Estrutura da Matéria II

Campo Central

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

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

onde

$$\begin{cases} \hat{e}_r = \mathrm{sen}\theta\cos\varphi\hat{\imath} \;+\; \mathrm{sen}\theta\mathrm{sen}\varphi\hat{\jmath} \;+\; \cos\theta\hat{k} \\ \hat{e}_\theta = \cos\theta\cos\varphi\hat{\imath} \;+\; \cos\theta\mathrm{sen}\varphi\hat{\jmath} \;-\; \mathrm{sen}\theta\hat{k} \\ \hat{e}_\varphi = -\mathrm{sen}\varphi\hat{\imath} \;+\; \cos\varphi\hat{\jmath} \end{cases}$$

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

$$\nabla^2 \;=\; \underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\nabla_r^2} + \frac{1}{r^2}\Bigg(\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \;+\; \frac{1}{\mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \;+\; \mathrm{cotg}\theta\frac{\partial}{\partial \theta}}_{\nabla_{\theta\varphi}^2}\Bigg)$$

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

$$\vec{L} = L_x\hat{\imath} + L_y\hat{\jmath} + L_z\hat{k}$$

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:

$$\begin{cases} L_x = -i\hbar\Big(-\mathrm{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial \theta} - \mathrm{cotg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\Big) \\ \\ L_y = -i\hbar\Big(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \theta} - \mathrm{cotg}\theta\mathrm{sen}\varphi\frac{\partial}{\partial \varphi}\Big) \\ \\ L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \varphi} \end{cases}$$

e

$$L^2 = -\hbar^2\Bigg(\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \mathrm{cotg}\theta\frac{\partial}{\partial \theta}}_{\nabla_{\theta\varphi}^2 = l^2}\Bigg)$$

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

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

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,

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

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

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

$$\begin{cases} \dfrac{d^2P}{d\theta^2} + \text{cotg}\theta\ \dfrac{dP}{d\theta} \ + \ \left(\lambda - \dfrac{m^2}{\text{sen}^2\theta}\right)P = 0 \\ \\ \dfrac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \ + \ m^2\varphi = 0 \end{cases}$$

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

$$\Phi_m \sim e^{im\varphi} \qquad (m = 0, \pm1, \pm2, ...)$$

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 $\lambda = l(l+1) \quad (l \to \text{inteiro positivo})$

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, $m = (-l, -l+1, ..., 0, ..., l-1, l)$

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	$P_1^1 = \text{sen}\theta$
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	$P_2^1 = 3\text{sen}\theta\cos\theta$
			2	$P_2^2 = 3\text{sen}^2\theta$

Assim, os esféricos harmônicos podem ser escritos como

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

e

$$\begin{cases} L^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (l = 0, 1, 2, \ldots) \\ \\ L_z Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l) \end{cases}$$

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

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

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

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

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

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

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

Fazendo $r = \rho a_{_B}$, onde $a_{_B} = \dfrac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.529 \times 10^{-8}$ 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 $\epsilon = \dfrac{E}{R_y}$, onde $R_y = \dfrac{e^2}{2a_{_B}} \simeq 13{,}6$ eV é a energia de Rydberg.

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

$$\begin{cases} \rho \to \infty \quad \Longrightarrow \quad \dfrac{d^2u}{d\rho^2} = \alpha^2 u \quad \Longrightarrow \quad u \sim e^{-\alpha\rho} \qquad (\alpha^2 = -\epsilon) \\ \\ \rho \to 0 \quad \Longrightarrow \quad \dfrac{d^2u}{d\rho^2} = \dfrac{l(l+1)}{\rho^2}u \quad \Longrightarrow \quad u \sim \rho^{l+1} \end{cases}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{cases} \rho' = 2\alpha\rho \quad \Longrightarrow \quad v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\alpha\rho) \\ \\ \dfrac{1}{\alpha} = n \quad \Longrightarrow \quad \epsilon = -\dfrac{1}{n^2} \quad \Longrightarrow \quad E_n = -\dfrac{R_y}{n^2} = -\dfrac{1}{n^2}\left(\dfrac{e^2}{2a_{_B}}\right) \end{cases}$$

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		$L_0^5 = -L_5^{\mathrm{V}} = 120$
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

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

onde $a_B = \dfrac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.529 \times 10^{-8}$ cm é o chamado raio de Bohr.

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

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 $m = (l, l-1, ..., -l)$, 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	$re^{-r/2a_B}\text{sen}\theta e^{\pm i\varphi}$	
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	$\left(1-\frac{1}{6}\frac{r}{a_B}\right)re^{-r/3a_B}\text{sen}\theta e^{\pm i\varphi}$	
	2	0	$r^2e^{-r/3a_B}(3\cos^2\theta-1)$	
		±1	$r^2e^{-r/3a_B}\text{sen}\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$	
		±2	$r^2e^{-r/3a_B}\text{sen}^2\theta e^{\pm i2\varphi}$	