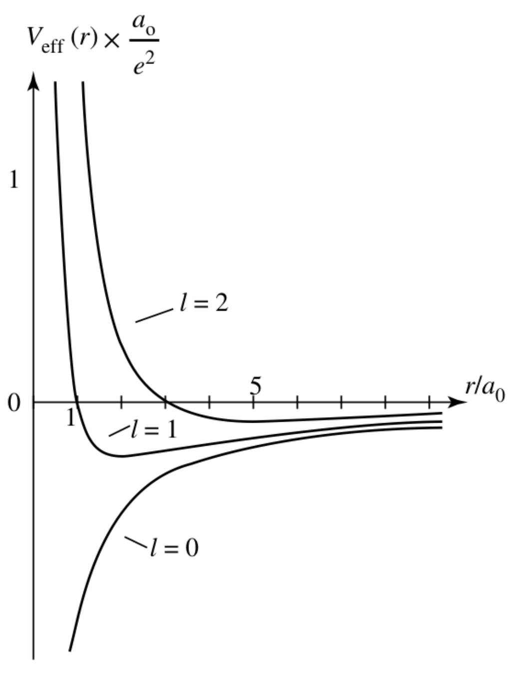
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+V_{eff}(r)\right]u_{k,l}(r)=E_{k,l}\,u_{k,l}(r)$$

CORRESPONDE A UM PROBLEMA UNIDIMENSIONAL NA VARIÁVEL r, NO SEMI-EIXO $r\in[0,+\infty)$, SOB A AÇÃO DO POTENCIAL EFETIVO $V_{eff}(r)$. NOTE QUE O 1º TERMO EM r:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}$$ É COMO A ENERGIA CINÉTICA EM 1D.

PARA $V(r)=-\frac{e^2}{r}$ (POTENCIAL COULOMBIANO)

VEJAM OS POSSÍVEIS POTENCIAIS EFETIVOS.



COMPORTAMENTO DE $u_{k,\ell}(r)$ NA ORIGEM

NEM TODA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO RADIAL É SOLUÇÃO ACEITÁVEL, PORQUE O LAPLACIANO EM COORDENADAS ESFÉRICAS É SINGULAR EM $r=0$. PRECISAMOS DETERMINAR QUE SOLUÇÕES SÃO CORRETAS ANALISANDO O COMPORTAMENTO NAS VIZINHANÇAS DE $r=0$.

SENDO ASSIM, CONSIDERE POTENCIAIS $V(r)$ TAIS QUE:

$$r\,V(r) \xrightarrow[r\to 0]{} \text{CONST.}$$

OU SEJA, PODEM DIVERGIR, QUANDO $r\to 0$, NO MÁXIMO COMO $\sim \frac{1}{r}$.

SUPONHA QUE $R_{k,\ell}(r) \sim C\, r^{s}$ $(r\to 0)$.

LEVANDO NA EQ. RADIAL:

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

$$\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R_{k,\ell}(r) = C\,\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu}\, r^{(s-2)}$$

$$V(r)\, R_{k,\ell}(r) \leq C\, r^{(s-1)} \ll A\, r^{(s-2)}$$

$$\text{E} \quad R_{k,\ell}(r) = C\, r^{s} \ll A\, r^{(s-2)}$$

ASSIM, OS 2 PRIMEIROS TERMOS DO LADO ESQUERDOS DOMINAM QUANDO $r \to 0$ E:

$$\frac{C\hbar^2}{2\mu}\left[\ell(\ell+1) - s(s+1)\right] r^{(s-2)} = 0$$

$$\Rightarrow \ell(\ell+1) = s(s+1) \Rightarrow \begin{cases} s = \ell \\ s = -(\ell+1) \end{cases}$$

A SOLUÇÃO $R_{k,\ell}(r) \simeq \frac{C}{r^{(\ell+1)}}$ NÃO É ACEITÁVEL, PORQUE PODE-SE MOSTRAR QUE O LAPLACIANO CORRESPONDENTE É IGUAL A DERIVADAS DA FUNÇÃO DELTA DE DIRAC NA ORIGEM ($\delta(\vec{r})$) QUE NÃO APARECEM NA E.S.I.T.

SENDO ASSIM, APENAS O CASO $S=\ell$ É ACEITÁVEL E:

$$R_{k,\ell}(r) \sim C r^{\ell} \quad (r \to 0)$$

OU:

$$u_{k,\ell}(r) = r R_{k,\ell}(r) \sim C r^{(\ell+1)} \quad (r \to 0)$$

COMO $\ell = 0, 1, 2, \dots$, PODEMOS TAMBÉM ESCREVER

$$u_{k,\ell}(0) = 0$$

NOTE QUE, EM TERMOS DA EQUAÇÃO RADIAL PAR $u_{k,\ell}(r)$

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

A CONDIÇÃO $u_{k,\ell}(0) = 0$ É A MESMA QUE TERÍAMOS SE:

$V_{eff}(r) = \infty$ SE $r < 0$ (PAREDE DURA)

NÚMEROS QUÂNTICOS

DE POSSE DAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO RADIAL, TEMOS AS AUTO-FUNÇÕES SIMULTÂNEAS DE $\{H, L^2, L_z\}$

$$\varphi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = R_{k,\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \frac{1}{r}\, u_{k,\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

TAIS QUE:

$$H\,\varphi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = E_{k,\ell}\, \varphi_{k,\ell,m}(\vec{r})$$

$$L^2\,\varphi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = \ell(\ell+1)\hbar^2\, \varphi_{k,\ell,m}(\vec{r})$$

$$L_z\,\varphi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = m\hbar\, \varphi_{k,\ell,m}(\vec{r})$$

NESSA NOTAÇÃO:

k = NÚMERO QUÂNTICO RADIAL
ℓ = " " AZIMUTAL
m = " " MAGNÉTICO

NORMALIZAÇÃO

DEPENDENDO DO POTENCIAL $V(r)$, OS AUTO-VALORES DE $\underline{H}$ PODEM FORMAR UM CONJUNTO DISCRETO OU CONTÍNUO. NO PRIMEIRO CASO, AS AUTO-FUNÇÕES SÃO DE QUADRADO INTEGRÁVEL E PODEMOS NORMALIZÁ-LAS:

$$\int |\varphi_{k,\ell,m}(\vec{r})|^2 r^2 dr\, d\Omega = 1$$

ONDE USAMOS A NOTAÇÃO $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$ SEGUE QUE:

$$\int_0^\infty |R_{k,\ell}(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin\theta\, |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2}_{1} = 1$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty |R_{k\ell}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^\infty |u_{k,\ell}(r)|^2 dr = 1$$

JÁ QUE OS HARMÔNICOS ESFÉRICOS SÃO SUPOSTOS NORMALIZADOS.

SE O ESPECTRO TIVER UMA PARTE CONTÍNUA, TEREMOS UM ÍNDICE $\underline{k}$ CONTÍNUO COM ORTONORMALIZAÇÃO GENERALIZADA

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

FINALMENTE, DEVE-SE NOTAR QUE, PARA UM DADO VALOR DE $\underline{\ell}$ FIXO, DAS DUAS SOLUÇÕES POSSÍVEIS DA EQUAÇÃO RADIAL COM UM DADO AUTO-VALOR $E_{k,\ell}$, UMA JÁ FOI DESCARTADA POR NÃO TER UM COMPORTAMENTO ACEITÁVEL QUANDO $r \to 0$ $\left(\sim \frac{1}{r^{(\ell+1)}}\right)$. PORTANTO, HÁ APENAS

UMA SOLUÇÃO PARA CADA $E_{k,\ell}$. SEGUE QUE O CONJUNTO $\{H, L^2, L_z\}$ FORMA UM C.C.O.C. E OS VALORES $\{E_{k,\ell}, \ell, m\}$ ESPECIFICAM UNIVOCAMENTE A AUTO-FUNÇÃO SIMULTÂNEA DOS 3 OBSERVÁVEIS.