Mecânica Quântica em 3 Dimensões (Aula 12)

A Equação de Schrödinger é

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

onde agora

$\Psi = \Psi(\vec{x},t)$ é a projeção de $|\Psi(t)\rangle$

na base $\{|\vec{x}\rangle\}$. Nesta base, o hamiltoniano é dado pela aplicação do postulado II.

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} \longrightarrow \frac{\vec{P}^2}{2m}$$

Mas

$$\langle \vec{x} | \frac{\vec{P}^2}{2m} | \Psi(t)\rangle = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}\hat{e}_i\right)^2 \Psi(\vec{x},t)$$

onde indices repetidos estão somados. I.e:

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\hat{e}_i\right)^2 = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\hat{e}_x - i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\hat{e}_y - i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\hat{e}_z\right)^2$$

$$= \left(-i\hbar\vec{\nabla}\right)^2 = -\hbar^2\nabla^2$$

onde o Laplaciano é (em cartesianos)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Então temos

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x},t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right) \Psi(\vec{x},t)$$

A probabilidade de uma partícula estar num volume $d^3r \equiv dx\,dy\,dz$ é dada por

$$\Psi(\vec{r},t)\, d^3r$$

E portanto

$$\int |\Psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = 1$$

Se o potencial $V(\vec{r})$ é independente do tempo

As soluções poderão ser expandidas numa base completa de estados estacionários

$$\Psi_E(\vec{r},t) = \Psi_E(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Isto é consequência da aplicação do operador evolução

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$$

no estado $|\Psi(t)\rangle$ projetado em $\langle\vec{r}|$.

Portanto

$$H \Psi_E(\vec{r}) = E \Psi_E(\vec{r}) \qquad (\text{provar!})$$

é a equação de Schrödinger independente do tempo.

A solução mais geral da equação de Schrödinger dependente do tempo, pode ser escrita como

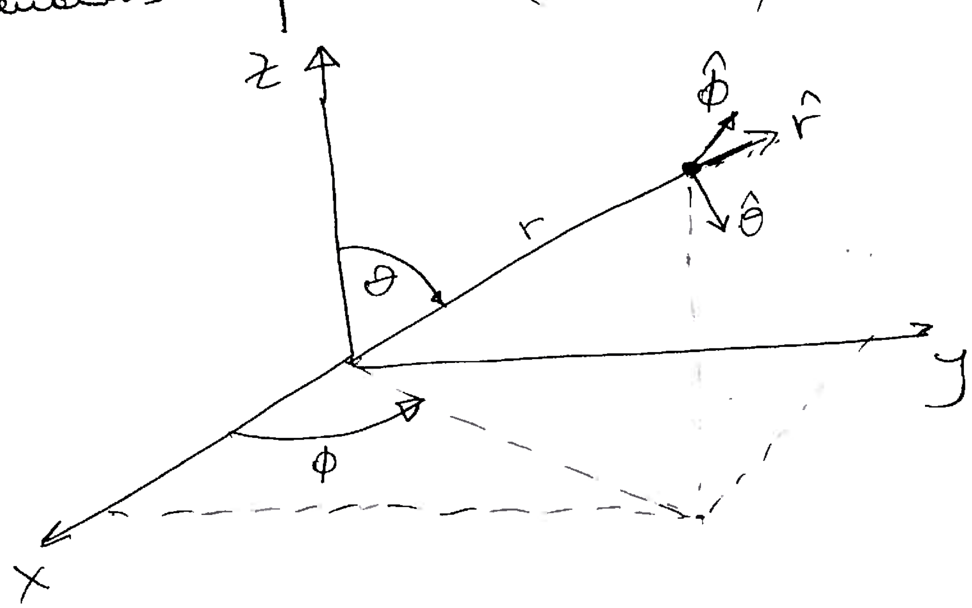
$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_E C_E \Psi_E(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Potencial Central:

Vamos nos concentrar no caso de um potencial central. I.e.:

$$V(\vec{r}) = V(r) \qquad \text{não depende de } \theta \text{ e } \varphi$$

~~em coordenadas esféricas.~~ Então é vantajoso trabalhar em coordenadas esféricas, (r, θ, ϕ)



O Laplaciano em coordenadas esféricas é

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

Então, a equação de Schrödinger independente do tempo obedecida por

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r,\theta,\phi)$$

é

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}\right] + V\Psi = E\Psi}$$

Procuramos por soluções com separação de variáveis tais como

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$$

Substituindo na Eq. de Schrödinger obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{R}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{R}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]+VRY=ERY$$

Dividindo por YR e $\times\ -\frac{2m}{\hbar^2}\times r^2$:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2m}{\hbar^2}r^2\left(V(r)-E\right)$$

$$+\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}=0$$

A primeira linha só depende de r, enquanto que a segunda só depende de θ e ϕ. Mas dado que a soma é $\emptyset$ elas não podem ser funções de r (a primeira) ou de θ e ϕ (a segunda) porque o cancelamento deve acontecer para todos os valores de r, θ e ϕ.

$\Rightarrow$ Cada uma delas é igual a uma constante: C a primeira

$-C$ a segunda

$$\Rightarrow \frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2m}{\hbar^2}r^2\left(V(r)-E\right) = C$$

e $$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right. = -C$$

Equação Angular

A reescrevemos como

$$\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} = -C\operatorname{sen}^2\theta\, Y$$

Mais uma vez, utilizamos separação de variáveis:

$$Y(\theta,\phi) = T(\theta)\cdot F(\phi)$$

$$\Rightarrow F\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial T}{\partial\theta}\right) + T\frac{\partial^2 F}{\partial\phi^2} = -C\operatorname{sen}^2\theta\, T\, F$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T}\operatorname{sen}\theta\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{dT}{d\theta}\right) + C\operatorname{sen}^2\theta$$

$$+ \frac{1}{F}\frac{d^2F}{d\phi^2} = 0$$

MAS uma vez, cada linha é uma constante

m^2 a primeira

$-m^2$ a segunda

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{T}\,\text{sen}\,\theta\,\frac{d}{d\theta}\left(\text{sen}\,\theta\,\frac{dT}{d\theta}\right) + C\,\text{sen}^2\theta = m^2}$$

e

$$\boxed{\frac{1}{F}\frac{d^2F}{d\phi^2} = -m^2}$$

Resolvemos para $F(\phi)$ primeiro

$$\frac{d^2F}{d\phi^2} = -m^2 F$$

$$\Rightarrow \quad F(\phi) = e^{im\phi}$$

onde m pode ser positivo ou negativo

A normalização a gente deixa em 1.
O que isso quer dizer é que será absorvido
pela definição de $T(\theta)$.

Impondo que $F(\phi)$ seja univaluada (8)

$$\Rightarrow \quad F(\phi + 2\pi) = F(\phi)$$ $\rightarrow$ (A verdade não é uma excelente explicação)

$$\Rightarrow \quad e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{i2\pi m} = 1$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots}$$

Solução para $T(\theta)$

$$\operatorname{sen}\theta \frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{dT}{d\theta}\right) + \left(C \operatorname{sen}^2\theta - m^2\right)T = 0$$

$T(\theta)$ pode ser escrita em termos de polinomios associados de Legendre.

(onde usamos $C = l(l+1)$ mais claro depois)

$$T(\theta) = A\, P_l^m(\cos\theta)$$

onde

$$P_l^m(x) = (-1)(1-x^2)^{m/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x)$$

e os $P_l(x)$ são os polinomios de Legendre de grau l

Eles são definidos por

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell}\frac{1}{\ell!}\left(\frac{d}{dx}\right)^\ell (x^2-1)^\ell$$

Eg

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = \frac{1}{2}\frac{d}{dx}(x^2-1) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1)$$

etc.

Normalização

$$\int |\psi(r,\theta,\phi)|^2 \cdot d^3r = 1 = \int |R|^2 r^2 dr \int |Y|^2 d\Omega = 1$$

onde o diferencial do ângulo sólido é

$$d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

Se normalizamos R e Y separadamente.

$$\int |R|^2 dr\, r^2 = 1 \qquad \text{e}$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y|^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi = 1$$

obtemos, para a solução da equação angular

$$\boxed{Y_m^l(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta)}$$

Harmónicas esféricas.

Equação Radial

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right) = C = \ell(\ell+1)$$

ou

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2m}{\hbar^2}r^2\left(V(r)-E\right)R = \ell(\ell+1)R$$

Vai ficar mais fácil se a gente reescrever a parte radial como

$$R(r) \equiv \frac{u(r)}{r}$$

$$\Rightarrow \frac{dR}{dr} = \frac{du}{dr}\cdot\frac{1}{r} - \frac{u}{r^2} = \left(r\frac{du}{dr} - u\right)\frac{1}{r^2}$$

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

$$\Rightarrow \left\{ \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = r\frac{d^2u}{dr^2} \right\}$$

$\Rightarrow$ multiplicando os dois lados da eq. diferencial por $-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{r}$ obtemos

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

ou

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)u = Eu}$$

⇒ A equação radial pode ser reduzida a resolver uma equação de Schrödinger unidimensional ou de o potencial efetivo é dado por

$$V_{efetivo} \equiv V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$$

ou seja, o potencial efetivo é a soma do potencial central original do problema é um termo que chamamos de "termo centrífugo" em analogia com mecânica clássica.

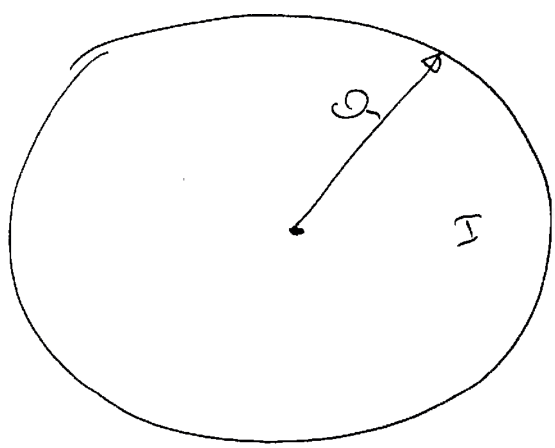
Esse termo, como veremos depois, carrega informação sobre a parte angular.

Impondo a normalização da parte radial (13)

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow \boxed{\int_0^\infty |u|^2 dr = 1}$$

Exemplo: Poço de Potencial Esférico

$$V(r) = \begin{cases} 0 & , \text{ para } r \leq a \\ \infty & , \text{ para } r > a \end{cases}$$



II $\psi_{II}(r) = 0$ ✓

Dentro:

Equação radial é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}u = Eu$$

ou
$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} \right) u$$

$$\equiv \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) u$$

<u>$l = 0$</u> :

Para $l = 0$ a solução já é conhecida:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = -k^2 u$$

$$\Rightarrow \quad u(r) = \tilde{A} e^{ikr} + \tilde{B} e^{-ikr}$$

ou
$$\left\{ u(r) = A \cos kr + B \operatorname{sen} kr \right\} ; \quad \frac{A - iB}{2} = \tilde{A}, \quad \frac{A + iB}{2} = \tilde{B}$$

Mas lembrando que a função de onda radial é

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

$\Rightarrow$ $A = 0$ dado que para $r \to 0$ $\dfrac{\cos kr}{r} \to \infty$

$$\Rightarrow \boxed{u(r) = B \operatorname{sen} kr}$$

A condição de contorno em $r=0$ é

$$\Psi_I(a) = \Psi_{II}(a) = 0$$

$$\Rightarrow \quad u(ka) = \boxed{\operatorname{sen}(ka) = 0}$$

$$\Rightarrow \quad ka = n\pi \quad , \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\Rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

($n=0$ trivial)

$$\Rightarrow \quad u(r) = B \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a} r\right)$$

Normalizando,

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = \int_0^a |B|^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi r}{a}\right) dr$$

$$\Rightarrow \quad |B|^2 \frac{a}{n\pi} \times \frac{1}{2} \frac{n\pi}{a} . a = 1$$

$$\Rightarrow \quad B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{u(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a} r\right)}$$

Energias

Dado que $k = \frac{n\pi}{a}$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow \boxed{E_{n0} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m\, a^2}}$$

↳ nível de energia n e $\ell = 0$

Para $\ell \neq 0$

Lembrando a eq. diferencial para $u(r)$:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)u = 0$$

vamos resolvê-la em termos de $R(r)$ usando $u = rR$ (fazer em casa/lista)

$$\Rightarrow \left\{ \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)R = 0 \right.$$

Onde $R(r) = R_{k\ell}(r)$, i.e. k (ou n, tanto faz) e $\ell \neq 0$.

Uma forma de resolver a eq. para $R_{kl}(r)$ é notar que para $r \to 0$, e sempre que

$$\lim_{r \to 0} V(r)\, r^2 = 0$$

ou seja, sempre que o potencial seja do tipo

$$V(r) \sim \frac{1}{r^p} \quad \text{com } p < 2$$

Então a solução para $R(r)$, perto de $r \to 0$ a eq diferencial é aproximada por

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

Se assumimos que

$$R(r) \simeq \text{constante} \times r^s \quad \text{para } r \to 0$$

onde s é uma potência arbitrária positiva, então perto da origem temos que

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\, c \times s \times r^{s-1}\right) = l(l+1)\, c\, r^s$$

$$\Rightarrow \quad c\, s(s+1) \cdot r^s = l(l+1)\, c\, r^s$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{s(s+1) = l(l+1)} \quad !$$

$$\Rightarrow \begin{cases} s = l & \checkmark \\ \text{ou} & \\ s = -(l+1) & \times \quad \text{deve ser } s > 0\,! \end{cases}$$

$\Rightarrow$ Perto da origem:

$$\Rightarrow \boxed{R(r) \sim c\, r^l}$$

Então,

$$R_{kl}(r) \equiv r^l \chi_{kl}(r)$$

onde $\chi_{kl}(r) \longrightarrow$ constante perto da origem.

$\Rightarrow$ A equação diferencial escrita para $\chi_{kl}(r)$ é, [illegible]

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d(r^l \chi_{kl})}{dr}\right) + \left(k^2 r^2 - l(l+1)\right) r^l \chi_{kl} = 0$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 l r^{l-1} \chi + r^{2+l} \frac{d\chi}{dr}\right) + \left(k^2 r^2 - l(l+1)\right) r^l \chi_{kl} = 0$$

$$r^{2+l} \frac{d^2\chi}{dr^2} + (2+l) r^{l+1} \frac{d\chi}{dr} + l\, r^{l+1} \frac{d\chi}{dr} + l(l+1) r^l \chi$$

$$+ \left(k^2 r^2 - l(l+1)\right) r^l \chi$$

$$r^{2+\ell}\frac{d^2\chi}{dr^2} + 2(\ell+1)r^{\ell+1}\frac{d\chi}{dr} + k^2 r^{2+\ell}\chi = 0$$

$$\to \boxed{\frac{d^2\chi_{k\ell}}{dr^2} + \frac{2(\ell+1)}{r}\frac{d\chi_{k\ell}}{dr} + k^2\chi_{k\ell} = 0}$$

↳ {eq. satisfeita para o nível de energia k e ℓ}

Mas é possível mostrar que para ser solução $\chi_{k\ell}(r)$ deve satisfazer que

$$\boxed{\frac{d\chi_{k\ell}}{dr} = r\,\chi_{k,\ell+1}}$$

Para conferir que isto é verdade, substituimos e obtemos

$$\chi_{k,\ell+1} + r\frac{d\chi_{k,\ell+1}}{dr} + 2(\ell+1)\chi_{k,\ell+1} + k^2\chi_{k\ell} = 0$$

e derivamos em relação a r mais uma vez:

$$\boxed{\frac{d^2\chi_{k,\ell+1}}{dr^2} + \frac{2(\ell+2)}{r}\frac{d\chi_{k,\ell+1}}{dr} + k^2\chi_{k,\ell+1} = 0}$$

que de fato deve ser a equação obedecida por $\chi_{k,\ell+1}(r)$ dado que $2(\ell+2) = 2(\ell+1+1)$!

Então, dado que

$$\chi_{k,l+1} = \frac{1}{r}\frac{d\chi_{kl}}{dr}$$

podemos resolver a equação para $l \neq 0$ arbitrário recursivamente:

$$\chi_{kl} = \frac{1}{r}\frac{d\chi_{k,l-1}}{dr} = \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\chi_{k,l-2}$$

$$\cdots \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^{l}\chi_{k0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\chi_{kl}(r) = \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^{l}\chi_{k0}(r)}$$

$$\chi_{k0}(r) = \frac{1}{r^0}R_{k0}(r) = R_{k0}(r) = \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\,\frac{m\pi}{a}$$

$$\boxed{\chi_{k0}(r) = \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{m\pi}{a}r\right)}$$

ou
$$R_{kl}(r) = r^l \chi_{kl}(r) = r^l \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \sqrt{\frac{2}{a}} \left(\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{a} r\right)}{r}\right)$$

$$\Rightarrow R_{kl}(r) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, r^l \left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l \left(\frac{\operatorname{sen} kr}{r}\right)$$

Mas as funções de Bessel esféricos são definidas por

$$\begin{cases} j_l(x) \equiv (-1)^l (x)^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\operatorname{sen} x}{x} & \text{, Bessel} \\ n_l(x) = (-1)^l (x)^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos x}{x} & \text{, Neumann} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ em geral podemos escrever

$$\boxed{R_{kl}(r) = A_{kl}\, j_l(r)}$$

onde A_{kl} é uma normalização

e para obter as energias precisamos mais uma vez impor a condição de contorno

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) = 0$$

$$\Rightarrow \quad R_{kl}(a) = A_{kl}\, J_l(ka) = 0$$

$\Rightarrow$ os valores permitidos de k (e portanto de E) são dados pelos zeros da função de Bessel $J_l(ka) = 0$

$$\Rightarrow \quad ka = \beta_{kl} \quad \text{zeros de } J_l(ka)$$

$$\Rightarrow \quad \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\, a = \beta_{kl}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{E_{kl} = \frac{\hbar^2 \beta_{kl}^2}{2ma^2}} \quad \text{ou } E_{nl}$$