

# Capítulo 10

## Formação de estados ligados

Relembrando os capítulos 3 e 4 temos que a equação de movimento da mecânica quântica (no cenário de Schrödinger) é gerada para translações temporais  $t \rightarrow t' = t + s$  e é dada por:

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\psi(t)\rangle, \quad (10.1)$$

que na representação de coordenadas e se assumimos que  $H$  independe do tempo encontramos:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (10.2)$$

a chamada equação de Schrödinger independente do tempo. Nesse capítulo iremos investigar essa equação para determinados tipos de potenciais  $W(\mathbf{r})$  e também obteremos um método que permite tratar interações que são possuem soluções analíticas, o chamado método da **teoria de perturbação**.

### 10.1 Potencial esférico

Considere que o potencial que a partícula está sujeita é um potencial com simetria esférica:  $W(\mathbf{r}) = W(r)$ , sendo  $r$  o módulo, em coordenadas esféricas, do vetor posição  $\mathbf{r}$ .

Nessa situação é necessário descrever o problema em coordenadas esféricas e, para tal, temos que usar o laplaciano nesse sistema de coordenadas. Ele é dado por:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{(r \sin \theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (10.3)$$

e a equação de Schrödinger será:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2Mr^2} \psi + W(r)\psi = E\psi, \quad (10.4)$$

em que omitimos os argumentos das funções por simplicidade. Aqui  $L^2$  é o operador momento angular ao quadrado. Ele surge naturalmente da parte angular do operador laplaciano. A solução dessa equação de autovalores é dada por uma função  $u(r)/r$  multiplicada pelos harmônicos esféricos:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{u(r)}{r}, \quad (10.5)$$

com  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  é uma autofunção de  $L^2$  e satisfaz:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (10.6)$$

A função  $u(r)/r$  satisfaz a equação radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + W(r) \right] u(r) = E u(r), \quad (10.7)$$

e deve satisfazer a condição de contorno  $u(0) = 0$ .

Antes de considerarmos a solução completa para potenciais esféricos iremos discutir as ideias gerais através de um caso analítico mais simples: o potencial quadrado. Considere o seguinte potencial:

$$W(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a, \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (10.8)$$

Para esse potencial a única solução aceitável que satisfaz a condição de contorno é  $\sin(kr)$  com:  $\hbar^2 k^2 / 2M = E - V_0$  com  $E$  a energia do sistema. Assim a solução ficará:

$$u(r) = N \frac{\sin(kr)}{\sin(ka)}, \quad r \leq a. \quad (10.9)$$

Para a região fora do potencial (onde a função  $W(r)$  é nula) temos uma função decrescente:

$$u(r) = N e^{-\alpha(r-a)}, \quad r \leq a, \quad E < 0, \quad (10.10)$$

com  $-E = \hbar^2 \alpha^2 / 2M$ . A solução L.I. a essa,  $e^{\alpha r}$ , é inaceitável pois diverge no infinito. Pela condição de continuidade para a função de onda encontramos:

$$\alpha = -\frac{k}{\tan(ka)}, \quad (10.11)$$

por outro lado os parâmetros  $k$  e  $\alpha$  são relacionados por:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2MV_0}{\hbar^2} - k^2}, \quad (10.12)$$

podemos plotar ambas funções num gráfico para poder resolver para  $k$  encontrar a energia do estado ligado,  $E = \hbar^2 k^2 / 2M - V_0$ :

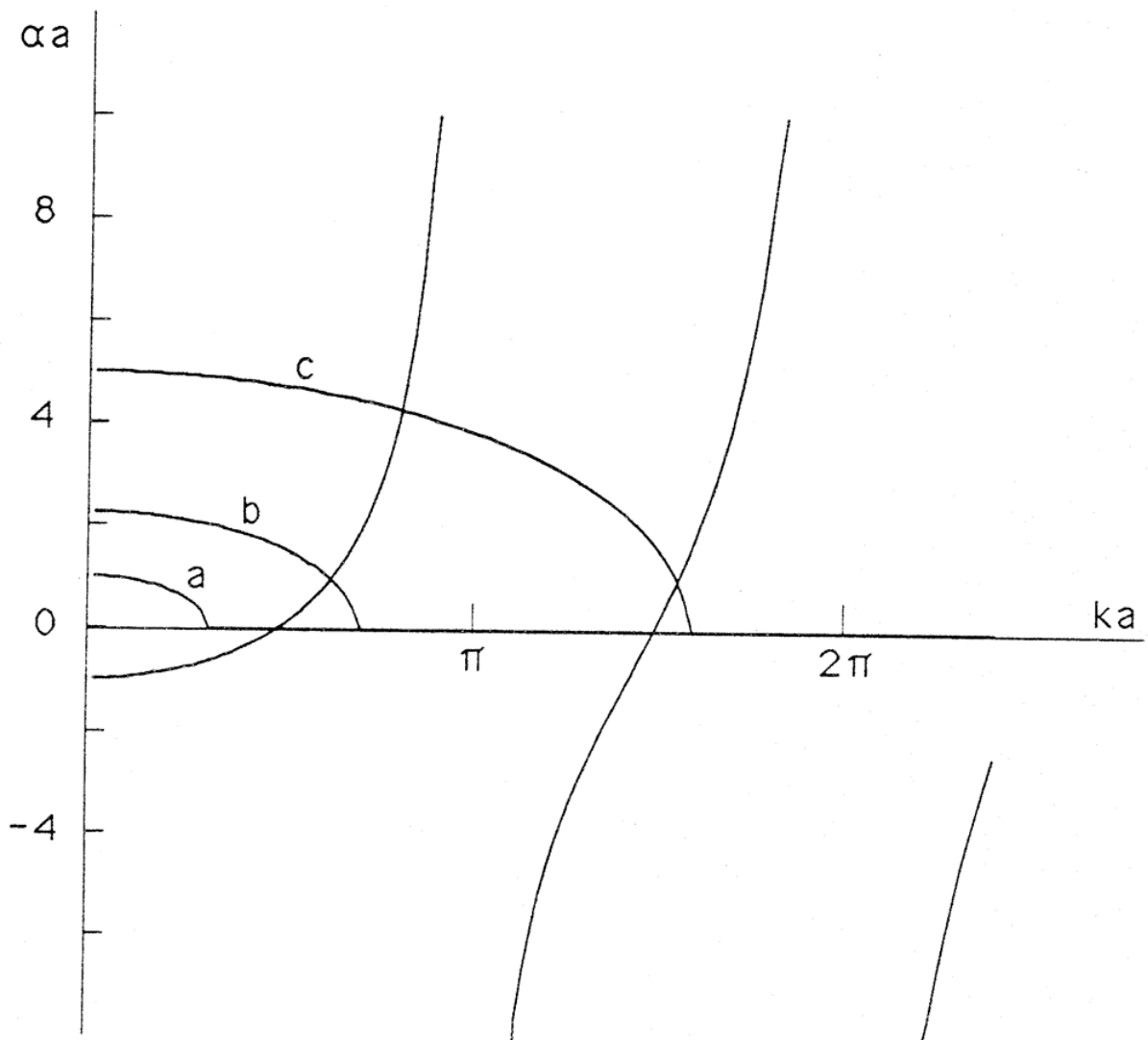


Figura 10.1: Gráficos das equações (10.11) e (10.12). Os pontos onde as duas curvas se encontram correspondem às energias de estados ligados para o potencial quadrado em coordenadas esféricas.

Note que, nesse caso, só existe um conjunto discreto de energias de estados ligados. Dependendo do valor de  $V_0$ , entretanto, pode ser que não exista nenhuma energia de estado ligado e a partícula não fique confinada na região de potencial. Por outro lado, se  $V_0$  é muito grande, a partícula ficará praticamente confinada na região de potencial pois as caudas das funções de onda são muito pequenas na regiões fora do potencial.

## 10.2 O átomo de hidrogênio

O átomo de hidrogênio consiste de um próton e um elétron num problema de dois corpos. Dos sistemas quânticos é o único que pode ser resolvido analiticamente. O potencial entre o próton e o elétron (numa aproximação não-relativística) é o potencial coulombiano e o hamiltoniano para o átomo será:

$$H = \frac{\mathbf{P}_e^2}{2M_e} + \frac{\mathbf{P}_p^2}{2M_p} - \frac{e^2}{|\mathbf{Q}_e - \mathbf{Q}_p|}, \quad (10.13)$$

sendo que os subíndices indicam elétron (e) e prótons (p). O problema é simplificado se usamos a massa reduzida e trabalhamos no centro de massa do sistema:

$$\mathbf{Q}_c = \frac{M_e \mathbf{Q}_e + M_p \mathbf{Q}_p}{M_e + M_p}, \quad \mathbf{Q}_r = \mathbf{Q}_e - \mathbf{Q}_p. \quad (10.14)$$

Definindo, também, a massa reduzida:  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_p}$  temos que o hamiltoniano se torna:

$$H = \frac{\mathbf{P}_c^2}{2(M_e + M_p)} + \frac{\mathbf{P}_r^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{Q}_r|}. \quad (10.15)$$

No problema do átomo de hidrogênio é interessante olhar para os graus de liberdade internos, dados pelo termo  $\mathbf{P}_r^2/2\mu - e^2/|\mathbf{Q}_r|$  tal que o problema de autovalores na representação das coordenadas será:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (10.16)$$

em que  $\mathbf{r}$  é a posição do elétron relativa ao centro de massa do problema. Usando a discussão do início a seção §10.1 queremos resolver o problema em coordenadas esféricas (pois o potencial coulombiano é esfericamente simétrico). Definindo um parâmetro adimensional de distância  $\rho = \alpha r$  com  $\alpha^2 = 8\mu|E|/\hbar^2$  e definindo um parâmetro adimensional de carga  $\lambda = 2\mu e^2/\alpha \hbar^2 = (\mu e^4/2\hbar^2|E|)^{1/2}$  encontramos:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{d}{d\rho} R \right) + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0, \quad (10.17)$$

sendo que a parte angular já foi separada e é resolvida pelos harmônicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . A equação é resolvida com a condição de que  $\lambda$  é inteiro e dado por:

$$\lambda = n = n' + l + 1, \quad (10.18)$$

de forma que a energia do sistema será:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (10.19)$$

$n$  é conhecido como o **número quântico principal**. Nesse sistema há um número infinito (porém contável) de estados ligados, diferentemente do sistema de potencial quadrado. O ponto limite existe pois o potencial coulombiano é de alcance infinito. As autofunções que resolvem a equação radial são os **polinômios associados de Laguerre**:

$$L_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} \left[ e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r} (\rho^r e^{-\rho}) \right], \quad (10.20)$$

o termo dentro de colchetes é normalmente chamado de **polinômio de Laguerre**. Com isso a solução completa para o átomo de hidrogênio será:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = - \left[ \frac{4(n-l-1)!}{(na_0)^3 n [(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (10.21)$$

com  $\rho = \alpha r = 2r/na_0$  em que  $a_0 = \hbar^2/\mu e^2$  é um comprimento característico dos átomos conhecido como **raio de Bohr**. A função de onda para o estado fundamental do átomo de hidrogênio é dada por:

$$\psi_{100} = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}. \quad (10.22)$$

Pra finalizar a seção medidas da extensão espacial dos estados ligados do átomo de hidrogênio podem ser dadas pelos valores esperados das potências da distância  $r$ :

$$\langle r \rangle = \langle \psi_{nlm} | r | \psi_{nlm} \rangle = n^2 a_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad (10.23)$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle \psi_{nlm} | r^2 | \psi_{nlm} \rangle = n^4 a_0^2 \left[ 1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1) - 1/3}{n^2} \right\} \right], \quad (10.24)$$

$$\langle r^{-1} \rangle = \langle r \rangle = \langle \psi_{nlm} | r^{-1} | \psi_{nlm} \rangle = \frac{1}{n^2 a_0}. \quad (10.25)$$

Essas soluções podem ser generalizadas para átomos hidrogenoides que possuem um elétron e carga nuclear  $Ze$ . Para isso basta substituir  $e^2$  por  $Ze^2$ .

### 10.3 Teoria de perturbação para estados estacionários

Teoria de perturbação é um método que permite calcular autoenergia e autoestados de hamiltonianos que não podem ser resolvidos analiticamente. Os hamiltonianos que são solúveis pelo método perturbativo são da forma:

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad (10.26)$$

sendo que  $H_0$  é o hamiltoniano de um problema que sabemos resolver analiticamente e  $\lambda$  é um parâmetro pequeno tal que  $\lambda H_1$  possa ser tratado como uma perturbação ao estado original. A teoria de perturbação é dita **independente do tempo** pois nem  $H_0$  nem  $H_1$  dependem do tempo. O estado não-perturbado satisfaz:

$$H_0|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle, \quad (10.27)$$

queremos encontrar a solução para o problema de autovalores:

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (10.28)$$

com:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|\psi_n\rangle, \quad (10.29)$$

a teoria de perturbação (de forma análoga à perturbação canônica da mecânica clássica) supõe que ambos energia e estados admitem uma solução em série de potências de  $\lambda$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (10.30)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (10.31)$$

substituindo essas expansões na equação (10.28) e equacionando termos de mesma potência de  $\lambda$  encontramos:

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(0)}\rangle = 0, \quad (10.32)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H_1)|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (10.33)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - H_1)|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (10.34)$$

$$(10.35)$$

e assim sucessivamente.

**Caso não-degenerado** Nesse caso  $\epsilon_n \neq \epsilon_{n'}$  e teremos:

$$E_n^{(0)} = \epsilon_n, \quad |\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle, \quad (10.36)$$

ou seja, os termos de ordem zero de perturbação são iguais às soluções do problema não-perturbado. Já o termo de ordem um será:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{n' \neq n} a_{n'}^{(1)} |n'\rangle, \quad (10.37)$$

usando a relação (10.33) e tomando produto interno com  $\langle m|$  encontramos:

$$\sum_{n' \neq n} \langle m | (H_0 - E_n^{(0)}) |n'\rangle a_{n'}^{(0)} = \langle m | (E_n^{(1)} - H_1) |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (10.38)$$

como  $|n'\rangle$  é autovetor de  $H_0$  encontramos:

$$(\epsilon_m - \epsilon_n) a_n^{(1)} = E_n^{(1)} \delta_{nn'} - \langle m | H_1 |n\rangle, \quad (10.39)$$

disso tiramos dois casos:

$$\text{Para } m = n \quad E_n^{(1)} = \langle m | H_1 |n\rangle, \quad (10.40)$$

$$\text{Para } m \neq n \quad a_m^{(1)} = \frac{\langle m | H_1 |n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (10.41)$$

por fim a correção nos autoestados será dada por:

$$\lambda |\psi_n^{(1)}\rangle = \lambda \sum_{n' \neq n} a_{n'}^{(1)} |n'\rangle = \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{\langle m | H_1 |n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (10.42)$$

Note que se o estado for degenerado a teoria de perturbação que desenvolvemos tem que ser modificada pois  $\epsilon_n - \epsilon_m = 0$ . Além disso a teoria de perturbação é uma boa aproximação se  $\langle m | \lambda H_1 |n\rangle \ll \epsilon_n - \epsilon_m$ . Em geral ela é muito usada em diversos problemas, como por exemplo nas teorias de física do estado sólido e em teoria quântica de campos.

Porém essa teoria não é infalível e para diversos sistemas ela simplesmente não funciona. Citamos como exemplo os sistemas fortemente correlacionados onde todos os componentes do sistema formam interações muito fortes impedindo a identificação de uma perturbação. Exemplos dessa natureza são, por exemplo, os sistemas de elétrons fortemente interagentes, sistemas que apresentam emaranhamento e também a cromodinâmica quântica.

**Caso degenerado:** Consideremos, agora, que o estado de energia com índice  $n$  é  $r$  vezes degenerado, ou seja:

$$H_0 |n, r\rangle = \epsilon_n |n, r\rangle, \quad (10.43)$$

agora definimos:

$$|\psi_{n,r}^{(0)}\rangle = \sum_{r'} C_{rr'} |n, r'\rangle, \quad (10.44)$$

e teremos:

$$\langle n, s | (H_0 - \epsilon_n) | \psi_{n,r}^{(1)} \rangle = (E_n^{(1)} - H_1) | \psi_{n,r'}^{(0)} \rangle, \quad (10.45)$$

fazendo o produto interno com  $\langle n, r |$  vem:

$$\langle n, s | (H_0 - \epsilon_n) | \psi_{n,r'}^{(1)} \rangle = \sum_{r'} \langle n, s | (E_n^{(1)} - H_1) | n, r' \rangle C_{rr'}, \quad (10.46)$$

como o primeiro termo da esquerda é nulo (por conta da degenerescência) teremos:

$$\sum_{r'} \langle n, s | H_1 | n, r' \rangle C_{r,r'} = E_n^{(1)} C_{r,s}, \quad (10.47)$$

a soma é sobre os estados degenerados do nível  $n$ .

## 10.4 Exercícios

**Exercício 10.1** *Resolva os exercícios 10.2, 10.3, 10.4, 10.8, 10.10 e 10.14 do livro do Ballentine, [2].*