IV.2) Momento Angular Orbital

Como já vimos, $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Vamos então aplicar o que foi visto no caso geral ($\mathbf{J}$) para a representação de coordenadas. Estamos interessados em estudar potenciais esfericamente simétricos o que nos leva a trabalhar no sistema esférico

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned}$$

onde

$$\begin{cases} r \geq 0 \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases}$$

O momento angular orbital é escrito neste sistema como

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} \\ &= r\hat{\mathbf{r}} \times (-i\hbar)\, \boldsymbol{\nabla} \\ &= -i\hbar r \hat{\mathbf{r}} \times \left\{ \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\boldsymbol{\theta}}}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hat{\boldsymbol{\varphi}}}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \end{aligned}$$

onde $\hat{\mathbf{r}}, \hat{\boldsymbol{\theta}}$ e $\hat{\boldsymbol{\varphi}}$ são os unitários do sistema esférico. Então,

$$\mathbf{L} = -i\hbar \left\{ \hat{\boldsymbol{\varphi}} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\hat{\boldsymbol{\theta}}}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

As componentes L_x, L_y e L_z podem ser trivialmente obtidas se usarmos que

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\theta}} &= -\sin\varphi\, \hat{\mathbf{x}} + \cos\varphi\, \hat{\mathbf{y}} \\ \hat{\boldsymbol{\varphi}} &= \cos\theta \cos\varphi\, \hat{\mathbf{x}} + \cos\theta \sin\varphi\, \hat{\mathbf{y}} - \sin\theta\, \hat{\mathbf{z}} \end{aligned}$$

Assim teremos

$$\begin{aligned} L_x &= (\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{L}) \\ &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_y &= (\hat{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{L}) \\ &= i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_z &= (\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{L}) \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

Entretanto, para aplicar os resultados anteriores, sabemos que é mais conveniente usar $L_z, L^2, L_{(+)}$ e $L_{(-)}$. Desta forma

$$\begin{aligned} L^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ L_{(+)} &= L_x + iL_y \\ &= \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_{(-)} &= L_x - iL_y \\ &= \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned}$$

Queremos resolver os problemas de auto valores $L^2|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ e $L_z|\psi\rangle = \gamma|\psi\rangle$ que na representação de coordenadas podem ser escritos como

$$\begin{aligned}
\langle r,\theta,\varphi|L^2|\psi\rangle &= \lambda\psi(r,\theta,\varphi) \\
\Rightarrow -\hbar^2\left(\frac{\partial}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi(r,\theta,\varphi) &= \lambda\psi(r,\theta,\varphi) \\
\langle r,\theta,\varphi|L_z|\psi\rangle &= \gamma\psi(r,\theta,\varphi) \\
\Rightarrow -i\hbar\frac{\partial\psi(r,\theta,\varphi)}{\partial\varphi} &= \gamma\psi(r,\theta,\varphi)
\end{aligned}$$

Como os operadores L^2 e L_z não envolvem derivadas com respeito a r podemos escrever $\psi(r,\theta,\varphi) = f(r)\,\phi(\theta,\varphi)$ e os problemas de auto valores envolvem apenas funções $\phi(\theta,\varphi)$. Agora, baseados no resutado geral $J^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle$ e $J_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle$, podemos escrever $L^2|l,m\rangle = l(l+1)\hbar^2|l,m\rangle$ e $L_z|l,m\rangle = m\hbar|l,m\rangle$, que na representação de coordenadas podem ser escritos como $L^2Y_l^m(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2Y_l^m(\theta,\varphi)$ e $L_zY_l^m(\theta,\varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\varphi)$ onde L^2 e L_z sao os operadores diferenciais que calculamos anteriormente e $Y_l^m(\theta,\varphi) \equiv \langle\theta,\varphi|l,m\rangle$. Assumindo a normalização dos auto estados de L^2 e L_z devemos ter

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 = 1$$

ou

$$\int_\Omega d\Omega |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 = 1$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido infinitesimal definido como $d\Omega = d\varphi\, d\theta \sin\theta$. A condição de normalização de $\psi(r,\theta,\varphi)$ juntamente com a anterior nos leva a

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 = \int_0^{\infty} dr r^2 |f(r)|^2 = 1$$

e portanto $f(r)$ deve ser normalizada com peso r^2.

No caso geral, j é inteiro ou semi-inteiro. Precisamos especificar l no caso do momentum angular orbital. Isto pode ser feito facilmente ao resolvermos o problema de auto valores correspondente a L_z. Aqui

$$-i\hbar\frac{\partial Y_l^m(\theta,\varphi)}{\partial\varphi} = m\hbar Y_l^m(\theta,\varphi)$$

que pode ser resolvida trivialmente com $Y_l^m(\theta,\varphi) = F_l^m(\theta)\,e^{im\varphi}$ já que este operador diferencial independe de θ. Como a função de onda $\psi(r,\theta,\varphi) = \psi(r,\theta,\varphi+2\pi)$, devemos ter $e^{im\varphi} = e^{im\varphi}e^{2m\pi i}$ ou $e^{2m\pi i} = 1$, que só é possível quando m é um inteiro. Então, dado $l =$ inteiro os valores de m variam de $-l$ até l assumindo todos os valores inteiros relativos nesse intervalo; $m = -l, -(l-1), \ldots, (l-1), l$.

A vantagem de usarmos os resultados da teoria geral do momento angular é que podemos determinar $Y_l^m(\theta,\varphi)$ sem resolver as equações diferenciais provenientes da separação de variáveis da equação de Schrödinger, como veremos a seguir.

Da teoria geral do momento angular aprendemos que ao aplicar o operador $J_{(+)}$ ao estado $|j,m=j\rangle$ temos o resultado nulo. Então, podemos afirmar que $L_{(+)}|l,l\rangle = 0$. Mas, na representação de coordenadas, esta operação é escrita como

$$\left\{\frac{d}{d\theta} - l\cot\theta\right\}F_l^l(\theta) = 0$$

ou

$$\left\{\frac{1}{\cos\theta}\frac{d}{d\theta} - \frac{l}{\sin\theta}\right\}F(\theta) = 0$$

que implica em

$$\left(\frac{d}{d(\sin\theta)} - \frac{l}{\sin\theta}\right)F(\theta) = 0$$

ou ainda

$$\left(\frac{d}{du}-\frac{l}{u}\right)G\left(u\right)=0$$

onde $u\equiv\sin\theta$ e $G\left(\sin\theta\right)\equiv F\left(\theta\right)$. Esta equação diferencial é extremamente simples e resulta em $G\left(u\right)=c_l u^l$ ou $F\left(\theta\right)=\left(\sin\theta\right)^l c_l$ onde c_l é uma constante que pode ser determinda pela condição de normalização de $Y_l^l\left(\theta,\varphi\right)$. Então temos $Y_l^l\left(\theta,\varphi\right)=c_l\left(\sin\theta\right)^l e^{il\varphi}$ e a determinação dos demais $Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$ segue diretamente das aplicações sucessivas de $L_{(-)}$ sobre $Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$. Por exemplo, $L_{(-)}Y_l^l\left(\theta,\varphi\right)=\hbar\sqrt{2l}\,Y_l^{l-1}\left(\theta,\varphi\right)$ onde, na representação de coordenadas $L_{(-)}=\hbar e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta}+i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$.

Vamos inicialmente determinar c_l. A condição de normalização nos dá

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta|Y_l^l\left(\theta,\varphi\right)|^2 &= |c_l|^2\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\left(\sin\theta\right)^{2l} = 1\\ \Rightarrow|c_l|^2 &= \frac{1}{2\pi I_l}\end{aligned}$$

onde

$$I_l = \int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\left(\sin\theta\right)^{2l} = \int_{-1}^{1}du\left(1-u^2\right)^l$$

onde fizemos a mudança de variáveis $u=\cos\theta$. Usando integrações por partes podemos deduzir a relação de recorrência

$$I_l=\frac{2l}{2l+1}I_{l-1}$$

e

$$I_0 = \int_{-1}^{1}du = 2$$

Desta forma,

$$I_l = \frac{(2l)!!}{(2l+1)!!}I_0 = \frac{2^{2l+1}\left(l!\right)^2}{(2l+1)!},$$

e portanto,

$$|c_l|=\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}.$$

Convenciona-se escolher a fase de c_l como $(-1)^l$

$$c_l=\frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}.$$

Podemos, então, calcular todos os $Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)$ através de sucessivas aplicações de $L_{(-)}$ sobre $Y_l^l\left(\theta,\varphi\right)$. O resultado final é (ver Cohen-Tanoudji complemento A_{2I})

$$Y_l^m\left(\theta,\varphi\right)=\frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}e^{im\varphi}\left(\sin\theta\right)^{-m}\frac{d^{l-m}}{d\left(\cos\theta\right)^{l-m}}\left(\sin\theta\right)^{2l}$$

que são os conhecidos <u>harmônicos esféricos</u>.

Por construção os harmônicos esféricos são ortonormais, ou seja,

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta Y_l^{m^*}(\theta,\varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

Então, qualquer função $f(\theta,\varphi)$ pode ser expandida como

$$f(\theta,\varphi) = \sum_{l,m} c_{lm} Y_l^m(\theta,\varphi)$$

e os c_{lm}'s expressos por

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta f(\theta,\varphi) Y_l^{m^*}(\theta,\varphi) = c_{lm}$$

Desta relação, tiramos ainda a completeza

$$\sum_{lm} Y_l^m(\theta,\varphi) Y_l^{m^*}(\theta',\varphi') = \delta(\cos\theta - \cos\theta')\,\delta(\varphi - \varphi')$$

O aparecimento de $\delta(\cos\theta - \cos\theta')$ ao invés de $\delta(\theta - \theta')$ deve-se ao fato de que na passagem da expressão para os c_{lm}'s para a completeza as integrais de volume são da forma

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\theta)$$

Segundo transformações de paridade, $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ ou $r \to r$, $\theta \to \pi - \theta$ e $\varphi \to \varphi + \pi$ os harmônicos esféricos se transformam como

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta,\varphi)$$

o que implica que os Y_l^m's têm paridades definidas. Da expressão geral de Y_l^m podemos ver que

$$[Y_l^m(\theta,\varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta,\varphi)$$

Outras expressões importantes são as que relacionam os Y_l^m's com os polinômios associados de Legendre, $P_l^m(\cos\theta)$, como

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \qquad (m \geq 0)$$

onde

$$P_l^m(u) \equiv \sqrt{(1-u^2)^m} \frac{d^m}{du^m} P_l(u)$$

e

$$P_l(u) \equiv \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} \left(1-u^2\right)^l$$

são os polinômios de Legendre.

Estas definições nos levam a

$$\int_{-1}^{1} du P_l^m(u) P_{l'}^{m'}(u) = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

que no caso de $m = 0$ reduz-se a

$$\int_{-1}^{1} du P_l(u) P_{l'}(u) = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$$

Outra propriedade importante é o chamado teorema da adição de harmônicos esféricos que é escrito como

$$P_l(\cos\gamma) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}\left[Y_l^m(\theta,\varphi)\right]^* Y_l^m(\theta',\varphi')$$

onde γ é o ângulo entre as direções $\hat{r}$ e $\hat{r}'$.

Uma vez que sabemos todas as propriedades mais importantes dos Y_l^m's vamos construir os estados $\psi_{klm}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|klm\rangle$ já que L^2 e L_z podem não formar um CCOC. Desta forma:

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = R_{klm}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi)$$

já que L^2 e L_z independem de r. Aplicando $L_{(\pm)}$ em $\psi_{klm}(\mathbf{r})$ temos

$$\begin{aligned} L_{(\pm)}\psi_{klm}(\mathbf{r}) &= R_{klm}(r)\,\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}Y_l^{m\pm 1}(\theta,\varphi) \\ &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}R_{klm\pm 1}(r)\, Y_l^{m\pm 1}(\theta,\varphi) \end{aligned}$$

ou seja, $R_{klm}(r) = R_{klm\pm 1}(r)$ o que nos mostra que $R_{klm}(r)$ independe de $m \Rightarrow \psi_{klm}(\mathbf{r}) = R_{kl}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi)$ e devido à ortogonalidade entre os Y_l^m's temos:

$$\int_0^\infty r^2 R_{kl}^*(r)\; R_{k'l}(r)\; dr = \delta_{kk'}$$

Consequentemente um estado genérico $\psi(\mathbf{r})$ pode ser decomposto na forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{klm} c_{klm} R_{kl}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi)$$

onde

$$c_{klm} = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} dr\, d\theta\, d\varphi\, r^2\, \sin\theta\, \psi(\mathbf{r})\, R_{kl}^*(r)\, Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)$$

As probabilidades de obtermos auto valores $l(l+1)\hbar^2$ de L^2 e $m\hbar$ de L_z são dados por

$$P_{L^2,L_z}(l,m) = \sum_k |c_{klm}|^2$$

$$P_{L^2}(l) = \sum_k \sum_{m=-l}^{l} |c_{klm}|^2$$

$$P_{L_z}(m) = \sum_k \sum_{l\geq |m|} |c_{klm}|^2$$

que seguem diretamente dos postulados da mecânica quântica.

IV.3) Forças Centrais

Estamos interessados em diagonalizar a Hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2M} + V(r)$$

onde $r = |\mathbf{r}|$. Então,

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

onde

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + V(r)$$

O problema de auto valores, em coordenadas esféricas, fica,

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right\}+V(r)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

ou ainda

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi(\mathbf{r}))+\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]\right\}+V(r)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

Mas, lembrando que

$$L^2\psi=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right)$$

temos

$$-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi(\mathbf{r}))+\frac{L^2}{2Mr^2}\psi(\mathbf{r})+V(r)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

Desta forma, vemos claramente que $[H,\mathbf{L}]=0\Rightarrow\psi(\mathbf{r})=R_{kl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$ e a equação transforma-se em

$$-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR_{kl}(r))+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}R_{kl}(r)+V(r)R_{kl}(r)=ER_{kl}(r)$$

Façamos $R_{kl}(r)\equiv\frac{u_{kl}(r)}{r}$. Então

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u_{kl}(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^3}u_{kl}(r)+\frac{V(r)}{r}u_{kl}(r) &= E\frac{u_{kl}(r)}{r}\\ \Rightarrow -\frac{d^2u_{kl}(r)}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}u_{kl}(r)+\frac{2MV(r)}{\hbar^2}u_{kl}(r) &= \frac{2ME}{\hbar^2}u_{kl}(r)\end{aligned}$$

Vamos iniciar o estudo desta equação analisando o comportamento geral de $u_{kl}(r)$ quando $r\to0$ e $r\to\infty$ no caso que $r^2V(r)\to0$ quando $r\to0$. Quando isto ocorre, o termo centrífugo $l(l+1)/r^2$ sempre domina o potencial $V(r)$ e o termo $2ME/\hbar^2$ (no limite $r\to0$). Desta forma

$$-\frac{d^2u(r)}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}u(r)=0\quad\Rightarrow\quad u_{kl}(r)\sim r^{l+1}\quad\text{ou}\quad u_{kl}(r)\sim r^{-l}$$

o que implica em $R_{kl}(r)\sim r^l$ ou $R_{kl}\sim r^{-(l+1)}$. Como a 2ª solução diverge rápido demais (para qualquer $l\neq0$) apenas a 1ª é aceitável. Este resultado torna evidente o fato de que quanto maior l, menos provável será encontrarmos a partícula na origem pois $P(r)\,dr\sim r^{2l+2}$. Para qualquer l finito, $R_{kl}\to0$ se $r\to0$. Entretanto, se $l=0$, $R_{kl}(r)\sim$ constante. Se a solução divergisse para $l=0$; $R_{kl}(r)\sim r^{-1}$ (2ª solução acima) que ainda é normalizável. Por outro lado, neste caso, $\nabla^2(1/r)=-4\pi\delta(r)$ e teríamos termos deltiformes que não cancelariam na equação se Schrödinger.

Para $r\to\infty$, vamos assumir que $V(r)\to0$. Então

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

onde $k^2\equiv\frac{2ME}{\hbar^2}\Rightarrow u_{kl}(r)\sim e^{\pm ikr}$ e $R_{kl}(r)\sim\frac{e^{\pm ikr}}{r}$

Nossa intenção neste capítulo é resolver problemas simples que envolvam simetra esférica como, por exemplo, o potencial

$$V(r)=\begin{cases}V_0 & \text{se } r<a\\ 0 & \text{se } r>a\end{cases}$$

A estratégia para resolvermos este tipo de problema é a mesma que usamos no caso unidimensional, ou seja, devemos resolver a equação radial em regiões diferentes e usar condições de contorno apropriadas para ligar as funções nestas regiões. Seja, inicialmente $E>V_0$. Então devemos resolver a equação

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

onde $k^2 \equiv 2M\left(E-V_0\right)/\hbar^2$. Substituindo $kr \to x$, $R_{kl}\left(r\right) \to R_l\left(x\right)$ e definindo a função $v\left(x\right)$ tal que $R\left(x\right) = v\left(x\right)/\sqrt{x}$ pode-se mostrar que a equação acima transforma-se em

$$\frac{d^2 v_l}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dv_l}{dx} + \left[1 - \frac{\left(l+1/2\right)^2}{x^2}\right] v_l = 0$$

que é a equação de Bessel de ordem $l + 1/2$. Esta equação tem soluções $v_l\left(x\right) = c_1 J_{l+\frac{1}{2}}\left(x\right) + c_2 J_{-l-\frac{1}{2}}\left(x\right)$ pois a equação é invariante segundo $l + \frac{1}{2} \to -l - \frac{1}{2}$. Consequentemente a solução geral $R_l\left(kr\right)$ será

$$R_l\left(kr\right) = c_1 \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{l+\frac{1}{2}}\left(kr\right) + c_2 \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{-l-\frac{1}{2}}\left(kr\right)$$

Estas são as chamadas funções de Bessel e Neumann esféricas, quando as constantes c_1 e c_2 são convenientemente escolhidas.

Na realidade, estas funções são definidas como

$$j_l\left(x\right) \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}\left(x\right)$$

e

$$n_l\left(x\right) \equiv \left(-1\right)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{-l-\frac{1}{2}}\left(x\right)$$

Usando-se a relação $J_{\mu+1}\left(x\right) = -x^{\mu}\frac{d}{dx}\left[\frac{J_\mu(x)}{x^\mu}\right]$, válida para funções de Bessel, podemos deduzir que $j_l\left(x\right) = x^l\left(-\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l j_0\left(x\right)$ para $l = 1, 2, 3, \ldots$. Portanto, se encontrarmos $j_0\left(x\right)$ todos os demais j_l's ficam univocamente determinados. A obtenção de $j_0\left(x\right)$ é simples, bastando para tal resolvermos a equação diferencial

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{dy}{dx} + y = 0$$

que é a equação original para $R_l\left(kr\right)$ quando $l = 0$.

Existe ainda uma fórmula para gerar os n_l's que, analogamente, é dada por $n_l\left(x\right) = x^l\left(-\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l n_0\left(x\right)$ onde $n_0\left(x\right)$ é a outra solução linearmente independente da equação acima. A título de exemplo vamos escrever algumas formas explícitas de $j_l\left(x\right)$ e $n_l\left(x\right)$.

$$j_0\left(x\right) = \frac{\sin x}{x};\ j_1\left(x\right) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x};\ j_2\left(x\right) = \left(\frac{3}{x^2} - \frac{1}{x}\right)\sin x - \frac{3}{x^2}\cos x$$

$$n_0\left(x\right) = -\frac{\cos x}{x};\ n_1\left(x\right) = -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x};\ n_2\left(x\right) = -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right)\cos x - \frac{3}{x^2}\sin x$$

Quando $x \to 0$ estas funções comportam-se como

$$j_l\left(x\right) \to \frac{x^l}{\left(2l+1\right)!!}$$

e

$$n_l\left(x\right) \to -\frac{\left(2l-1\right)!!}{x^{l+1}}$$

se $l \neq 0$ e $n_0\left(x\right) \sim -\frac{1}{x}$, e quando $x \to \infty$

$$j_l\left(x\right) \to \frac{1}{x}\sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)$$

e

$$n_l\left(x\right) \to -\frac{1}{x}\cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)$$

como esperávamos de nossa análise direta da equação diferencial.

Outras funções extremamente úteis são as funções de Hantel esféricas $h_l(x) = j_l(x) + in_l(x)$ e $h_l^*(x) = j_l(x) - in_l(x)$ por se comportarem como $\exp\{i(x-(l+1)\pi/2)\}/x$ e $\exp\{-i(x-(l+1)\pi/2)\}/x$ quando $x \to \infty$. Ou seja, comportam-se como ondas que se afastam ou se aproximam da origem respectivamente.

Quando $E < V_0$, as soluções sao $j_l(i\kappa r)$ ou $n_l(i\kappa r)$ onde $\kappa^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$. Portanto, quando $r \to \infty$ teremos $h(i\kappa r)$ ou $h^*(i\kappa r)$ e apenas $h(i\kappa r)$ é aceitável pois $h^*(i\kappa r)$ diverge como $\exp \kappa r/r$.

Quando o problema a ser considerado inclui o ponto $r = 0$ na região de movimento da partícula, devemos considerar apenas as soluções $j_l(kr)$ pois os $n_l(kr)$'s divergem para $r = 0$ e portanto não são soluções admissíveis do problema.

Exemplo: O poço quadrado ou 3-D (cavidade esférica). Neste problema, o potencial $V(r)$ é definido como

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{se } r < a \\ 0 & \text{se } r > a \end{cases}$$

A equação de Schrödinger é, então

$$-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2}R(r) = \begin{cases} (E+V_0)R(r) & \text{se } r < a \\ ER(r) & \text{se } r > a \end{cases}$$

No caso de estados ligados, $-V_0 < E < 0 \Rightarrow R(r) = Aj_l(kr)$ se $r < a$ onde $k \equiv \sqrt{2M(V_0+E)}/\hbar$. Se $r > a$, devemos ter $R(r) = Bh_l(ikr)$ onde $k \equiv \sqrt{-2ME}/\hbar$. A quantização da energia dá-se através da condição

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{dr}\bigg|_{r=a^+} = \frac{1}{R}\frac{dR}{dr}\bigg|_{r=a^-}.$$

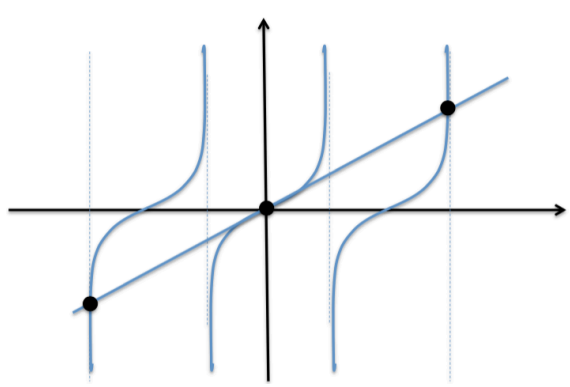
Quando $E > 0$, tanto as soluções internas à superfície $r = a$ quanto as externas são oscilatórias e correspondem a estados de espalhamento que serão estudados mais tarde.

Um caso particularmente simples é o do potencial $V(r)$ definido por

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r < a \\ \infty & \text{se } r > a \end{cases}$$

Neste caso devemos ter $R(r) = Aj_l(kr)$ onde $k = \sqrt{2ME}/\hbar$ se $r < a$ e $R(r) = 0$ se $r > a$. A condição de contorno é obviamente $R(a) = 0$, ou seja; $j_l(ka) = 0$. Portanto para cada componente de momento angular l devemos resolver a equação $j_l(ka) = 0$. Tomemos, por exemplo, as funções de onda esfericamente simétricas; $l = 0$. Neste caso $j_0(ka) = 0 \Rightarrow \frac{\sin ka}{ka} = 0$ ou $ka = n\pi \Rightarrow E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2Ma^2}$ para $n \neq 0$.

No caso de $l \neq 0$ as equações a serem resolvidas não são tão imediatas. Por exemplo, se $l = 1$, $j_1(ka) = 0 \Rightarrow \frac{\sin ka}{(ka)^2} - \frac{\cos ka}{ka} = 0$, ou ainda, $\tan ka = ka$. Que pode ser resolvida graficamente.



Expansão da onda plana

Queremos expandir $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ em função dos j_l's. Para isso devemos escrever

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} &= e^{ikr\cos\theta} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \end{aligned}$$

Fazendo $\cos\theta \equiv s$ temos:

$$e^{ikrs} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) P_l(s)$$

Multiplicando ambos os lados por $P_{l'}(s)$ e integrando em s

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{1} P_{l'}(s) e^{ikrs} ds &= \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) \underbrace{\int_{-1}^{1} P_{l'}(s) P_l(s) ds}_{\frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}} \\ \Rightarrow a_l j_l(kr) &= \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{1} P_l(s) e^{ikrs} ds \\ &= 2i^l j_l(kr) \frac{2l+1}{2} \end{aligned}$$

pois

$$\frac{1}{2i^l} \int_{-1}^{1} e^{izs} P_l(s) ds = j_l(z)$$

(consultar representações integrais das funções de Bessel esféricas).

Assim, temos finalmente

$$e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta)$$

O potencial coulombiano e o átomo de hidrogênio

Vamos agora considerar a Hamiltoniana de duas partículas, $\underline{1}$ e $\underline{2}$, que interagem segundo um potencial que só depende da distância entre elas

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

Neste caso,

$$\frac{p_1^2}{2m_1} \to -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2$$

e

$$\frac{p_2^2}{2m_2} \to -\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2$$

onde os laplacianos referem-se às coordenadas (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2). Esta hamiltoniana pode ser facilmente escrita em um novo sistema de coordenadas composto pela coordenada do C.M. do sistema

$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

e pela posição relativa entre as duas partículas $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Desta maneira podemos escrever as diversas derivadas parciais $(\nabla_1)_i$ e $(\nabla_2)_i$ como

$$\begin{aligned} (\nabla_1)_i &= \sum_j \frac{\partial R_j}{\partial (r_1)_i} (\nabla_R)_j + \sum_j \frac{\partial r_j}{\partial (r_1)_i} (\nabla_r)_j \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\nabla_R)_i + (\nabla_r)_i \end{aligned}$$

pois

$$\frac{\partial R_j}{\partial (r_1)_i} = \frac{m_1}{m_1+m_2}\delta_{ij}$$

e

$$\frac{\partial r_j}{\partial (r_1)_i} = \delta_{ij}$$

e

$$\begin{aligned}(\nabla_2)_i &= \sum_j \frac{\partial R_j}{\partial (r_2)_i}(\nabla_R)_j + \sum_j \frac{\partial r_j}{\partial (r_2)_i}(\nabla_r)_j \\ &= \frac{m_2}{m_1+m_2}(\nabla_R)_i - (\nabla_r)_i\end{aligned}$$

pois

$$\frac{\partial R_i}{\partial (r_2)_j} = \frac{m_2}{m_1+m_2}\delta_{ij}$$

e

$$\frac{\partial r_i}{\partial (r_2)_j} = -\delta_{ij}$$

Então:

$$\begin{aligned}\frac{(\nabla_1)_i^2}{m_1} &= \frac{m_1}{(m_1+m_2)^2}(\nabla_R)_i^2 + \frac{2}{m_1+m_2}(\nabla_R)_i(\nabla_r)_i + \frac{1}{m_1}(\nabla_r)_i^2 \\ \frac{(\nabla_2)_i^2}{m_2} &= \frac{m_2}{(m_1+m_2)^2}(\nabla_R)_i^2 - \frac{2}{m_1+m_2}(\nabla_R)_i(\nabla_r)_i + \frac{1}{m_2}(\nabla_r)_i^2 \\ \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2}\left\{\frac{\nabla_1^2}{m_1}+\frac{\nabla_2^2}{m_2}\right\} &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\end{aligned}$$

onde $\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ ou $\mu = \underbrace{\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}}_{\text{massa reduzida}}$ e $M \equiv m_1 + m_2$.

Assim podemos escrever a Hamiltoniana transformada como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)$$

e a parte do centro de massa pode ser resolvida trivialmente. Este fato é decorrência da simetria de translação de H, pois $H(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = H(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a})$ e o gerador desta transformação é o momento linear total do sistema $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$. Então, o C.M. move-se como uma partícula livre de energia $p^2/2M$ e resta-nos resolver o problema

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

que é um problema de força central como discutimos anteriormente.

Em particular, no caso de $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ podemos pensar em um elétron interagindo com um núcleo com Z prótons e a Hamiltoniana acima nos dá o espectro de energia (e auto estados) do átomo de hidrogênio ($Z = 1$). Neste caso a massa reduzida $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$. Como a massa do próton é 2000 vezes maior que a do elétron podemos escrever $\mu = m_e\left(\frac{1}{1+\frac{m_e}{m_p}}\right) \approx m_e\left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \approx m_e$. Então, no átomo de hidrogênio teremos o C.M. praticamente localizado no núcleo atômico (próton) e a massa reduzida é a própria massa eletrônica.

A solução deste problema segue as mesmas etapas que na seção anterior:

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{kl}(r)\, Y_l^m(\theta, \varphi)$$

o que nos leva a $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR_{kl}) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R_{kl} - \frac{Ze^2}{r}R_{kl} = ER_{kl}$, ou ainda, definindo $u_{kl}(r) \equiv rR_{kl}(r)$, temos:

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

Lembrando dos resultados da teoria de Bohr

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad r_n = n^2 a_0 \quad \text{e} \quad v_n = \frac{v_0}{n}$$

com

$$E_I = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu Z e^2} \quad \text{e} \quad v_0 = \frac{Ze^2}{\hbar} \quad (\text{obviamente } E_I = \frac{Ze^2}{2a_0})$$

podemos reescrever a hamiltoniana como

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)u}{\rho^2} + \frac{2u}{\rho} - \lambda^2 u = 0$$

onde $\rho \equiv \frac{r}{a_0}$ e $\lambda \equiv \sqrt{-\frac{E}{E_I}}$. Como estamos interessados em estados ligados $E < 0 \Rightarrow \lambda > 0$. Já vimos anteriormente que quando $\rho \to \infty$, $u(p) \sim e^{-\lambda\rho}$ e quando $\rho \to 0$, $u(\rho) = \rho^{l+1}$. Então vamos tentar uma solução $u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\lambda\rho} y(\rho)$. A equação obedecida por $y(\rho)$ é

$$\frac{d^2 y}{d\rho^2} + 2\left[\frac{(l+1)}{\rho} - \lambda\right]\frac{dy}{d\rho} + \frac{2}{\rho}\left[1 - \lambda(l+1)\right] y = 0$$

que pode ser resolvida por séries da forma $y(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$. A relação de recorrência resultante é

$$c_q = \frac{2\left[(q+l)\lambda - 1\right]}{q(q+2l+1)} c_{q-1}$$

Dado um l fixo e $q \to \infty$, ${}^{c_q}/_{c_{q-1}} \to {}^{2\lambda}/_{q} = 2\lambda\frac{(q-1)!}{q!}$ que implica em $y(\rho) \sim e^{2\lambda\rho}$ quando $\rho \to \infty$. Consequentemente a série deve ser truncada para um dado valor $q = k$ (inteiro). Para tal devemos ter apenas alguns valores permitidos para λ, ou seja,

$$\lambda_{kl} = \frac{1}{k+l} \Rightarrow E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2} \quad \text{onde } k = 1, 2, 3 \ldots$$

A relação de recorrência torna-se então

$$c_q^{(k)} = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(2l+1)!}{q!\,(q+2l+1)!} c_0$$

Estes polinômios são relacionados com os polinômios associados de Laguerre (ver abaixo). Alguns exemplos podem ser trivialmente calculados

$$\begin{aligned}
R_{10}(r) &= 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0} \\
R_{20}(r) &= 2(2a_0)^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-2/2a_0} \\
R_{11}(r) &= (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}
\end{aligned}$$

Definindo $k + l \equiv n$ e lembrando que $k = 1, 2, \ldots$ e $l = 0, 1, 2, \ldots$ vemos que, fixado n, os únicos valores de l possiveis são $l = 0, 1, \ldots, n-1$ e cada um destes níveis é $(2l+1)$ degenerado. Assim a degenerescência de um estado com n fixo é

$$\begin{aligned}
g_n &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \\
&= 2\frac{(n-1)n}{2} + n \\
&= n^2
\end{aligned}$$

Se ainda levarmos em conta a degenerescência de spin teremos $g_n = 2n^2$. Esta é a chamada degenerescência acidental do átomo de hidrogênio.

A fórmula geral das funções radiais $R_{nl}(r)$ é

$$R_{nl}(r) = -\left\{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3}\right\}^{1/2} e^{-r/na_0}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

onde

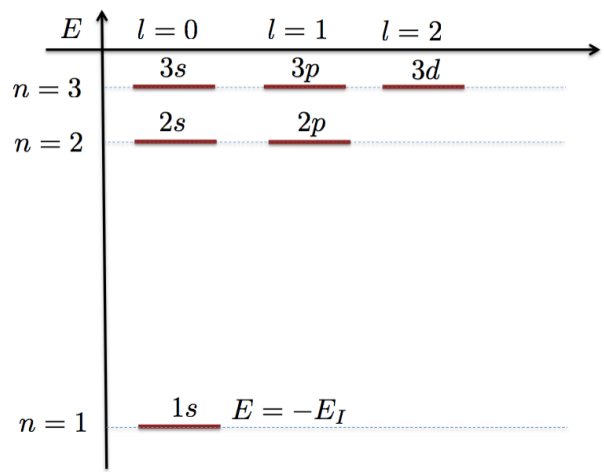
$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{2-l-1} \frac{(-1)^{k+l}\left[(n+l)!\right]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)!\,(2l+1+k)!}$$

é o polinômio associado de Laguerre.

As funções de onda dos níveis de energia (nl) mais baixos são

$$\begin{aligned}
1s &\rightarrow \psi_{100}(r,\theta,\varphi) = \left(\pi a_0^3\right)^{-1/2} e^{-r/a_0} \\
2s &\rightarrow \psi_{200}(r,\theta,\varphi) = \left(8\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(1 - r/2a_0\right) e^{-r/2a_0} \\
2p &\rightarrow \begin{cases} \psi_{211}(r,\theta,\varphi) = -\left(64\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0}\sin\theta e^{i\varphi} \\ \psi_{210}(r,\theta,\varphi) = \left(32\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0}\cos\theta \\ \psi_{21-1}(r,\theta,\varphi) = \left(64\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0}\sin\theta e^{-i\varphi} \end{cases}
\end{aligned}$$

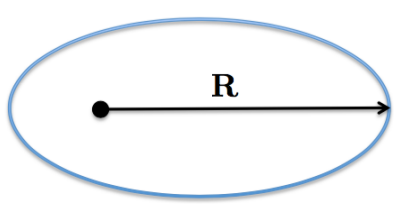
onde os níveis $s \leftrightarrow l = 0, p \leftrightarrow l = 1, d \leftrightarrow l = 2$, etc.



Origem da degenerescência acidental

A extraordinária degenerescência do átomo de hidrogênio está ligada ao fato das órbitas periódicas do problema de Kepler (clássico) não precessionarem. O vetor ao longo do semi-eixo maior da trajetória elíptica é uma constante de movimento. Classicamente este vetor tem a forma

$$\mathbf{R} = \frac{1}{m}\mathbf{p}\times\mathbf{L} - \frac{e^2}{r}\mathbf{r} \quad \text{(vetor de Runge Lenz)}$$



Quanticamente, vamos definir o operador hermitiano

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}\times\mathbf{L} - \mathbf{L}\times\mathbf{p}\right) - \frac{e^2}{r}\mathbf{r}$$

Pode-se facilmente mostrar que $[H,\mathbf{R}] = 0 \Rightarrow$há maior degenerescência que a provocada por $[H,\mathbf{L}] = 0$. Como no caso clássico, aqui ainda temos $\mathbf{R}\cdot\mathbf{L} = \mathbf{L}\cdot\mathbf{R} = \mathbf{0}$ e o quadrado de $\mathbf{R}$ é

$$R^2 = e^4 + \frac{2H\left(L^2+\hbar^2\right)}{m} \Rightarrow H = H\left(L,R\right)$$

As relações de comutação entre $\mathbf{R}$ e $\mathbf{L}$ são $[R_i, L_j] = i\sum\limits_k \hbar\epsilon_{ijk}R_k$ enquanto que as de $\mathbf{R}$ com $\mathbf{R}$ são $[R_i, R_j] = i\hbar\left(-\frac{2H}{m}\right)\sum\limits_k \epsilon_{ijk}L_k$.

Então, definindo $\mathbf{K} \equiv \sqrt{-\frac{m}{2H}}\mathbf{R}$ temos

$$\begin{aligned}
[K_i, K_j] &= i\hbar\sum_k \epsilon_{ijk}L_k \\
[K_i, L_j] &= i\hbar\sum_k \epsilon_{ijk}K_k
\end{aligned}$$

além do usual $[L_i, L_j] = i\hbar\sum\limits_k \epsilon_{ijk}L_k$.

Desta forma podemos escrever

$$H = -\frac{me^4}{2\left(K^2+L^2+\hbar^2\right)}$$

onde $\mathbf{K}$ e $\mathbf{L}$ são constantes de movimento.

Definindo $\mathbf{M} \equiv \frac{\mathbf{L}+\mathbf{K}}{2}$ e $\mathbf{N} = \frac{\mathbf{L}-\mathbf{K}}{2}$ e usando as relações de comutação anteriores temos

$$\begin{aligned}
[M_i, M_j] &= i\hbar\sum_k \epsilon_{ijk}M_k \\
[N_i, N_j] &= i\hbar\sum_k \epsilon_{ijk}N_k \\
[M_i, N_j] &= 0
\end{aligned}$$

Em termos de M e N a hamiltoniana pode ser escrita como

$$H = -\frac{me^4}{2\left(2M^2+2N^2+\hbar^2\right)}$$

A diagonalização de $\mathbf{M}$ e $\mathbf{N}$ segue passo a passo a de $\mathbf{L}$ (devido à mesma estrutura das relações de comutação). Então os auto estados simultâneos de M e N são $|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle$ tais que

$$\begin{aligned}
M^2|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle &= \hbar^2\mathcal{M}\left(\mathcal{M}+1\right)|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle \\
N^2|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle &= \hbar^2\mathcal{N}\left(\mathcal{N}+1\right)|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle \\
M_z|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle &= \hbar\mu|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle \\
N_z|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle &= \hbar\nu|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle
\end{aligned}$$

onde $\mathcal{M}$ e $\mathcal{N} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$ etc e $\begin{cases}\mu = -\mathcal{M}, -\mathcal{M}+1, \ldots, \mathcal{M} \\ \nu = -\mathcal{N}, -\mathcal{N}+1, \ldots, \mathcal{N}\end{cases}$.

Como $\mathbf{R}\cdot\mathbf{L} = 0$, temos $\mathbf{K}\cdot\mathbf{L} = 0 \Rightarrow M^2 = N^2$, ou seja, estamos interessados em $\mathcal{M} = \mathcal{N}$. Então,

$$\begin{aligned}
H|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle &= -\frac{me^4}{2\left(2M^2+2N^2+\hbar^2\right)}|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle \\
&= -\frac{me^4}{2\left(4\mathcal{M}\left(\mathcal{M}+1\right)+1\right)\hbar^2}|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle \\
&= -\frac{me^4}{2\left(2\mathcal{M}+1\right)^2\hbar^2}|\mathcal{M},\mathcal{N},\mu,\nu\rangle
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$ auto valores de energia $E = -\frac{me^4}{2\hbar(2\mathcal{M}+1)^2}$ onde $2\mathcal{M}+1 = 1, 2, \ldots \equiv n \Rightarrow E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$. A degenerescência do nível n é $(2\mathcal{M}+1)(2\mathcal{N}+1)$, mas como $\mathcal{N} = \mathcal{M}$ temos $g_n = (2\mathcal{M}+1)^2 \equiv n^2$. Concluímos, então, que o alto grau de degenerescência dos auto valores E_n do átomo de hidrogênio é devido à existência da simetria adicional gerada pelo vetor de Runge-Lenz.

Átomo de Hidrogênio num campo magnético externo

Vamos considerar um campo $\mathbf{B}$ na direção $\hat{z}$ ($\mathbf{B}$ =constante). Então $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ (gauge onde $\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0}$)

A Hamiltoniana escreve-se como

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c}\right)^2 + V(r) \\
&= \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{2mc}\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} - \frac{e}{2mc}\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \frac{e^2A^2}{2mc^2} + V(r) \\
\mathbf{p} &= -i\hbar\boldsymbol{\nabla} \\
\Rightarrow \mathbf{p}\cdot(\mathbf{A}\psi) &= -i\hbar\boldsymbol{\nabla}\cdot(\mathbf{A}\psi) \\
&= -i\hbar\mathbf{A}\cdot\boldsymbol{\nabla}\psi - i\hbar\psi\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A}
\end{aligned}$$

Como $\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A} = \mathbf{0}$, temos $\mathbf{p}\cdot(\mathbf{A}\psi) = \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}\psi$. Então

$$\begin{aligned}
H &= \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{mc}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + \frac{e^2A^2}{2mc^2} + V(r) \\
\mathbf{A} &= \frac{1}{2}\mathbf{B}\times\mathbf{r} \\
\Rightarrow \mathbf{A}\cdot\mathbf{p} &= \frac{1}{2}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\cdot\mathbf{p} \\
&= \frac{1}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{p}) \\
&= \frac{1}{2}\mathbf{B}\cdot\mathbf{L}
\end{aligned}$$

Assim, $\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) = \frac{e}{2mc}\mathbf{B}\cdot\mathbf{L}$

$$\begin{aligned}
A^2 &= \frac{1}{4}(\mathbf{B}\times\mathbf{r})\cdot(\mathbf{B}\times\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{4}\mathbf{B}\cdot[\mathbf{r}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{r})] \\
&= \frac{1}{4}\mathbf{B}\cdot\left[r^2\mathbf{B} - (\mathbf{B}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r}\right] \\
&= \frac{B^2}{4}\hat{\mathbf{B}}\cdot\left[r^2\hat{\mathbf{B}} - \left(\hat{\mathbf{B}}\cdot\mathbf{r}\right)\mathbf{r}\right] \\
&= \frac{B^2}{4}\left[r^2 - \left(\hat{\mathbf{B}}\cdot\mathbf{r}\right)^2\right] \\
&= \frac{B^2}{4}r_\perp^2
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow H = H_0 - \frac{e}{2mc}\mathbf{B}\cdot\mathbf{L} + \frac{e^2B^2}{8mc^2}r_\perp^2$$

onde $H_0 \equiv \frac{p^2}{2m} + V(r)$.

Interpretação dos termos:

Como já sabemos da eletrodinâmica clássica, $\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc}\mathbf{L} = \frac{e}{2mc}(\mathbf{r}\times m\mathbf{v})$ se não há campo externo. Quando

$\mathbf{A} \neq 0$ sabemos que $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c}$

$$
\begin{aligned}
\Rightarrow \mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} + \frac{e}{c}\mathbf{r} \times \mathbf{A} \\
\Rightarrow \boldsymbol{\mu} &= \frac{e}{2mc}\left(\mathbf{r} \times m\mathbf{v}\right) \\
&= \frac{e}{2mc}\mathbf{L} - \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{r} \times \mathbf{A} \quad = \quad \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 \\
\boldsymbol{\mu}_1 &= \frac{e}{2mc}\mathbf{L} \\
\boldsymbol{\mu}_2 &= -\frac{e^2}{4mc^2}\left[r^2\mathbf{B} - (\mathbf{r}\cdot\mathbf{B})\,\mathbf{r}\right] \\
W &= -\int_0^B \boldsymbol{\mu}(\mathbf{B}')\cdot d\mathbf{B}' = -\boldsymbol{\mu}_1\cdot\mathbf{B} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_2(\mathbf{B})\cdot\mathbf{B} \\
&= -\frac{e}{2mc}\mathbf{B}\cdot\mathbf{L} + \frac{e^2B^2}{8mc^2}r_\perp^2
\end{aligned}
$$

O primeiro termo é o acoplamento de $\boldsymbol{\mu}$, devido ao momento angular orbital, com o campo externo enquanto que o segundo é o acoplamento do campo com o momento magnético induzido pelo próprio campo. O primeiro termo é chamado de *paramagnético* enquanto que o segundo é chamado *diamagnético*.

Comparação dos diversos termos de H:

Devemos comparar variações em $E_p = \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} \propto \frac{eB}{2mc}\hbar$ com $E_d \propto \frac{e^2B^2}{8mc^2}a_0^2$ e $E_I = -13.6$ eV.

$$
\begin{aligned}
E_p \propto \mu_B B &\cong 5.8\times10^{-9}\text{eV}\,\text{G}^{-1}\,\text{B} \\
&\cong 5.8\times10^{-4}\text{eV}
\end{aligned}
$$

se $B \sim 10^5$ gauss.

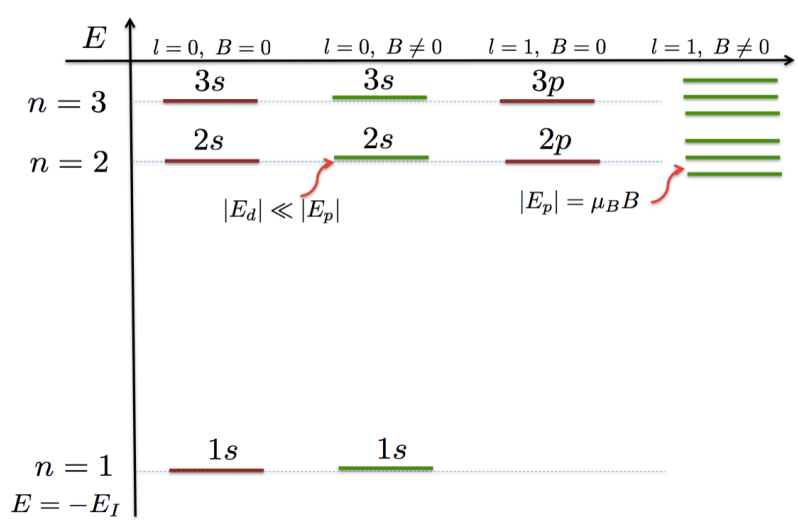
$$
\begin{aligned}
E_d \propto \frac{\mu_B^2}{2}\frac{m}{\hbar^2}B^2a_0^2 &= \frac{(\mu_B B)^2}{2}\frac{ma_0^2}{\hbar^2} \sim 15\times10^{-8}\,(\text{eV})^2\,\frac{ma_0^2}{\hbar^2} \sim 10^{-8}\text{eV} \\
\Rightarrow \frac{E_d}{E_p} &\approx \frac{E_p}{E_I}
\end{aligned}
$$

$$
E_I \sim 10^4 E_p \sim 10^8 E_d
$$

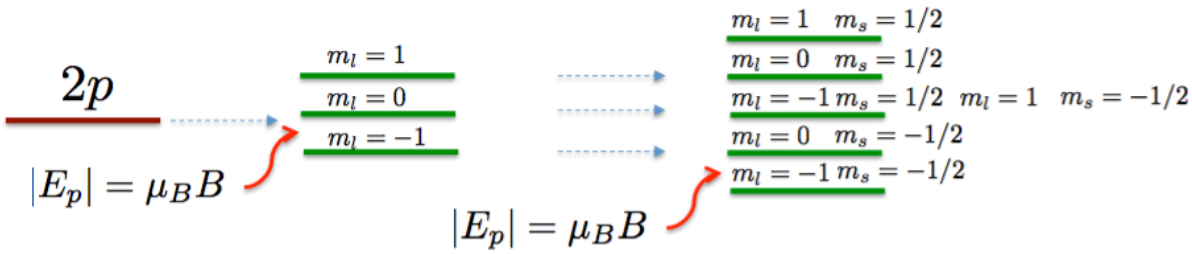
Efeito Zeeman:

Desprezando o termo E_d em H teremos ($\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$)

$$
\begin{aligned}
H &= H_0 - \mu_B B\frac{L_z}{\hbar} \\
\Rightarrow H|l,m_l\rangle &= E_0|l,m_l\rangle - \mu_B B m_l|l,m_l\rangle
\end{aligned}
$$



Se ainda levarmos em conta o spin teremos $\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \Rightarrow |\psi\rangle = |l, m_l\rangle \otimes |{}^1\!/_2, m_s\rangle$, o que implica em

$$\begin{aligned} H &= H_0 - \mu_B \frac{B}{\hbar}(L_z + 2S_z) \\ \Rightarrow H|l, m_l, s, m_s\rangle &= E_0|l, m_l, s, m_s\rangle - \mu_B B(m_l + 2m_s)|l, m_l, s, m_s\rangle \end{aligned}$$

O nível $2p$, por exemplo, tem sua degenerescência quebrada como na figura abaixo.