

FMA0403 - MECÂNICA QUÂNTICA I
Segundo Semestre de 2008 - Diurno
Resolução Comentada da Sexta Lista de Problemas - ÚLTIMA ;)
Eduardo T. D. Matsushita

Exercício 1: Vamos considerar um átomo de hidrogênio cujos estados estacionários, $|\psi_{n,l,m}\rangle$, são auto-estados simultâneos de \hat{H} , \hat{L}^2 e \hat{L}_z e cujas autofunções são da forma

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi).$$

a) Se fixarmos um valor de $l \geq 0$, o número quântico principal n pode assumir os valores

$$n = l + 1, l + 2, \dots$$

enquanto que o número quântico magnético m assume os valores

$$m = -l, \dots, l.$$

Levando em conta que as energias do átomo de hidrogênio são da forma

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2},$$

com $a_B \equiv \frac{\hbar^2}{me^2}$ denotando o raio de Bohr, facilmente constatamos que, para um dado l , os estados com

$$n = l + 1 \tag{1}$$

são estados de menor energia. Note que estes estados geram um subespaço degenerado de dimensão $2l + 1$.

b) A densidade de probabilidade $\rho_s(r)$ do elétron se encontrar na casca esférica entre r e $r + dr$ é definida pela integral

$$\rho_s(r) = r^2 \int \rho(r, \theta, \phi) d\Omega$$

onde $\rho(r, \theta, \phi) = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2$ é a densidade de probabilidade associada ao estado estacionário caracterizado pela autofunção $\psi_{n,l,m}(\vec{r})$ e a integração é efetuada sobre a parte angular. Levando em conta a ortogonalidade dos harmônicos esféricos

$$\int Y_{l,m}^*(\theta, \phi) Y_{l',m'}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

verificamos que a densidade de casca esférica $\rho_s(r)$ é uma função que depende apenas da distância r , ou seja,

$$\rho_s(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2.$$

Queremos analisar a expressão da densidade $\rho_s(r)$ para os estados obtidos no item a). Precisamos então da forma explícita da função de onda radial $R_{n,l}(r)$, cuja forma geral pode ser encontrada em qualquer livro de mecânica quântica ou física matemática, para $n = l + 1$. Algumas manipulações nos permitem obter

$$R_{l+1,l}(r) = N_l r^l e^{-\frac{r}{a_B(l+1)}}$$

onde a constante N_l é obtida a partir da condição de normalização

$$\int_0^{\infty} r^2 |R_{l+1,l}(r)|^2 dr = 1.$$

Computando a integral acima e admitindo que N_l é uma constante real e positiva facilmente obtemos

$$N_l = \sqrt{\left(\frac{2}{a_B(l+1)}\right)^{2l+3} \frac{1}{(2l+2)!}}.$$

Tomarei a liberdade de não carregar nos cálculos posteriores a forma explícita da constante de normalização.

Logo, para um dado l , a densidade de casca esférica associada aos estados de menor energia é dada explicitamente por

$$\rho_s(r) = N_l^2 r^{2l+2} e^{-\frac{2r}{a_B(l+1)}}. \quad (2)$$

Note que a densidade de casca esférica se anula em $r = 0$ e $r = \infty$ (este último podendo ser verificado pelo cálculo do limite). O cálculo da derivada primeira,

$$\frac{d\rho_s(r)}{dr} = N_l^2 r^{2l+1} e^{-\frac{2r}{a_B(l+1)}} \left[(2l+2) - \frac{2}{a_B(l+1)} r \right],$$

mostra que ela se anula nos extremos e no ponto

$$r_c = a_B (l+1)^2. \quad (3)$$

Uma análise qualitativa do comportamento da densidade $\rho_s(r)$ como função de r mostra que (3) é um ponto de máximo. Abaixo segue um esboço do gráfico da densidade $\rho_s(r)$ como função de r .

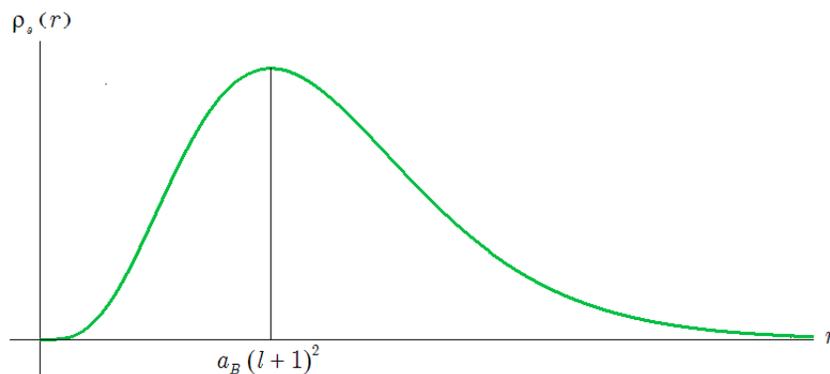


Figura 1: Esboço do gráfico da densidade de probabilidade $\rho_s(r)$ como função de r destacando o ponto onde ela assume o valor máximo.

c) Vamos agora revisitar o curso de Mecânica Clássica 1. Sabemos que a energia total E de uma partícula de massa m submetida a ação de um potencial coulombiano, que pertence a classe dos chamados potenciais centrais, é da forma

$$E = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}$$

com L sendo o momento angular da partícula. Toda a descrição do movimento clássico pode ser obtida pela análise do potencial efetivo

$$V_{eff}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

É fácil verificar que o potencial efetivo acima possui um único mínimo. Derivando a expressão acima e igualando a zero obtemos

$$r_{classical} = \frac{L^2}{me^2} \quad (4)$$

que corresponde a um ponto de mínimo fisicamente associado com o raio clássico da órbita circular com energia

$$E = V_{eff}(r_{classical}) = -\frac{me^4}{2L^2}.$$

Na figura abaixo segue o esboço do potencial efetivo $V_{eff}(r)$ como função da distância r .

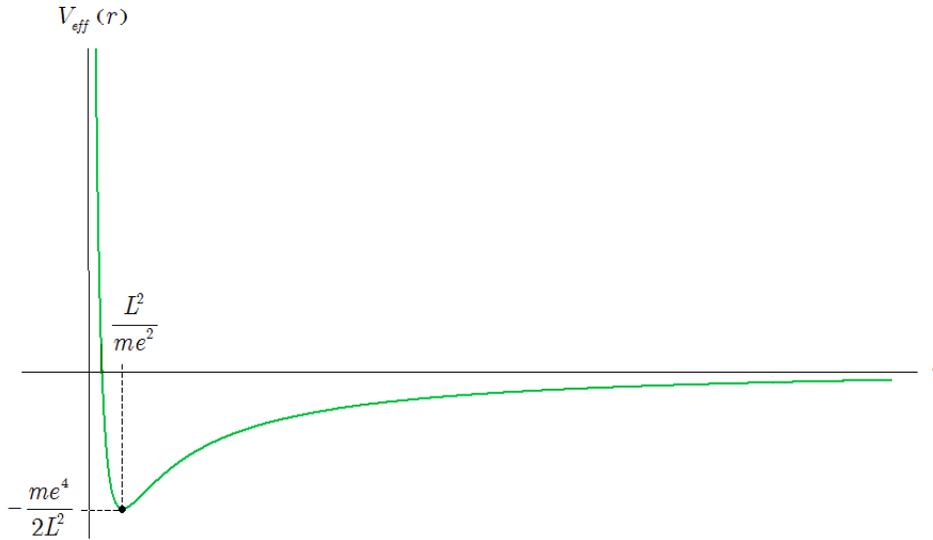


Figura 2: Esboço do gráfico do potencial efetivo $V_{eff}(r)$ como função da distância r destacando o ponto onde ele assume o valor mínimo fisicamente associado à uma órbita clássica circular de raio $r_{classical} = \frac{L^2}{m e^2}$.

Na tabela abaixo vamos resumir os resultados obtidos neste exercício. Note que é possível estabelecer uma correspondência entre os estados quânticos determinados no item a) com as órbitas circulares clássicas.

	Mecânica Quântica	Mecânica Clássica
Raio da órbita	$\frac{\hbar^2}{m e^2} (l+1)^2$	$\frac{L^2}{m e^2}$
Energia	$-\frac{m e^4}{\hbar^2 (l+1)^2}$	$-\frac{m e^4}{L^2}$

Figura 3: Confrontando os resultados quântico e clássico.

De fato, comparando os resultados obtidos quanticamente e classicamente, tanto para o raio quanto para a energia da órbita circular (veja a tabela acima), verifica-se a correspondência se

$$L \rightarrow \hbar l$$

para grandes valores de l .

Exercício 2: O objetivo deste exercício é demonstrar o chamado **teorema do virial** e exemplificar sua aplicação para o átomo de hidrogênio. Considere que o hamiltoniano de uma partícula seja

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = \hat{T} + \hat{V}.$$

a) Queremos demonstrar a relação $[\hat{x} \cdot \hat{p}, \hat{H}] = i\hbar \left(\frac{\hat{p}^2}{m} - \hat{x} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{x}) \right)$. O ponto de partida é o cálculo explícito do comutador $[\hat{x} \cdot \hat{p}, \hat{H}]$. Com auxílio da identidade $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$ podemos escrever

$$[\hat{x} \cdot \hat{p}, \hat{H}] = \hat{x} \cdot [\hat{p}, \hat{H}] + [\hat{x}, \hat{H}] \cdot \hat{p}.$$

Temos

$$[\hat{p}, \hat{H}] = [\hat{p}, V(\hat{x})] = -i\hbar \vec{\nabla} V(\hat{x})$$

e

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] = i\hbar \frac{\hat{p}}{m}.$$

Logo

$$[\hat{x} \cdot \hat{p}, \hat{H}] = i\hbar \left(\frac{\hat{p}^2}{m} - \hat{x} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{x}) \right). \quad (5)$$

b) Se $|\Psi_E\rangle$ é um autoestado de \hat{H} , ou seja,

$$\hat{H} |\Psi_E\rangle = E |\Psi_E\rangle$$

com E denotando o autovalor associado, verificamos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_E | [\hat{x} \cdot \hat{p}, \hat{H}] | \Psi_E \rangle &= \langle \Psi_E | \hat{x} \cdot \hat{p} \hat{H} - \hat{H} \hat{x} \cdot \hat{p} | \Psi_E \rangle \\ &= E \left[\langle \Psi_E | \hat{x} \cdot \hat{p} | \Psi_E \rangle - \langle \Psi_E | \hat{x} \cdot \hat{p} | \Psi_E \rangle \right] \\ &= 0. \end{aligned}$$

Logo, de (5), podemos escrever

$$i\hbar \langle \Psi_E | \frac{\hat{p}^2}{m} - \hat{x} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{x}) | \Psi_E \rangle = 0$$

o que implica

$$\langle \Psi_E | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi_E \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_E | \hat{x} \cdot \vec{\nabla} V(\hat{x}) | \Psi_E \rangle. \quad (6)$$

c) Vamos considerar o hamiltoniano do átomo de hidrogênio onde o potencial é coulombiano

$$V_c(\hat{r}) = -\frac{e^2}{\hat{r}}.$$

c1) De acordo com o resultado (6) temos

$$\langle \Psi_{n,l,m} | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi_{n,l,m} \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{n,l,m} | \hat{x} \cdot \vec{\nabla} \left(-\frac{e^2}{\hat{r}} \right) | \Psi_{n,l,m} \rangle.$$

Levando em conta que, no sistema de coordenadas esféricas, o vetor \hat{x} é da forma $\hat{r}\vec{e}_r$, com \vec{e}_r denotando o versor radial, e que a componente radial do vetor gradiente é da forma $\frac{\partial}{\partial \hat{r}}$ (as demais componentes não são necessárias pois não contribuem no produto escalar) segue que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n,l,m} | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi_{n,l,m} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \Psi_{n,l,m} | \frac{e^2}{\hat{r}} | \Psi_{n,l,m} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \langle \Psi_{n,l,m} | V_c(\hat{r}) | \Psi_{n,l,m} \rangle. \end{aligned}$$

Logo

$$\langle \Psi_{n,l,m} | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi_{n,l,m} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \Psi_{n,l,m} | V_c(\hat{r}) | \Psi_{n,l,m} \rangle \quad (7)$$

c2) Vamos obter uma expressão exata para $\langle \Psi_{n,l,m} | \frac{1}{\hat{r}} | \Psi_{n,l,m} \rangle$. O valor médio do hamiltoniano $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_c(\hat{r})$ relativo ao estado estacionário $|\Psi_{n,l,m}\rangle$ nos fornece a equação

$$E_n = \langle \Psi_{n,l,m} | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi_{n,l,m} \rangle + \langle \Psi_{n,l,m} | V_c(\hat{r}) | \Psi_{n,l,m} \rangle$$

com $E_n = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2}$. Por outro lado, com auxílio da equação (7), eliminamos na equação acima o termo $\langle \Psi_{n,l,m} | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi_{n,l,m} \rangle$ de modo que

$$E_n = \frac{1}{2} \langle \Psi_{n,l,m} | V_c(\hat{r}) | \Psi_{n,l,m} \rangle.$$

Levando em conta que $V_c(\hat{r}) = -\frac{e^2}{\hat{r}}$ finalmente concluímos que

$$\langle \Psi_{n,l,m} | \frac{1}{\hat{r}} | \Psi_{n,l,m} \rangle = -\frac{2E_n}{e^2}$$

ou mais explicitamente

$$\langle \Psi_{n,l,m} | \frac{1}{\hat{r}} | \Psi_{n,l,m} \rangle = \frac{1}{a_B n^2}. \quad (8)$$