

Estrutura da Matéria II

Lista de exercícios - 04

(8 de novembro de 2020)

1. A partir da expressão do **gradiente**, em coordenadas esféricas,

$$\vec{\nabla} = \hat{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

onde

$$\begin{cases} \hat{e}_r = \sin \theta \cos \varphi \hat{i} + \sin \theta \sin \varphi \hat{j} + \cos \theta \hat{k} \\ \hat{e}_\theta = \cos \theta \cos \varphi \hat{i} + \cos \theta \sin \varphi \hat{j} - \sin \theta \hat{k} \\ \hat{e}_\varphi = -\sin \varphi \hat{i} + \cos \varphi \hat{j} \end{cases}$$

mostre que o **laplaciano** pode ser escrito como

$$\nabla^2 = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)}_{\nabla_r^2} + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)}_{\nabla_{\theta\varphi}^2}$$

2. Se $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$, mostre que o operador **momentum angular orbital**, definido por $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, pode ser escrito como

$$\vec{L} = L_x \hat{i} + L_y \hat{j} + L_z \hat{k}$$

onde as componentes L_x , L_y e L_z satisfazem as seguintes relações de comutação:

$$\begin{cases} [L_x, L_y] = i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] = i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] = i\hbar L_y \\ [L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0 \end{cases}$$

onde $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

3. Mostre que as componentes L_x , L_y e L_z podem ser escritas como:

$$\begin{cases} L_x = -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{cases}$$

e

$$L^2 = -\hbar^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)}_{\nabla_{\theta\varphi}^2} = l^2$$

4. A equação de Schrödinger para uma partícula em um campo central $V(r)$,

$$H\psi(\vec{r}) = \left[\frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

pode ser escrita como

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

Fazendo $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$, mostre que a equação de Schrödinger para um campo central pode ser desmembrada em duas equações,

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) R - \frac{\lambda}{r^2} R = 0 & \text{(radial)} \\ l^2 Y = \nabla_{\theta\varphi}^2 Y = \lambda Y \quad (\lambda > 0) & \text{(angular)} \end{cases}$$

onde os autoestados (Y) de l^2 são chamados **esféricos harmônicos**.

5. Denotando $Y(\theta, \varphi) = P(\theta)\Phi(\varphi)$, mostre que

$$\begin{cases} \frac{d^2 P}{d\theta^2} + \cot\theta \frac{dP}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) P = 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \end{cases}$$

A condição de contorno $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, implica

$$\Phi_m \sim e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

6. Fazendo $x = \cos \theta$, mostre que

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0 \quad (|x| < 1)$$

Para $m = 0$, obtém-se a **eq. de Legendre**,

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \lambda P = 0$$

cujas soluções, os **polinômios de Legendre** são dados pela fórmula de Rodrigues,

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

e os autovalores são dados por $\lambda = l(l+1)$ ($l \rightarrow$ inteiro positivo)

Para $m \neq 0$, obtém-se a **eq. associada de Legendre**,

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P_l^m = 0$$

cujas soluções, os **polinômios associados de Legendre**, são dados por,

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

tal que $|m| < l$, ou seja, $m = (-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l)$

Alguns polinômios de Legendre são

l	$P_l(x)$	$P_l(\cos \theta)$	m	$P_l^m(\cos \theta)$
0	$P_0 = 1$	1	0	$P_0^0 = 1$
1	$P_1 = x$	$\cos \theta$	0	$P_1^0 = \cos \theta$
			1	$P_1^1 = \sin \theta$
2	$P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$	0	$P_2^0 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
			1	$P_2^1 = 3 \sin \theta \cos \theta$
			2	$P_2^2 = 3 \sin^2 \theta$

Assim, os esféricos harmônicos podem ser escritos como

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

e

$$\begin{cases} L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) & (l = 0, 1, 2, \dots) \\ L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) & (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \end{cases}$$

Desse modo, a equação radial, que determina os níveis de energia, pode ser expressa como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

7. Fazendo $u(r) = rR(r)$, mostre que u satisfaz

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \underbrace{\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right]}_{V_c} u(r) = Eu(r)$$

onde o termo V_c é denominado **potencial centrífugo**.

8. Para uma interação coulombiana entre duas partículas de cargas de mesmo módulo (e) e sinais contrários, descrita pelo potencial atrativo $V(r) = -e^2/2$, pode-se escrever

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \underbrace{\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{r} \right]}_{V_{\text{ef}}} u = Eu$$

onde V_{ef} é denominado **potencial efetivo**.

Fazendo $r = \rho a_B$, onde $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.529 \times 10^{-8}$ cm é o raio de Bohr, obtém-se

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u(\rho) + \left\{ \epsilon - \left[\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right] \right\} u(\rho)$$

sendo $\epsilon = \frac{E}{R_y}$, onde $R_y = \frac{e^2}{2a_B} \simeq 13,6 \text{ eV}$ é a energia de Rydberg.

Para estados ligados ($\epsilon < 0$), as soluções assintóticas (não divergentes) são

$$\begin{cases} \rho \rightarrow \infty & \Rightarrow & \frac{d^2 u}{d\rho^2} = \alpha^2 u & \Rightarrow & u \sim e^{-\alpha\rho} & (\alpha^2 = -\epsilon) \\ \rho \rightarrow 0 & \Rightarrow & \frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u & \Rightarrow & u \sim \rho^{l+1} \end{cases}$$

as quais sugerem que a solução possa ser escrita como

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\alpha\rho} v(\rho)$$

onde $v(\rho)$ está relacionado aos polinômios de Laguerre.

Mostre que $v(\rho)$ obedece a equação

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2 \left[(l+1) - \alpha\rho \right] \frac{dv}{d\rho} + 2 \left[1 - \alpha(l+1) \right] v = 0$$

9. A partir da **equação de Laguerre**, cujas soluções são os **polinômios de Laguerre** de ordem $n+l$,

$$\rho' \frac{d^2}{d\rho'^2} L_{n+l} + (1-\rho') \frac{d}{d\rho'} L_{n+l} + (n+l) L_{n+l}(\rho') = 0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

derivando-a k vezes, mostre que

$$\rho' \frac{d^{k+2}}{d\rho'^{k+2}} L_{n+l} + (k+1-\rho') \frac{d^{k+1}}{d\rho'^{k+1}} L_{n+l} + (n+l-k) \frac{d^k}{d\rho'^k} L_{n+l} = 0$$

Para $k = 2l+1$, resulta que os chamados **polinômios associados de Laguerre**, definidos por

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = (-1)^{2l+1} \left(\frac{d}{dx} \right)^{2l+1} L_{n+l}(x)$$

obedecem à

$$\rho' \frac{d^2}{d\rho'^2} L_{n-l-1}^{2l+1} + [2(l+1) - \rho'] \frac{d}{d\rho'} L_{n-l-1}^{2l+1} + [n - (l+1)] L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho') = 0 \quad (n \geq l+1)$$

Comparando-se com a equação para $v(\rho)$, pode-se estabelecer que

$$\begin{cases} \rho' = 2\alpha\rho & \Rightarrow & v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\alpha\rho) \\ \frac{1}{\alpha} = n & \Rightarrow & \epsilon = -\frac{1}{n^2} & \Rightarrow & E_n = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_B} \right) \end{cases}$$

Alguns polinômios de Laguerre são

n	l	$L_{n-l}(x)$	$L_{n-l-1}^{2l+1} = (-1)^{2l+1} \left(\frac{d}{dx} \right)^{2l+1} L_{n+l}(x)$
1	0	$L_1 = -x + 1$	$L_0^1 = -L_1' = 1$
2	0	$L_2 = x^2 - 4x + 2$	$L_1^1 = -L_2' = 4 - 2x = 4(1 - \frac{x}{2})$
	1		$L_0^3 = -L_3''' = 6$
3	0	$L_3 = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6$	$L_2^1 = -L_3' = 3x^2 - 18x + 18 = 18(1 - x + \frac{x^2}{6})$
	1		$L_1^3 = -L_4''' = -24x + 36 = 36(1 - \frac{2}{3}x)$
	2		$L_0^5 = -L_5^{(5)} = 120$
4		$L_4 = x^4 - 16x^3 + 72x^2 +$ $- 96x + 24$	
5		$L_5 = -x^5 + 25x^4 - 200x^3 +$ $+ 600x^2 - 600x + 120$	

Assim, o espectro de energia para o átomo de hidrogênio é dado por

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_B} \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Os níveis de energia podem ser escritos também como $E_n(\text{eV}) = -\frac{13.6}{n^2}$.

Desse modo, os estados estacionários do átomo de hidrogênio são dados por

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{\left(\frac{r}{a_B} \right)^l e^{-r/na_B} L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na_B)}_{R_{nl}(r)} \underbrace{P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}}_{Y_l^m(\theta, \varphi)}$$

onde $l \leq n-1$ e $m = (l, l-1, \dots, -l)$, e as funções radiais $R(r)$ são dadas por

$$R_{10} \sim e^{-r/a_B}$$

$$R_{20} \sim \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_B} \right) e^{-r/2a_B}$$

$$R_{21} \sim \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B}$$

$$R_{30} \sim \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_B} \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_B} \right)^2 \right] e^{-r/3a_B}$$

$$R_{31} \sim \frac{r}{a_B} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B} \right) e^{-r/3a_B}$$

$$R_{32} \sim \left(\frac{r}{a_B} \right)^2 e^{-r/3a_B}$$

Finalmente, os autoestados de energia e dos momenta L^2 e L_z do átomo de hidrogênio são dados explicitamente por

n	l	m	$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$	$E_n(-13.6\text{eV})$
1	0	0	e^{-r/a_B}	1 (1 estado)
2	0	0	$\left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B}$	1/4 (4 estados)
	1	0	$re^{-r/2a_B} \cos \theta$	
		± 1	$re^{-r/2a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
3	0	0	$\left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_B} \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_B}\right)^2\right] e^{-r/3a_B}$	1/9 (9 estados)
	1	0	$\left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B}\right) re^{-r/3a_B} \cos \theta$	
		± 1	$\left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B}\right) re^{-r/3a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
	2	0	$r^2 e^{-r/3a_B} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
		± 1	$r^2 e^{-r/3a_B} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$	
		± 2	$r^2 e^{-r/3a_B} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$	