

Momento Angular Orbital

Até aqui \mathbf{J} foi definido como um gerador infinitesimal de rotação

$$D(\mathbf{n}, d\varphi) = 1 - i \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}}{\hbar} d\varphi$$

Como foi dito anteriormente, uma outra forma de introduzirmos momento angular é via analogia clássica

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$$

Façamos as conexões: Momento Angular Orbital como Gerador de Rotações
Primeiro note que as relações de comutação: $[L_i, L_j] = i\epsilon_{ijk}L_k$ poderiam ter sido deduzidas da definição de momento angular e relações de comutação entre \mathbf{x} e \mathbf{p} , $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$. Para ilustrar, considere:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = yp_x[p_z, z] + p_yx[z, p_z] = \\ &= -i\hbar yp_x + i\hbar p_yx = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \end{aligned}$$

Agora, considere a quantidade: $1 - i\left(\frac{\delta\phi}{\hbar}\right)L_z = 1 - i\left(\frac{\delta\phi}{\hbar}\right)(xp_y - yp_x)$

Faça-o atuar em $|x', y', z'\rangle$. O que esperar? Ket rodado de $d\phi$ ao redor de z . Vamos verificar isso com auxílio das componentes dos operadores \mathbf{x} e \mathbf{p} . Ou

seja, calculando: $\{1 - i\left(\frac{\delta\phi}{\hbar}\right)(xp_y - yp_x)\}|x', y', z'\rangle$

Momento Angular Orbital

$$\begin{aligned}
 \text{Isto é, } \{1 - i\left(\frac{\delta\phi}{\hbar}\right)L_z\}|x', y', z'\rangle &= \{1 - i\left(\frac{\delta\phi}{\hbar}\right)(xp_y - yp_x)\}|x', y', z'\rangle = \\
 &= \{1 - i\frac{p_y}{\hbar}(\delta\phi x') + i\frac{p_x}{\hbar}(\delta\phi y')\}|x', y', z'\rangle = \\
 &= \left(1 - i\frac{p_y}{\hbar}(\delta\phi x')\right)\left(1 - i\frac{p_x}{\hbar}(-\delta\phi y')\right)|x', y', z'\rangle + O(\delta\phi^2) = \\
 &= \left(1 - i\frac{p_y}{\hbar}(\delta\phi x')\right)|x' - \delta\phi y', y' + \delta\phi x', z'\rangle
 \end{aligned}$$

Rodar em $\delta\phi$ ao redor de z, é levar \mathbf{r}' para $\mathbf{r}' + \rho'\delta\phi\hat{\mathbf{e}}_\phi$, onde $\rho' = |\mathbf{r}'| \sin\theta$.

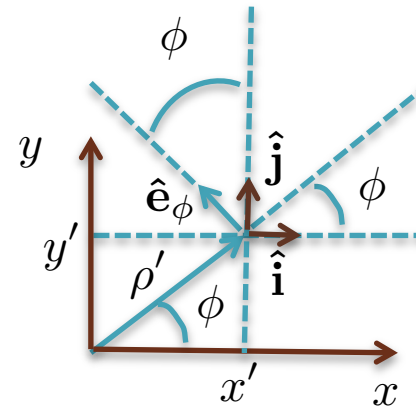
Como $\hat{\mathbf{e}}_\phi = -\sin\phi\hat{\mathbf{i}} + \cos\phi\hat{\mathbf{j}}$, temos

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}' &\rightarrow \mathbf{r}' + \rho'\delta\phi(-\sin\phi\hat{\mathbf{i}} + \cos\phi\hat{\mathbf{j}}) = \\
 &\rightarrow \mathbf{r}' + \delta\phi\left(\underbrace{-\rho'\sin\phi}_{y'}\hat{\mathbf{i}} + \underbrace{\rho'\cos\phi}_{x'}\hat{\mathbf{j}}\right) =
 \end{aligned}$$

$\rightarrow \mathbf{r}' - \delta\phi y'\hat{\mathbf{i}} + \delta\phi x'\hat{\mathbf{j}} = (x' - \delta\phi y', y' + \delta\phi x', z')$. O que nos faz concluir

que o operador $1 - i\left(\frac{\delta\phi}{\hbar}\right)L_z$ roda o ket $|\mathbf{r}'\rangle$ para $|\mathbf{r}' + \rho'\delta\phi\hat{\mathbf{e}}_\phi\rangle$.

Em seguida veremos seu efeito em $|\alpha\rangle$



Momento Angular Orbital

Para ver isso, escrevemos $\{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\}|\alpha\rangle$ na representação das coordenadas

$$\begin{aligned} \langle x', y', z' | \{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\} |\alpha\rangle &= \langle \alpha | \{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\}^\dagger | x', y', z' \rangle^* = \\ &= \langle \alpha | \{1 + i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\} | x', y', z' \rangle^* = \langle \alpha | \{1 - i(\frac{-\delta\phi}{\hbar})L_z\} | x', y', z' \rangle^* = \end{aligned}$$

Com o uso da fórmula do slide anterior, temos:

$$\begin{aligned} \langle x', y', z' | \{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\} |\alpha\rangle &= \langle \alpha | x' + \delta\phi y', y' - \delta\phi x', z' \rangle^* = \\ &= \langle x' + \delta\phi y', y' - \delta\phi x', z' | \alpha \rangle = \psi_\alpha(\mathbf{r}' - \rho' \delta\phi \hat{\mathbf{e}}_\phi), \text{ ou seja} \end{aligned}$$

$$\langle x', y', z' | \alpha \rangle = \psi_\alpha(\mathbf{r}') \xrightarrow{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z} \langle x', y', z' | \{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\} |\alpha\rangle = \psi_\alpha(\mathbf{r}' - \rho' \delta\phi \hat{\mathbf{e}}_\phi)$$

Rodar $|\alpha\rangle$ de $\delta\phi$, ao redor do eixo z , resulta em rodar a função de onda (representação das coordenadas), de $-\delta\phi$ ao redor de z . Em coordenadas esféricas, podemos escrever:

$$\langle r', \theta', \phi' | \{1 - i(\frac{\delta\phi}{\hbar})L_z\} |\alpha\rangle = \underbrace{\langle r', \theta', \phi' - \delta\phi | \alpha \rangle}_{\text{série de Taylor}} = \langle r', \theta', \phi' | \alpha \rangle - \frac{\partial}{\partial \phi'} \langle r', \theta', \phi' | \alpha \rangle \delta\phi$$

Que por comparação entre os dois lados, fornece:

$$\langle r', \theta', \phi' | L_z | \alpha \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi'} \langle r', \theta', \phi' | \alpha \rangle$$

Momento Angular Orbital

O próximo passo é rodar $|\alpha\rangle$ ao redor de x (e depois de y). Para isso, rode, ciclicamente em x', y' e z' , os resultados do slide anterior e obtenha:

$$\langle x', y', z' | \{1 - i(\frac{\delta\phi_x}{\hbar})L_x\} |\alpha\rangle = \langle x', y' + z'\delta\phi_x, z' - y'\delta\phi_x | \alpha\rangle$$

Depois de muita conta (o arquivo aula20b.pdf te ajuda) obtemos:

$$\langle x', y', z' | L_x | \alpha\rangle = -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cotg\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \langle x', y', z' | \alpha\rangle$$

$$\langle x', y', z' | L_y | \alpha\rangle = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cotg\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \langle x', y', z' | \alpha\rangle$$

A partir de $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$, obtemos

$$\langle x', y', z' | L_{\pm} | \alpha\rangle = -i\hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm i \frac{\partial}{\partial\theta} - \cotg\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \langle x', y', z' | \alpha\rangle$$

e finalmente $\langle x', y', z' | L^2 | \alpha\rangle$ pode ser obtido, usando que

$$L^2 = L_z^2 + \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+)$$

$$\langle x', y', z' | L^2 | \alpha\rangle = -\hbar^2 \underbrace{\left[\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right]} \langle x', y', z' | \alpha\rangle$$

Note que isso nada mais é do que a parte angular do ∇^2

A seguir, demonstraremos isso de uma outra forma.

Momento Angular Orbital

Para mostrar que:

$$\langle x', y', z' | \mathbf{L}^2 | \alpha \rangle = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \langle x', y', z' | \alpha \rangle$$

é a parte angular do ∇^2 , vamos primeiro demonstrar a seguinte relação:

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 + i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \text{ onde } \begin{cases} \mathbf{x}^2 = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \\ \mathbf{p}^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \end{cases}$$

Demonstração:

$$\mathbf{L}^2 = \sum_k L_k L_k = \sum_k \left(\sum_{ij} \epsilon_{ijk} x_i p_j \right) \left(\sum_{lm} \epsilon_{lmk} x_l p_m \right) = \sum_{ijlmk} \epsilon_{ijk} \epsilon_{lmk} x_i p_j x_l p_m$$

$$\text{mas, } \sum_k \epsilon_{ijk} \epsilon_{lmk} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl} \text{ e } \therefore \mathbf{L}^2 = \sum_{ijlm} (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) x_i p_j x_l p_m =$$

$$= \sum_{ijlm} \delta_{il} \delta_{jm} x_i \underbrace{(p_j x_l)}_{[x_l, p_j] = i\hbar \delta_{lj}} p_m - \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_j \underbrace{(x_l p_m)}_{[x_l, p_m] = i\hbar \delta_{lm}} = \sum_{ijlm} \delta_{il} \delta_{jm} x_i x_l p_j p_m +$$

$$- i\hbar \sum_{ijlm} \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{lj} x_i p_m - \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_j p_m x_l - i\hbar \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} \delta_{lm} x_i p_j =$$

$$= \sum_{ij} x_i x_i p_j p_j - i\hbar \sum_{ij} \delta_{ij} x_i p_j - \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_m p_j x_l - i\hbar \sum_{ij} \delta_{ji} x_i p_j$$

continua...



Momento Angular Orbital

Continuando:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= \sum_{ij} x_i x_i p_j p_j - i\hbar \sum_{ij} \delta_{ij} x_i p_j - \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_m p_j x_l - i\hbar \sum_{ij} \delta_{ji} x_i p_j = \\ &= \sum_i x_i^2 \sum_j p_j^2 - i\hbar \sum_i x_i p_i - \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_m (x_l p_j - i\hbar \delta_{lj}) - i\hbar \sum_i x_i p_i = \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} - \sum_{ij} x_i p_i x_j p_j + 3i\hbar \sum_i x_i p_i - i\hbar \sum_i x_i p_i = \\ &= \mathbf{x}^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 + i\hbar \mathbf{x} \cdot \mathbf{p}. \text{ Agora considere os termos de } \langle \mathbf{x}' | \mathbf{L}^2 | \alpha \rangle \text{ (com } |\mathbf{x}'| = r) \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{x}' | \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} | \alpha \rangle = \mathbf{x}' \cdot (-i\hbar \nabla') \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = \mathbf{r} \cdot -i\hbar \left(\hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} + O(\hat{\phi} \text{ e } \hat{\theta}) \right) \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | (\mathbf{x} \cdot \mathbf{p})^2 | \alpha \rangle &= -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} | \alpha \rangle = -\hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = \\ &= -\hbar^2 \left(r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \right) \therefore \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{x}' | \mathbf{L}^2 | \alpha \rangle = r^2 \langle \mathbf{x}' | \mathbf{p}^2 | \alpha \rangle + \hbar^2 \left(r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \right) + \hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \text{ e } \therefore$$

$$\frac{1}{2m} \langle \mathbf{x}' | \mathbf{p}^2 | \alpha \rangle = \frac{-\nabla'^2}{2m} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \right)}_{\text{parte radial}} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \underbrace{\langle \mathbf{x}' | \mathbf{L}^2 | \alpha \rangle}_{\text{parte angular}}$$

parte radial

parte angular

Harmônicas Esféricas

Suponha uma partícula sem spin, sujeita à um potencial esfericamente simétrico.

Na representação das coordenadas sua função de onda pode ser escrita por:

$\langle \mathbf{x}' | n, \ell, m \rangle = R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, onde $\mathbf{r}' = (r, \theta, \varphi)$ e n , representa todos os outros números quânticos fora ℓ e m . Se $V(\mathbf{x}') = V(r)$, H é função de r e \mathbf{L}^2 . Então

$$[H, \mathbf{L}^2] = [H, L_z] = 0 \text{ e } \therefore \langle \mathbf{x}' | n, \ell, m \rangle \text{ é autoket de } \begin{cases} \mathbf{L}^2 \text{ com autovalor } \ell(\ell + 1)\hbar^2 \\ L_z \text{ com autovalor } m\hbar \end{cases}$$

A dependência angular pode ser isolada $\langle \hat{\mathbf{n}} | \ell m \rangle = Y_\ell^m(\theta, \varphi) = Y_\ell^m(\hat{\mathbf{n}})$

$|\hat{\mathbf{n}}\rangle$ é um autoket da direção $\hat{\mathbf{n}}$. Primeiro, resolvemos a dependência em φ , pois

$$L_z |\ell, m\rangle = m\hbar |\ell, m\rangle \text{ e } \therefore \langle \hat{\mathbf{n}} | L_z | \ell, m \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \hat{\mathbf{n}} | \ell, m \rangle = m\hbar \langle \hat{\mathbf{n}} | \ell, m \rangle \therefore$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \varphi) \rightarrow \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = im Y_\ell^m(\theta, \varphi) \text{ e } \therefore$$

$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = F(\theta) e^{im\varphi}$. Da mesma forma, podemos escrever:

$$\mathbf{L}^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2 |\ell, m\rangle \rightarrow \langle \hat{\mathbf{n}} | \mathbf{L}^2 | \ell m \rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \langle \hat{\mathbf{n}} | \ell m \rangle$$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \ell(\ell + 1) \right] Y_\ell^m(\theta, \varphi) = 0$$

que é a equação diferencial parcial que $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ deve satisfazer.

Harmônicas Esféricas

A condição de ortogonalidade é dada por: $\langle \ell', m' | \ell, m \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m,m'}$.

Com o operador unidade $\int d\Omega_{\hat{n}} |\hat{n}\rangle \langle \hat{n}| = \mathbb{1} \rightarrow \int d\Omega_{\hat{n}} \langle \ell', m' | \hat{n} \rangle \langle \hat{n} | \ell, m \rangle = \mathbb{1}$

e de definições anteriores, pode ser reescrita por:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \underbrace{d\theta \sin \theta}_{\int_{-1}^1 d \cos \theta} Y_{\ell'}^{m'}{}^*(\theta, \varphi) Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m,m'}$$

Para obter $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ sem resolver a equação acima, lembre que:

$$L_+ |\ell, \ell\rangle = 0 \text{ e } \therefore \langle \hat{n} | L_+ | \ell, \ell \rangle = -i\hbar e^{i\varphi} \left[i \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \langle \hat{n} | \ell, \ell \rangle = 0$$

$$\left(i \frac{d}{d\theta} - i\ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) F(\theta) = 0 \quad \therefore \quad \frac{dF}{F} = \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta = \ell \frac{d \sin \theta}{\sin \theta}$$

$$\ln F = \ell \ln \sin \theta + cte \rightarrow F = c_\ell \sin^\ell \theta \text{ e } \therefore Y_\ell^\ell(\theta, \varphi) = c_\ell \sin^\ell \theta e^{i\ell\varphi}$$

A condição de normalização e uma escolha de fase nos leva à

$$c_\ell = \left[\frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} \right] \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(2\ell)!}{4\pi}}$$

Momento Angular Orbital

Para obter $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ a partir de $Y_\ell^\ell(\theta, \varphi)$, lembre que

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{n}} | \ell, m-1 \rangle &= \frac{\langle \hat{\mathbf{n}} | L_- | \ell, m \rangle}{\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)\hbar}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{(\ell+m)(\ell-m+1)}} e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \langle \hat{\mathbf{n}} | \ell, m \rangle \end{aligned}$$

E assim, podemos obter para $m \geq 0$:

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

e para $m < 0$ podemos usar $Y_\ell^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m (Y_\ell^m(\theta, \varphi))^*$. Para deduzir esta expressão é preciso comparar o $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ vindo do L_- aplicado ao Y_ℓ^ℓ com o $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ vindo do L_+ aplicado ao $Y_\ell^{-\ell}$.

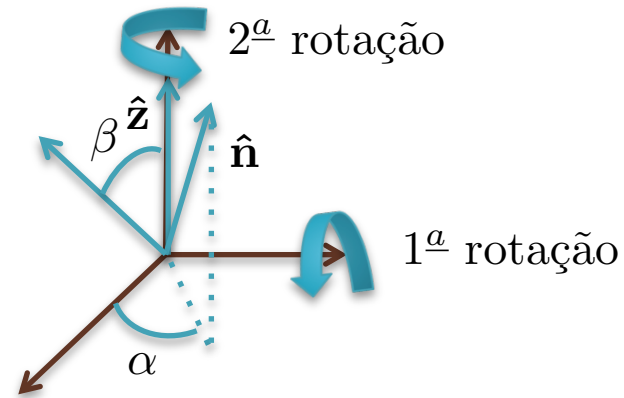
A dependência angular em θ de $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ é $\sin^{|m|}(\theta) \times$ polinômio em $\cos \theta$

de ordem $\ell - |m|$. Para $m = 0$, temos $Y_\ell^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_\ell(\cos \theta)$.

Harmônicas Esféricas como Matrizes de Rotação

Comece com $|\hat{\mathbf{n}}\rangle = D(R)|\hat{\mathbf{z}}\rangle$

Note $\begin{cases} \beta \rightarrow \theta \\ \alpha \rightarrow \varphi \end{cases}$



$$D(R) = D(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0) \text{ e assim } |\hat{\mathbf{n}}\rangle = \sum_{\ell' m'} D(R) |\ell' m'\rangle \langle \ell' m' | \hat{\mathbf{z}} \rangle$$

$$\langle \ell m | \hat{\mathbf{n}} \rangle = \sum_{m'} D_{m, m'}^{\ell} \langle \ell, m' | \hat{\mathbf{z}} \rangle \text{ com } \langle \ell m | D | \ell' m' \rangle = D_{m, m'}^{\ell} \delta_{\ell \ell'}$$

$$\langle \ell m | \hat{\mathbf{z}} \rangle = Y_{\ell}^{m*}(\theta = 0, \forall \varphi) \delta_{m0} \text{ (} Y_{\ell}^m \text{ se anula em } \theta = 0, \text{ salvo se } m = 0 \text{)}$$

$$= Y_{\ell}^0(\theta = 0, \varphi) \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} P_{\ell}(\cos \theta) \Big|_{\cos \theta = 1} \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \delta_{m0}$$

$$\therefore \langle \ell m | \hat{\mathbf{n}} \rangle = \sum_{m'} D_{m, m'}^{\ell} \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \delta_{m'0} \text{ o que implica em:}$$

$$Y_{\ell}^{m*}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} D_{m, 0}^{\ell}(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0)$$

$$\text{ou ainda } D_{m, 0}^{\ell}(\alpha = \varphi, \beta = \theta, \gamma = 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell + 1}} Y_{\ell}^{m*}(\theta, \varphi) \Big|_{\substack{\theta = \beta \\ \varphi = \alpha}}$$

Equação de Schrödinger para Potenciais Centrais

Onde a Hamiltoniana possui o formato: $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r)$, com $r^2 = \mathbf{x}^2$. Na

Mecânica Clássica, o momento angular é conservado. Na Mecânica Quântica,

$$\text{temos: } \begin{cases} [\mathbf{L}, \mathbf{p}^2] = [\mathbf{L}, \mathbf{x}^2] = 0 \\ \text{e } \therefore \\ [\mathbf{L}, H] = [\mathbf{L}^2, H] = 0 \end{cases} \quad \text{estas relações caracterizam o problema de} \\ \text{potencial central ou de força central.}$$

As comutações acima permitem que os autoestados de energia possam ser

$$\text{descritos por } |Elm\rangle, \text{ onde } \begin{cases} H|Elm\rangle = E|Elm\rangle \\ \mathbf{L}^2|Elm\rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2|Elm\rangle \\ L_z|Elm\rangle = m\hbar|Elm\rangle \end{cases}$$

Usando o que aprendemos sobre Harmônicas esféricas, e separando $\langle \mathbf{x}' | Elm \rangle = R_{E,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$ é relativamente direto obter a chamada

$$\text{equação radial: } \left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{E,\ell}(r) = ER_{E,\ell}(r).$$

Observe que indexar R com E, ℓ faz sentido, pois ℓ aparece explicitamente.

Na aula passada vimos por que a energia não depende de $m(\hbar)$, autovalor de L_z . Note que o m da equação é a massa da partícula.

Equação de Schrödinger para Potenciais Centrais

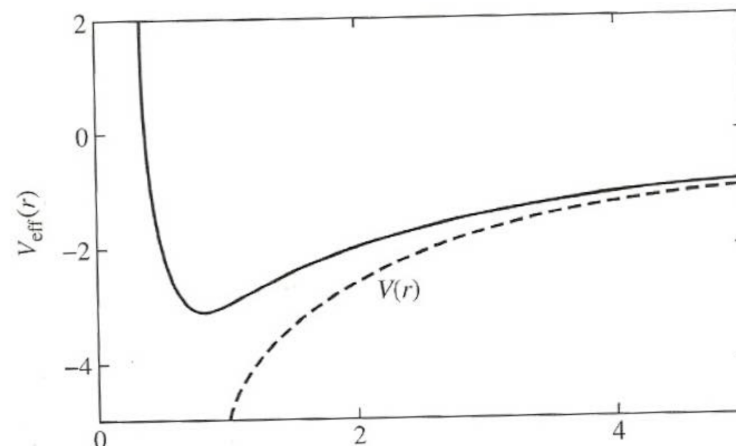
A substituição $R_{E\ell}(r) = \frac{u_{E\ell}(r)}{r}$ reduz a equação para:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{E\ell}}{dr^2} + \left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] u_{E\ell}(r) = E u_{E\ell}(r) \text{ com a condição de}$$

normalização: $1 = \int r^2 dr R_{E\ell}^*(r) R_{E\ell}(r) = \int dr u_{E\ell}^*(r) u_{E\ell}(r)$. Assim, $u_{E\ell}(r)$

pode ser interpretada como um função de onda em uma dimensão de uma partícula se movendo em um potencial efetivo: $V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}$.

Esta equação demonstra a existência de uma “barreira de momento angular”, se $\ell \neq 0$, como mostra a figura do livro texto.



Existe uma chance pequena de encontrar a partícula perto da origem, exceto para $l=0$. Isto tem consequências importantes em estudos sobre átomos.

Equação de Schrödinger para Potenciais Centrais

Considere que o potencial $V(r)$ não seja (muito) singular na origem, isto é

$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$. Assim sendo a equação para $u_{E\ell}$ fica:

$$\frac{d^2 u_{E\ell}}{dr^2} = \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} u_{E\ell} \quad (\text{para } r \rightarrow 0, \text{ desprezamos } V(r)u_{E\ell} \text{ e } Eu_{E\ell}),$$

cuja solução geral é dada por $u(r) = Ar^{\ell+1} + Br^{-\ell}$. É plausível fazer $B = 0$ porque $r^{-\ell}$ causa forte singularidade em $r = 0$, especialmente para ℓ 's grandes.

Um outro argumento é notar que o fluxo de probabilidade na direção radial é

$$j_r = \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* \frac{\partial}{\partial r} \psi) \propto \frac{\hbar}{m} R_{E\ell}(r) \frac{d}{dr} R_{E\ell}(r)$$

e analisar duas situações para

$$r \rightarrow 0 \begin{cases} R_{E\ell} \rightarrow r^\ell \Rightarrow j_r \approx \ell r^{2\ell-1} \therefore 4\pi r^2 j_r \approx r^{2\ell+1} \rightarrow \text{bem comportado} \\ R_{E\ell} \rightarrow r^{-(\ell+1)} \Rightarrow j_r \approx (\ell + 1) r^{-2\ell-3} \therefore 4\pi r^2 j_r \approx (\ell + 1) r^{-2\ell-1} \rightarrow \infty \end{cases}$$

Desta forma, só nos resta adotar $R_{E\ell} \rightarrow r^\ell$ para $r \rightarrow 0$.

Somente elétrons com $\ell = 0$ visitam o núcleo de um átomo

Equação de Schrödinger para Potenciais Centrais

Para estados ligados, considerando que $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$, a equação para $u_{E\ell}$ fica:

$\frac{d^2 u_{E\ell}}{dr^2} = \kappa^2 u_{E\ell}(r)$ com $\kappa^2 \equiv -2mE/\hbar^2$ ($E < 0$) quando $r \rightarrow \infty$. A solução desta equação é simplesmente $u_E \approx e^{-\kappa r}$.

Com isso em mente, uma nova substituição permite escrever uma equação de acordo com o comportamento esperado de $u_{E\ell}(r)$ para $r \rightarrow 0$ e $r \rightarrow \infty$.

Faça $\begin{cases} \kappa^2 \equiv -2mE/\hbar^2 \\ \rho \equiv \kappa r \\ u_{E\ell}(r) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} \omega(\rho) \end{cases}$ e obtenha a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d^2 \omega}{d\rho^2} + 2\left(\frac{\ell+1}{\rho} - 1\right) \frac{d\omega}{d\rho} + \left[\frac{V}{E} - \frac{2(\ell+1)}{\rho}\right] \omega = 0. \text{ O livro texto resolve}$$

diversos casos $\begin{cases} \text{Partícula livre e Poço de potencial, esférico e infinito} \\ \text{Oscilador Harmônico isotrópico } (\frac{1}{2}m\omega^2 r^2) \\ \text{Potencial de Coulomb } (1/r) \end{cases}$

Não deixe de analisá-los.