Átomo de Hidrogênio 2.0 4x4 turbo diesel eq. Dirac

A solução mais comum, que alunos de graduação em física aprendem, do átomo de hidrogênio é dada pela equação de Schroedinger. Infelizmente, a equação de Schroedinger não fornece a descrição mais acurada, pois ela falha em contabilizar pelo regime relativístico do elétron e a existência do spin. Para corrigir estes fatores, é introduzida a teoria de perturbação. Entretanto, há uma forma de se encontrar a solução do átomo H já com estes fatores embutidos. Esta forma está na equação de Dirac!

$$\left(\beta mc^2 + c\alpha^i p_i + V(r)\right)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Onde ψ é um bi-spinor , ou seja, ele tem 4 componentes representando 4 soluções

$$\psi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \rightarrow \text{elétron spin up} \\ \rightarrow \text{elétron spin down} \\ \rightarrow \text{pósitron spin up} \\ \rightarrow \text{pósitron spin down} \end{array}$$

e α^i e β são matrizes 4x4 que se conectam com as matrizes γ

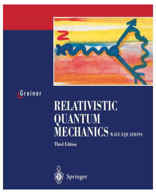
$$\alpha^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1_{2x2} & 0 \\ 0 & -1_{2x2} \end{pmatrix}$$

$$\alpha^\mu = (\beta, \alpha^1, \alpha^2, \alpha^3)$$

$$\beta = \gamma^0$$

$$\alpha^i = \gamma^0 \gamma^i$$

Uma boa introdução à equação de Dirac pode ser encontrada no livro "Relativistic quantum mechanics wave equations", W. Greiner



Se estamos interessados na solução do átomo de H, temos um problema independente do tempo, portanto podemos escrever a equação de Dirac como

$$\left(c\alpha^i p_i + \beta mc^2 + V(r)\right)\psi = E\psi$$

A partir deste ponto, é conveniente utilizarmos coordenadas esféricas. O termo βmc^2 é independente das coordenadas e $V(r)$ já está em coordenadas esféricas, resta nos adaptar o termo cinético. Para isso, usamos a identidade vetorial

 $= \hat{r}(\hat{r}.\nabla) - \hat{r} \times (\hat{r} \times \nabla)$

e o operador momento ângular

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = i\hbar\, \vec{r} \times \nabla$$

Reescrevemos a identidade como

 $= \hat{r}\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{i}{\hbar}\dfrac{\hat{r}}{|\vec{r}|}\times\hat{L}$

dado que $\dfrac{\partial}{\partial\theta} = \dfrac{\partial}{\partial\phi} = 0$ pela simetria esférica e $\vec{r}.\nabla = r\dfrac{\partial}{\partial r}$. Com isso, o operador de energia cinética relativística na eq. Dirac fica

$$\alpha^i p_i = -i\hbar\,\alpha^i.\nabla_i = -i\hbar\,\vec{\alpha}.\hat{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{|\vec{r}|}\underbrace{\vec{\alpha}.\hat{r}\times\hat{L}}$$

$\hookrightarrow -\vec{\alpha}.(\hat{r}\times\hat{L}) = i\alpha.\hat{r}\sigma.\hat{L}$

$$\alpha^i p_i = -i\hbar\vec{\alpha}.\hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{|\vec{r}|}\vec{\alpha}.\hat{r}\,\sigma\hat{L}$$

Por ultimo, usamos o operador $\hat{K} = \beta(\sigma.\hat{L}+\hbar)$ e $\alpha_r = \vec{\alpha}.\hat{r}$ para escrever

$$\alpha^i p_i = -i\hbar\,\alpha_r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{|\vec{r}|}\alpha_r(\beta\hat{K} - \hbar)$$

Finalmente, obtemos a <u>equação de Dirac esférica</u>

$$\boxed{\left[ic\,\alpha_r\left(\hbar\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar}{r} - \frac{\beta\hat{K}}{r}\right) + \beta mc^2 + V(r)\right]\psi = E\psi}$$

Nossa próxima etapa é procurar soluções na forma

$$\psi_K^{m_j} = \begin{pmatrix} g_K(r)\,\chi_K^{m_j}(r) \\ i f_K(r)\,\chi_{-K}^{m_j}(r)\end{pmatrix}, \text{ onde } \begin{array}{l} K = -\ell-1 \text{ se } s = 1/2 \\ K = \ell, \text{ se } s = -1/2 \end{array}$$

Sendo $\chi_K^{m_j}(r)$ a função spin-angular. O motivo desta escolha reside no fato que o regime relativístico altera apenas a parte radial da função de onda e o spin apenas a parte angular. $g_K(r)$ e $f_K(r)$ são spinores. Esta forma de solução tambem garante que esta é autofuncão de J^2, J_z e K tambem. Substituindo esta solução na eq, obtemos (Lembrando que os autovalores de $\hat{K}$ são $\hbar K$)

$$-c\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} + \frac{K}{r}\right)g_K(r)\,\chi_{-K}^{m_j}(r) + \left(E - V(r) + mc^2\right)f_K(r)\,\chi_{-K}^{m_j}(r) = 0$$

$$c\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} - \frac{K}{r}\right)f_K(r)\,\chi_K^{m_j}(r) + \left(E - V(r) - mc^2\right)g_K(r)\,\chi_K^{m_j}(r) = 0$$

Os termos $\chi_K^{m_j}$ e $\chi_{-K}^{m_j}$ podem ser postos em evidência e eliminados, vemos agora o motivo da escolha de i em $\psi_K^{m_j}$, ele faz com que a parte radial seja real.

Reescrevemos agora

$$\frac{\partial}{\partial r}g_K(r) = -\frac{K+1}{r}g_K(r) + \frac{1}{c\hbar}\left(E - V(r) + mc^2\right)f_K(r)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}f_K(r) = \frac{K-1}{r}f_K(r) - \frac{1}{c\hbar}\left(E - V(r) - mc^2\right)g_K(r)$$

Introduzimos agora as substituições $U_K(r) = r.g_K(r)$ e $V_K(r) = r\,f_K(r)$

$$\frac{\partial}{\partial r}U_K = -\frac{K}{r}U_K + \frac{1}{c\hbar}\left(E - V(r) + mc^2\right)V_K$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \nu_k = \frac{K}{r}\nu_k - \frac{1}{c\hbar}\left(E - V(r) - mc^2\right) U_K$$

Para o átomo de um elétron $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, vamos simplificar chamando $\mu = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} = Z\alpha$, $K_c = \frac{mc}{\hbar}$ e $E_c = \frac{E}{c\hbar}$

Com isso, reescrevemos

$$\frac{\partial}{\partial r} U_K = -\frac{K}{r} U_K + \left(E_c + \frac{\mu}{r} + K_c\right)\nu_K$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \nu_K = \frac{K}{r}\nu_K + \left(E_c + \frac{\mu}{r} - K_c\right) U_K$$

Para resolver este sistema de equações, vamos definir a transformação

$$U_K = \sqrt{K_c + E_c}\; e^{-\lambda r}(\phi_1 + \phi_2)$$
$$\nu_K = \sqrt{K_c - E_c}\; e^{-\lambda r}(\phi_1 - \phi_2)$$
, onde $\lambda = \sqrt{K_c^2 - E_c^2}$

Substituindo esta transformação

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial r} + \frac{\partial \phi_2}{\partial r} = \left(\lambda - \frac{K}{r}\right)(\phi_1 + \phi_2) + \left(E_c + \frac{\mu}{r} + K_c\right)\sqrt{\frac{K_c - E_c}{K_c + E_c}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial r} - \frac{\partial \phi_2}{\partial r} = \left(\lambda + \frac{K}{r}\right)(\phi_1 - \phi_2) + \left(E_c + \frac{\mu}{r} - K_c\right)\sqrt{\frac{K_c + E_c}{K_c - E_c}}(\phi_1 + \phi_2)$$

Isolando $\frac{\partial \phi_2}{\partial r}$ na segunda equação e substituindo na primeira, obtemos uma equação enorme onde varios termos se cancelam e obtemos

$$\lambda \frac{\partial \phi_1}{\partial r} - 2\lambda^2 \phi_1 + \frac{K\lambda}{r}\phi_2 + \frac{\mu E_c}{r}\phi_1 + \frac{\mu K_c}{r}\phi_2 = 0$$

$$\lambda \frac{\partial \phi_2}{\partial r} + \frac{K\lambda}{r}\phi_1 - \frac{\mu E_c}{r}\phi_2 - \frac{\mu K_c}{r}\phi_1 = 0$$

Fazemos agora a mudança para uma variável adimensional $\rho = 2\lambda r$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \rho} = \left(1 - \frac{\mu E_c}{\lambda\rho}\right)\phi_1 - \left(\frac{K}{\rho} + \frac{\mu K_c}{\lambda \rho}\right)\phi_2$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial \rho} = \frac{\mu E_c}{\lambda\rho}\phi_2 + \left(\frac{\mu K_c}{\lambda\rho} - \frac{K}{\rho}\right)\phi_1$$

Agora podemos resolver estas equações com o método de séries

$$\phi_1(\rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \rho^{m+s} \quad \& \quad \phi_2(\rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \beta_m \rho^{m+s}$$

Substituindo estas soluções, obtemos as seguintes relações de recorrência

$$\alpha_m (m+s) = \alpha_{m-1} - \frac{E_c \mu}{\lambda}\alpha_m - \left(K + \frac{\mu K_c}{\lambda}\right)\beta_m$$

$$\beta_m(m+s) = \left(\frac{\mu K_c}{\lambda} - k\right)\alpha_m + \frac{\mu E_c}{\lambda}\beta_m$$

Ainda não sabemos o valor de s. Para isso, vamos analisar o caso $m=0$ e então, $\alpha_{m-1}=0$. Obtemos então um par de equações para α_0 e β_0. Estas equações vão ter solução não trivial se o determinante dos coeficientes for nulo

$$\begin{vmatrix} s+\frac{E_c\mu}{\lambda} & k+\frac{\mu K_c}{\lambda} \\ k-\frac{\mu K_c}{\lambda} & s-\frac{E_c\mu}{\lambda} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow s^2 - \frac{E_c^2\mu^2}{\lambda^2} = k^2 - \frac{\mu^2 K_c^2}{\lambda^2}$$, lembrando que $\lambda^2 = K_c^2 - E_c^2$

Logo

$$s = \sqrt{k^2-\mu^2}$$

Agora estamos em condição de determinar a série. Para isso, reorganizamos a equação de β_m, afim de obter

$$\frac{\beta_m}{\alpha_m} = \frac{k - \frac{\mu E_c}{\lambda}}{\frac{E_c\mu}{\lambda} - m - s} = \frac{k - \frac{\mu K_c}{\lambda}}{n' - m} \quad , \quad n' = \frac{E_c\mu}{\lambda} - s$$

E encontramos a série de α_m

$$\alpha_m = -\frac{n'-m}{m(2s+m)}\alpha_{m-1}$$

Replicando esta redução até α_0

$$\alpha_m = (-1)^m \frac{(n'-1)(n'-2)\dots(n'-m)}{m!\,(2s+1)(2s+2)\dots(2s+m)}\alpha_0$$

O mesmo pode ser feito para encontrar β_m

$$\beta_m = -\frac{n'-m+1}{m(2s+m)}\beta_{m-1}$$

$$\beta_m = (-1)^m \frac{n'(n'-1)(n'-2)\dots(n'-m+1)}{m!\,(2s+1)(2s+2)\dots(2s+m)}\beta_0$$

Não sabemos α_0 e β_0. Porém, para $m=0$ a relação α_m/β_m se torna

$$\beta_0 = \frac{k - \frac{\mu K_c}{\lambda}}{n'}\alpha_0$$

Se soubermos α_0, saberemos todos α_m e β_m. Estas séries nos dão o resultado

$$\phi_1 = \alpha_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1-n')(2-n')\dots(m-n')}{m!\,(2s+1)(2s+2)\dots(2s+m)}\rho^{m+s} = \rho^s\alpha_0\left(\frac{(1-n')}{2s+1}\rho + \frac{(1-n')(2-n')}{2(2s+1)(2s+2)}\rho^2 + \dots\right) = \rho^s\alpha_0 M(1-n', 2s+1, \rho)$$

$$\phi_2 = \rho^s\beta_0 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{n'(n'-1)\dots(n'-m+1)}{m!\,(2s+1)\dots(2s+m)}\rho^m = \rho^s\beta_0\left(1 - \frac{n'}{2s+1}\rho + \frac{n'(n'-1)}{2(2s+1)(2s+2)}\rho^2 - \dots\right) = \rho^s\beta_0 M(-n', 2s+1, \rho)$$

$$\phi_2 = \rho^s \frac{\kappa - \frac{\mu K_c}{\lambda}}{n'} \alpha_0 M(-n', 2s+1, \rho)$$

Onde as funções M são hipergeométricas confluentes. Porfim, vemos as condições de contorno. Queremos que a função de onda se mantenha finita quando $r \to \infty$. Para isso, impomos algumas condições sobre n' e S. Para começar, para que a função hipergeométrica seja um polinômio de ordem n' em ρ, devemos ter $n' = 0, 1, 2, 3 \ldots$. Para $n' = 0$ a função diverge, nos obrigando a fazer $\alpha_0 = 0$. Logo, nossa solução explora apenas os casos de $n' \geqslant 1$.

As soluções finais do átomo de H são

$$f_\kappa(r) = 2\lambda (K_c - E_c)^{1/2} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{s-1} \alpha_0 \left[M(1-n', 2s+1, 2\lambda r) - \frac{\kappa - \frac{\mu K_c}{\lambda}}{n'} M(-n', 2s+1, 2\lambda r) \right]$$

$$g_\kappa(r) = 2\lambda (K_c + E_c)^{1/2} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{s-1} \alpha_0 \left[M(1-n', 2s+1, 2\lambda r) + \frac{\kappa - \frac{\mu K_c}{\lambda}}{n'} M(-n', 2s+1, 2\lambda r) \right]$$

Para encontrarmos as energias, definimos o numero quântico principal

$n' = n - |\kappa| \Rightarrow n = n' + |\kappa|$

Relembrando

$$n' = \frac{E_c . \mu}{\lambda} - S = \frac{E_c . \mu}{\sqrt{K_c^2 - E_c^2}} - s \Rightarrow E_c^2 = K_c^2 \left(1 + \frac{\mu^2}{(n + s - |\kappa|)^2}\right)^{-1}$$

Logo

$$\boxed{E = mc^2 \left(1 + \frac{z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0 \hbar c)^2 (n - |\kappa| + s)^2}\right)^{-1/2}}$$

A energia depende de $|\kappa|$, que por si só depende do momento angular orbital l e do spin, e $s = \sqrt{\kappa^2 - \mu^2}$

Notem que no limite não relativístico, usando a expansão

$$(1+x)^p = 1 + Px + \frac{P(P-1)}{2!} x^2 + \frac{P(P-1)(P-2)}{3!} x^3 + \ldots$$

obtemos

$$s \approx \kappa \left(1 - \frac{\mu^2}{2\kappa^2} + \frac{3\mu^4}{8\kappa^4}\right)$$

$$E \approx mc^2 \left[1 - \frac{\mu^2}{n^2}\left(1 - \frac{\mu^2}{n|\kappa|} + \frac{3\mu^4}{4n|\kappa|\kappa^2} + \frac{\mu^4}{4\kappa^2 n^2}\right)^{-1}\right]^{-1/2} \approx mc^2 \left[1 + \frac{\mu^2}{n^2}\left(1 + \frac{\mu^2}{n|\kappa|} - \frac{3\mu^4}{4n|\kappa|\kappa^2} + \frac{3\mu^4}{4\kappa^2 n^2}\right)\right]^{-1/2}$$

Expandindo novamente e eliminando os termos de μ^6

$$E \approx mc^2 \left[1 - \frac{\mu^2}{2n^2} + \mu^4\left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{2n^3|\kappa|}\right)\right]$$

$$E - mc^2 = \underbrace{-\frac{Z^2 e^4 m}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}}_{\text{Schroedinger}} + \underbrace{\frac{Z^4 e^8 m}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^4 c^2}\left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{2n^3|k|}\right)}_{\text{correção por teoria de perturbação}}$$

A normalização da função de onda implica em

$$\int_0^\infty \psi^\dagger \psi \, dr = 1 = \int_0^\infty \left(g_k(r)\, \chi_k^{m_j \dagger} \quad -i f_k(r)\, \chi_{-k}^{m_j} \right) \begin{pmatrix} g_k(r)\, \chi_k^{m_j} \\ i f_k(r)\, \chi_{-k}^{m_j} \end{pmatrix} dr$$

A escolha mais comum de normalização é

$$\int_0^\infty r^2 (f_k^2 + g_k^2)\, dr = 1$$

Para normalizar, lembremos das seguntes propriedades das funções radiais

- $\forall k$, f_k e g_k tem sinais opostos quando $r \to \infty$
- Para $k<0$, f_k e g_k tem sinais opostos quando $r \to 0$
- Para $k>0$, f_k e g_k tem o mesmo sinal quando $r \to 0$
- Se $k<0$, f_k tem o mesmo nº de nodos que g_k
- Se $k>0$, f_k tem 1 nodo a mais que g_k

Isso nos leva a

$$\alpha_0 = -\left(\frac{n\lambda}{4k_c\, \Gamma_{(2s+1)}}\right)^{1/2}$$