

## 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

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

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

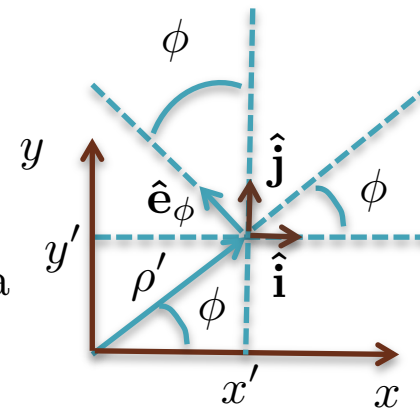
$$\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}' + \rho'\delta\phi(-\sin\phi\hat{\mathbf{i}} + \cos\phi\hat{\mathbf{j}}), \text{ ou seja}$$

$$\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}' + \delta\phi(\underbrace{-\rho'\sin\phi}_{y'}\hat{\mathbf{i}} + \underbrace{\rho'\cos\phi}_{x'}\hat{\mathbf{j}}), \text{ ou seja}$$

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

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:

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

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

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  $\mathbf{x}$  (e depois de  $\mathbf{y}$ ). Para isso, rode, ciclicamente em  $x', y'$  e  $z'$ , os resultados do slide anterior e obtenha:

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

Depois de muita conta (o link “Leitura extra” do site te ajuda) obtemos:

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

Alguém voluntário?

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

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  $\nabla^2$

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  $\nabla^2$ , 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:

$$\mathbf{L}^2 = \sum_k L_k L_k = \sum_k \left( \sum_{ij} \epsilon_{ijk} x_i p_j \right) \left( \sum_{\ell m} \epsilon_{\ell mk} x_\ell p_m \right) = \sum_{ij\ell m k} \epsilon_{ijk} \epsilon_{\ell mk} x_i p_j x_\ell p_m$$

$$\text{mas, } \sum_k \epsilon_{ijk} \epsilon_{\ell mk} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl} \text{ e } \therefore \mathbf{L}^2 = \sum_{ij\ell m} (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) x_i p_j x_\ell p_m =$$

$$= \sum_{ij\ell m} \delta_{il} \delta_{jm} x_i \underbrace{(p_j x_\ell)}_{[x_\ell, p_j] = i\hbar \delta_{\ell j}} p_m - \sum_{ij\ell m} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_j \underbrace{(x_\ell p_m)}_{[x_\ell, p_m] = i\hbar \delta_{\ell m}} = \sum_{ij\ell m} \delta_{il} \delta_{jm} x_i x_\ell p_j p_m +$$

$$- i\hbar \sum_{ij\ell m} \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{\ell j} x_i p_m - \sum_{ij\ell m} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_j p_m x_\ell - i\hbar \sum_{ij\ell m} \delta_{im} \delta_{jl} \delta_{\ell m} x_i p_j =$$

$$= \sum_{ij} x_i x_i p_j p_j - i\hbar \sum_{ij} \delta_{ij} x_i p_j - \sum_{ij\ell m} \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_m p_j x_\ell - i\hbar \sum_{ij} \delta_{ji} x_i p_j$$

# Momento Angular Orbital

Continuando:

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

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

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

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

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

parte radial

parte angular

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  $\ell$  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  $\varphi$ , 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:

Ver slide 4

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

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

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

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

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

Alguém voluntário?



## Momento Angular Orbital

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

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

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

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

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  $Y_\ell^\ell$  com o  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  vindo do  $L_+$  aplicado ao  $Y_\ell^{-\ell}$ .

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

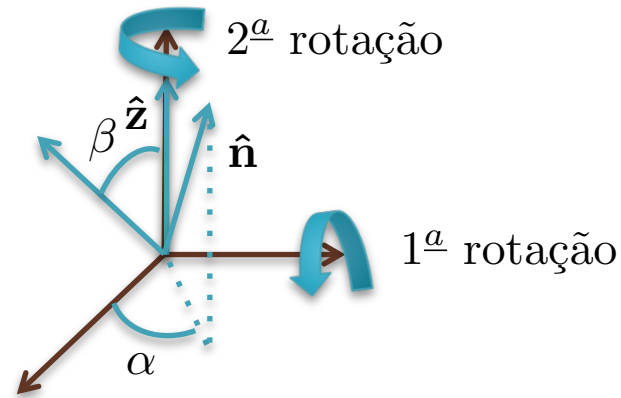
de ordem  $\ell - |m|$ . Para  $m = 0$ , temos  $Y_\ell^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_\ell(\cos \theta)$ .

Alguns voluntários?

# Harmônicas Esféricas como Matrizes de Rotação

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

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



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

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

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

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

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

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

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

## 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,

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

As comutações acima permitem que os autoestados de energia possam ser

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

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

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

Observe que indexar  $R$  com  $E, \ell$  faz sentido, pois  $\ell$  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

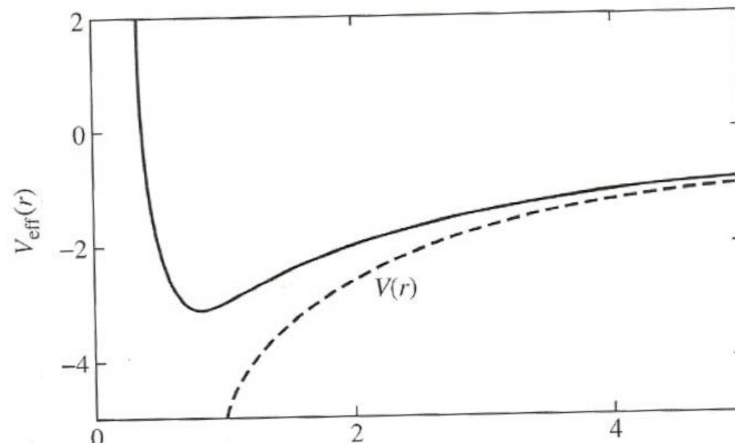
A substituição  $R_{E\ell}(r) = \frac{u_{E\ell}(r)}{r}$  reduz a equação para:

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

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 para  $\ell \neq 0$ . Isto não é verdade para  $\ell=0$  e 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  $\ell$ '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

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

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

Voluntários?

*Não deixe de analisá-los.*

Slide 4

Com o uso da fórmula do slide 3,

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

rodando ciclicamente,  $z' \rightarrow x'$ ;  $x' \rightarrow y'$ ;  $y' \rightarrow z'$ , temos:

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

onde usamos que o  $\phi = \phi_z$  (troca por  $\phi_x$ );  $z'$  (troca por  $x'$ ) não mudou; o  $x'(y')$  foi acrescido de  $y'\delta\phi_z$  (troca por  $z'\delta\phi_x$ ); e  $y'(z')$  foi decrescido de  $x'\delta\phi_z$  (troca por  $y'\delta\phi_x$ ). Se usarmos que

$$\langle x', y', z' | = \langle x' | \otimes \langle y' | \otimes \langle z' | = \langle y' | \otimes \langle z' | \otimes \langle x' | = \langle y', z', x' |, \text{ temos:}$$

$$\langle x', y', z' | \{1 - i(\frac{\delta\phi_x}{\hbar})L_x\} | \alpha \rangle = \langle x', y' + z'\delta\phi_x, z' - y'\delta\phi_x | \alpha \rangle \Rightarrow \text{slide 4.}$$