MECÂNICA QUÂNTICA I

LEFT – 3º ANO, 1º Sem (P1). (2021/2022)

SUMÁRIO:

MQ a 3-D (Griff. 4.1-4.2, Gas. 8)

- Alguns sistemas simples a 3-D em coordenadas cartesianas: partícula livre, partícula numa caixa, oscilador harmónico. Degenerescências.
- Potenciais centrais: Eq. radial e angular, partícula dentro de uma esfera.

DF
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TÉCNICO LISBOA

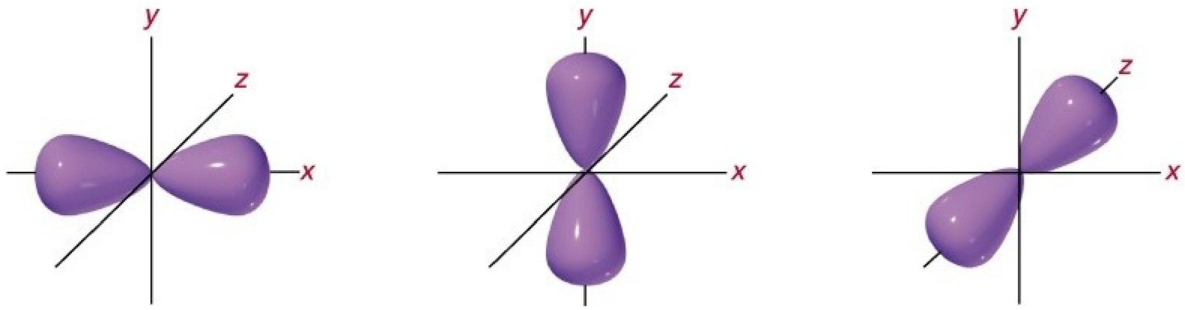
Filipe Rafael Joaquim

Centro de Física Teórica de Partículas (CFTP) – DF -IST

filipe.joaquim@tecnico.ulisboa.pt , Ext: 3704 , Gab. 4-8.3

Até agora estudámos sistemas simples a 1-D

Mas a vida é a 3-D…



Vão finalmente perceber de onde isto vem!

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Coordenadas cartesianas

- **E.S. em coordenadas cartesianas:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi(x,y,z,t)+\hat{V}(x,y,z,t)\Psi(x,y,z)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla}^2=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$$

- **Para potenciais independentes do tempo $V(x,y,z)$** a solução é separável

$$\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)e^{-iEt/\hbar} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(x,y,z)+\hat{V}(x,y,z)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

Para potenciais gerais, esta equação diferencial não se resolve facilmente. Existe no entanto uma classe de potenciais para os quais a solução é simples.

$$V(x,y,z)=V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)$$

- **Neste caso, a E.S. pode escrever-se como:**

$$\left[\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

$$\hat{H}_x=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_x(x)$$

$$\hat{H}_y=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_y(y)$$

$$\hat{H}_z=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+V_z(z)$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Coordenadas cartesianas

$$\left[\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \xrightarrow[\text{separável}]{\text{Solução}} \psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

Dividindo a E.S. por $X(x)Y(y)Z(z)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + V_x(x)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + V_y(y)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + V_z(z)\right] = E$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_x(x)\right]X(x) = E_x X(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + V_y(y)\right]Y(y) = E_y Y(y)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + V_z(z)\right]Z(z) = E_z Z(z)$$

Na prática este método consiste em dividir o problema a 3-D em três problemas a 1-D independentes. A energia total é neste caso:

$$E_x + E_y + E_z = E$$

Isto quer dizer que podemos resolver as equações separadamente e definir a função de onda como sendo o produto das soluções individuais.

Apesar de estes casos serem triviais, vão surgir alguns aspetos interessantes a 3-D que que não se verificam a 1-D.

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – A partícula livre

- **Para a partícula livre temos:** $V_x = 0,\ V_y = 0,\ V_z = 0$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E_x X(x)\ ,\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = E_y Y(y)\ ,\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = E_z Z(z)}$$

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -k_x^2 X(x)\ ,\ \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = -k_y^2 Y(y)\ ,\ \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -k_z^2 Z(z) \longrightarrow k_{x,y,z}^2 = 2mE_{x,y,z}/\hbar^2$$

- **Soluções:** $X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik_x x}\ ,\ Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik_y y}\ ,\ Z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik_z z}$

Função de onda espacial: $\psi_{\vec{k}}(x,y,z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\vec{k}.\vec{r}}$

$$\boxed{\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\vec{k}.\vec{r}}e^{-i(E_x+E_y+E_z)t/\hbar} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)}\ ,\ \omega = E/\hbar}$$

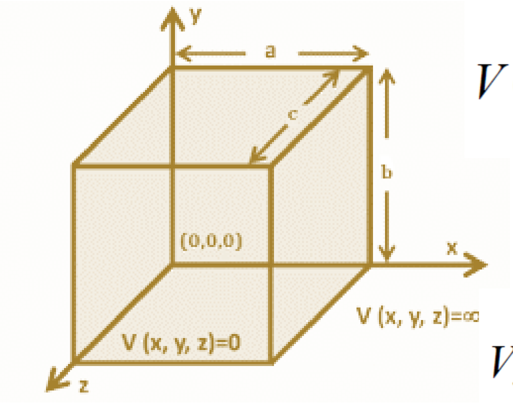
A energia depende apenas de $|\vec{k}|$. Logo, as soluções são infinitamente degeneradas.

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – A partícula na caixa

$$\int \Psi^*_{\vec{k}'}(\vec{r},t)\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t)\,d^3r = \int \psi^*_{\vec{k}'}(\vec{r})\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\,d^3r = (2\pi)^{-3}\int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}d^3r = \delta(\vec{k}-\vec{k}')$$

$$\longrightarrow \langle\Psi_{\vec{k}'}(t)|\Psi_{\vec{k}}(t)\rangle = \langle\psi_{\vec{k}'}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \delta(\vec{k}-\vec{k}')$$

PARTÍCULA NUMA CAIXA



$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a,\ 0 < y < b,\ 0 < z < c, \\ \infty, & \text{elsewhere}, \end{cases}$$

$$V(x,y,z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$$

$$V_x(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{elsewhere}; \end{cases}$$

SIMILAR PARA OUTRAS DIREÇÕES

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -k_x^2 X(x)\ ,\quad \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = -k_y^2 Y(y)\ ,\quad \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -k_z^2 Z(z)$$

A função de onda tem que se anular nas paredes da caixa

$$X(0) = X(a) = 0\ ,\ Y(0) = Y(b) = 0\ ,\ Z(0) = Z(c) = 0$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – A partícula na caixa

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \ , \ Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \ , \ Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right)$$

$$\boxed{\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \ , n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \ldots}$$

ENERGIA $\longrightarrow$ $E_{n_x n_y n_z} = \dfrac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\dfrac{n_x^2}{a^2} + \dfrac{n_y^2}{b^2} + \dfrac{n_z^2}{c^2} \right)$

$$\boxed{\Psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z,t) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) e^{-iE_{n_x n_y n_z} t/\hbar}}$$

Notação de Dirac: os estados próprios podem representar-se por

$$\boxed{|n_x, n_y, n_z\rangle \longrightarrow \psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \langle \vec{r} \,|\, n_x, n_y, n_z \rangle \ , \ \hat{H} |n_x, n_y, n_z\rangle = E_{n_x n_y n_z} |n_x, n_y, n_z\rangle}$$

Vamos agora considerar a caixa cúbica: $a = b = c = L$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – A partícula na caixa cúbica

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L}z\right) \quad , n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z,t) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L}z\right) e^{-iE_{n_x n_y n_z} t/\hbar}$$

ENERGIA ⟶ $$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)E_1 \ , \ E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

E_1 é a energia do estado fundamental do poço de potencial a 1-D

Estado fundamental da caixa cúbica:

$$\psi_{111}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}z\right) \quad , \ E_{111} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 3E_1$$

1º Estado excitado da caixa cúbica:

$$\psi_{211}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}z\right)$$

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 6E_1$$

$$\psi_{121}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}z\right)$$

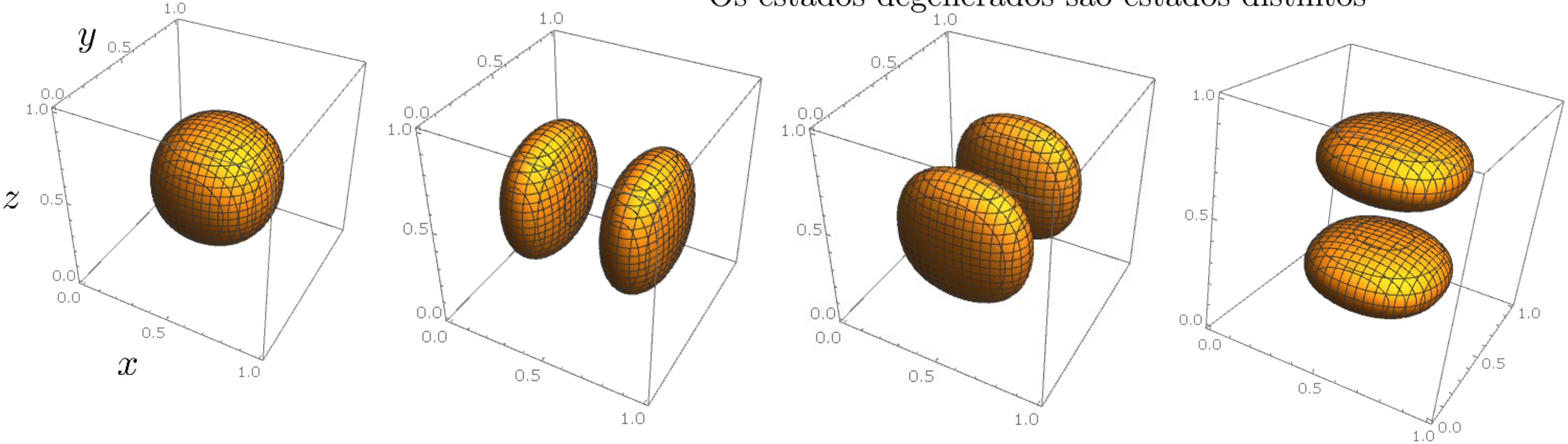
$$\psi_{112}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L}z\right)$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – A partícula na caixa cúbica

Uma partícula numa caixa cúbica tem degenerescências:

$E_{n_x n_y n_z}/E_1$	$(n_x,\ n_y,\ n_z)$	g_n
3	(111)	1
6	(211), (121), (112)	3
9	(221), (212), (122)	3
11	(311), (131), (113)	3
12	(222)	1
14	(321), (312), (231), (213), (132), (123)	6

Os estados degenerados são estados distintos



$|\psi_{111}|^2 = 0.3$ $|\psi_{211}|^2 = 0.3$ $|\psi_{121}|^2 = 0.3$ $|\psi_{112}|^2 = 0.3$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Oscilador harmónico

Potencial (oscilações com diferentes frequências em cada direção):

$$\hat{V}(\hat{x},\hat{y},\hat{z}) = \frac{1}{2}m\omega_x^2\hat{X}^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2\hat{Y}^2 + \frac{1}{2}m\omega_z^2\hat{Z}^2$$

$$\left.\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 X(x) &= E_x X(x) \\
-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2 Y(y) &= E_y Y(y) \\
-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{2}m\omega_z^2 z^2 Z(z) &= E_z Z(z)
\end{aligned}\right\}$$

A função de onda espacial será:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = X_{n_x}(x)Y_{n_y}(y)Z_{n_z}(z)$$

onde $X(x)$, $Y(y)$ e $Z(z)$ são soluções do OH a 1-D.

O potencial não tem nenhuma simetria, logo não há degenerescências. Este oscilador harmónico é **anisotrópico**

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z,}$$

De novo podemos representar estes estados como:

$$|n_x, n_y, n_z\rangle \longrightarrow \psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \langle \vec{r}\,|\,n_x, n_y, n_z\rangle \;,\; \hat{H}|n_x, n_y, n_z\rangle = E_{n_x n_y n_z}|n_x, n_y, n_z\rangle$$

Oscilador harmónico isotrópico: $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Oscilador harmónico

Tendo em conta o que aprendemos sobre o OH a 1-D, temos as funções de onda:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{3/4} \frac{H_{n_x}(x')H_{n_y}(y')H_{n_z}(z')}{\sqrt{2^{n_x+n_y+n_z} n_x! n_y! n_z!}} e^{-(x'^2+y'^2+z'^2)/2}$$

$$x' = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\,,\; y' = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}y\,,\; z' = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}z$$

Energias dos estados $|n_x, n_y, n_z\rangle$: $\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega.}$

DEGENERESCÊNCIAS: $E_{000} = \frac{3\hbar\omega}{2}\,,\; \underbrace{E_{100} = E_{010} = E_{001}}_{g_n = 3} = \frac{5\hbar\omega}{2}$

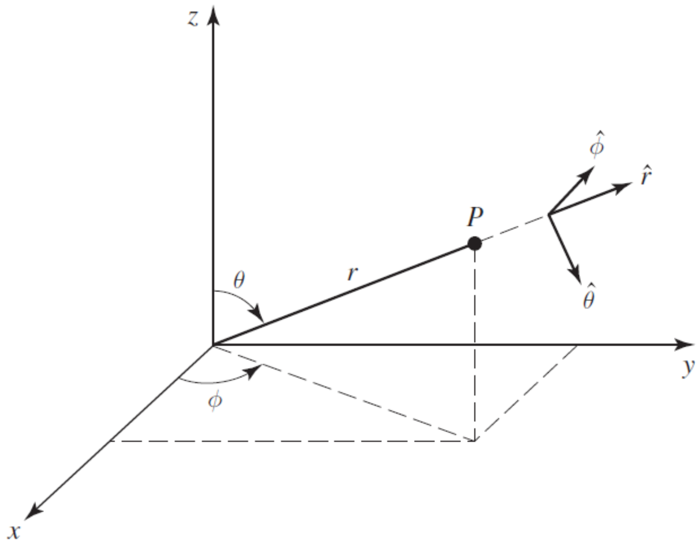
n	$2E_n/(\hbar\omega)$	$(n_x n_y n_z)$	g_n
0	3	(000)	1
1	5	(100), (010), (001)	3
2	7	(200), (020), (002)	6
		(110), (101), (011)	
3	9	(300), (030), (003)	10
		(210), (201), (021)	
		(120), (102), (012)	
$n = n_x + n_y + n_z$		(111)	

Número de estados degenerados para um determinado $n = n_x + n_y + n_z$

$$\boxed{g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2),}$$

Muitos dos potenciais que nos vão interessar têm simetria esférica. Convém, portanto, resolver a E.S. em **coordenadas esféricas.**

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Coordenadas esféricas



Coordenadas esféricas:

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,\quad y = r\sin\theta\sin\varphi,\quad z = r\cos\theta$$

Direções cartesianas:

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

$$\begin{aligned}dx &= \sin\theta\cos\varphi\, dr + r\cos\theta\cos\varphi\, d\theta - r\sin\theta\sin\varphi\, d\varphi,\\ dy &= \sin\theta\sin\varphi\, dr + r\cos\theta\sin\varphi\, d\theta + r\sin\theta\cos\varphi\, d\varphi,\\ dz &= \cos\theta\, dr - r\sin\theta\, d\theta.\end{aligned}$$

$$\longrightarrow$$

$$\begin{aligned}dr &= \sin\theta\cos\varphi\, dx + \sin\theta\sin\varphi\, dy + \cos\theta\, dz,\\ d\theta &= \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\, dx + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\, dy - \frac{1}{r}\sin\theta\, dz\\ d\varphi &= -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}dx + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}dy.\end{aligned}$$

GRADIENTE: $$\vec{\nabla} = \hat{x}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{y}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{z}\frac{\partial}{\partial z} = \hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{\varphi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

LAPLACIANO: $$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Potenciais centrais $V(r)$

Vamos considerar potenciais centrais, i.e. $V(\vec{r}) = V(r)$

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO: Função de onda $\psi(r,\theta,\phi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\overbrace{\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)\right]}^{\nabla^2\psi(r,\theta,\phi)}+V(r)\psi = E\psi$$

Vamos procurar soluções separáveis: $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$

Substituindo na E.S.:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]+VRY = ERY$$

Dividimos por YR e multiplicamos por $-2mr^2/\hbar^2$

$$\underbrace{\left\{\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]\right\}}_{\text{Só depende de } r}+\underbrace{\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}}_{\text{Só depende de } \theta \text{ e } \phi}=0$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Potenciais centrais $V(r)$

EQUAÇÃO RADIAL: $$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r)-E\right]=\ell\left(\ell+1\right);$$

EQUAÇÃO ANGULAR: $$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}=-\ell\left(\ell+1\right).$$

Por conveniência (vamos depois ver porquê) escrevemos a constante como sendo $\ell(\ell+1)$

VAMOS COMEÇAR PELA EQUAÇÃO ANGULAR:

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=-\ell\left(\ell+1\right)\sin^2\theta\, Y$$

Escrevemos $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$, substituímos na equação acima e dividimos por $\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$

$$\longrightarrow \underbrace{\left\{\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right]+\ell\left(\ell+1\right)\sin^2\theta\right\}}_{\text{Só depende de }\theta}+\underbrace{\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}}_{\text{Só depende de }\phi}=0$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Potenciais centrais $V(r)$

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right]+\ell(\ell+1)\sin^2\theta=m^2 \quad , \quad \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2$$

ATENÇÃO: m não é a massa, é apenas a constante de separação que "convenientemente" chamamos m. Até agora ℓ e m podem ser números complexos quaisquer.

Eq. em ϕ: $\dfrac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2\Phi \Rightarrow \Phi(\phi)=e^{im\phi} \xrightarrow[\text{single valued}]{\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi)} m=0,\pm1,\pm2,\ldots.$

Eq. em θ: $\sin\theta\dfrac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\dfrac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[\ell(\ell+1)\sin^2\theta-m^2\right]\Theta=0$

SOLUÇÃO: $\Theta(\theta)=A\,P_\ell^m(\cos\theta)\,,\ P_\ell^m(x)\equiv(-1)^m\left(1-x^2\right)^{m/2}\left(\dfrac{d}{dx}\right)^m P_\ell(x)$ Função de Legendre

Polinómios de Legendre

$$P_\ell(x)\equiv\frac{1}{2^\ell\,\ell!}\left(\frac{d}{dx}\right)^\ell\left(x^2-1\right)^\ell$$

Fórmula de Rodrigues

$P_0=1$

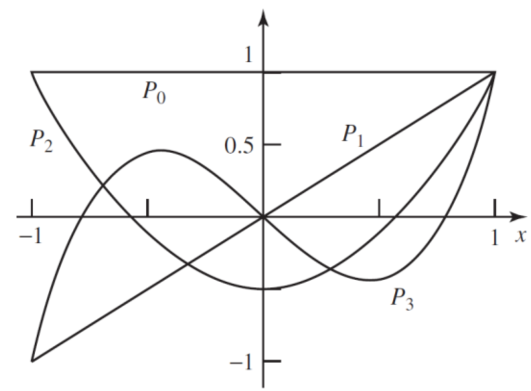
$P_1=x$

$P_2=\frac{1}{2}(3x^2-1)$

$P_3=\frac{1}{2}(5x^3-3x)$

$P_4=\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3)$

$P_5=\frac{1}{8}(63x^5-70x^3+15x)$



Para que a fórmula de Rodrigues faça sentido: $\ell = 0,\ 1,\ 2, \ldots$

$$P_\ell^m(x) \equiv (-1)^m \left(1 - x^2\right)^{m/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_\ell(x) \xrightarrow{m > \ell} P_\ell^m = 0$$

Temos então: $\ell = 0,\ 1,\ 2, \ldots \quad m = -\ell,\ -\ell + 1,\ \ldots,\ -1,\ 0,\ 1, \ldots,\ \ell - 1,\ \ell$

Para $m < 0$: $P_\ell^{-m}(x) = (-1)^m \dfrac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_\ell^m(x)$

SOLUÇÃO: $\Theta(\theta) = A P_\ell^m(\cos\theta)\,,$

$P_0^0 = 1$	$P_2^0 = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
$P_1^1 = -\sin\theta$	$P_3^3 = -15\sin\theta(1 - \cos^2\theta)$
$P_1^0 = \cos\theta$	$P_3^2 = 15\sin^2\theta\cos\theta$
$P_2^2 = 3\sin^2\theta$	$P_3^1 = -\frac{3}{2}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)$
$P_2^1 = -3\sin\theta\cos\theta$	$P_3^0 = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$

Normalização:

$$d^3\mathbf{r} = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi = r^2\, dr\, d\Omega,\ \ d\Omega \equiv \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

A parte angular é descrita por:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\, \Phi(\phi)$$

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi = \int |R|^2 r^2\, dr \int |Y|^2\, d\Omega = 1$$

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2\, dr = 1 \quad \text{and} \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y|^2 \sin\theta\, d\theta\, d\phi = 1$$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Potenciais centrais $V(r)$

Para potenciais centrais a parte angular da solução da E.S. é dada pelos HARMÓNICOS ESFÉRICOS:

$$Y_\ell^m(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\, e^{im\phi}\, P_\ell^m(\cos\theta)\,, \quad Y_\ell^{-m} = (-1)^m \left(Y_\ell^m\right)^*$$

$$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1} = \mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm1} = \mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$$

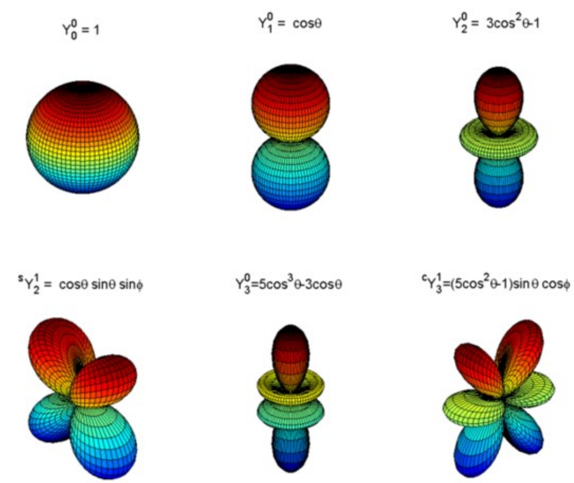
$$Y_2^{\pm2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_3^{\pm1} = \mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^{\pm3} = \mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$$



Ortonormalidade: $$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[Y_\ell^m(\theta,\phi)\right]^* \left[Y_{\ell'}^{m'}(\theta,\phi)\right] \sin\theta\, d\theta\, d\phi = \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}$$

Estas propriedades estão no Formulário e na Tabela de Clebsch-Gordan

Recapitulando...

Para potenciais centrais:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$$

$$\boxed{Y_\ell^m(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\,e^{im\phi}\,P_\ell^m(\cos\theta)\,,\quad Y_\ell^{-m} = (-1)^m\left(Y_\ell^m\right)^*}$$

$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
$Y_1^{\pm 1} = \mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 1} = \mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\phi}$
$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_2^{\pm 1} = \mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 3} = \mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Potenciais centrais $V(r)$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r)-E\right]R=\ell\left(\ell+1\right)R \longrightarrow$$

A solução da eq. radial vai depender da forma do potencial

Mudança de variável: $u(r)\equiv r\,R(r)$

Redefinição das derivadas:

$$R = u/r,\; dR/dr = \left[r\left(du/dr\right)-u\right]/r^2,\; \left(d/dr\right)\left[r^2\left(dR/dr\right)\right] = rd^2u/dr^2$$

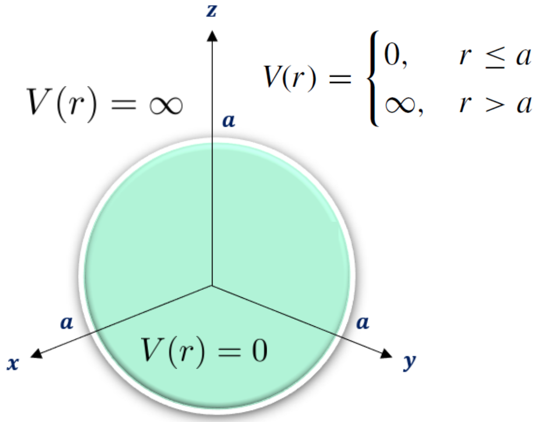
Equação radial: $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2u(r)}{dr^2}+\left[\dfrac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]u(r)=Eu(r)$

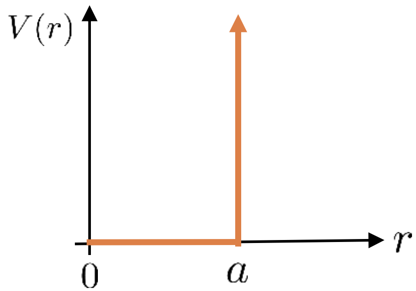
$$V_{\text{eff}}(r)=\underbrace{\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}+V(r) \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+V_{\text{eff}}(r)u(r)=Eu(r)$$

A E.S. na direção radial é equivalente à E.S. a 1-D com um potencial efectivo $V_{\text{eff}}(r)$

TERMO CENTRíFUGO (barreira centrífuga):
Tende a repelir a partícula na direção de se afastar da origem.

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Poço infinito esférico





Eq. radial: $\dfrac{d^2u}{dr^2} = \left[\dfrac{\ell(\ell+1)}{r^2} - k^2\right]u\ ,\ k \equiv \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

A solução é expressa como combinação linear das funções de Bessel j_ℓ e de Neumann n_ℓ de ordem ℓ

$$u(r) = Arj_\ell(kr) + Brn_\ell(kr)$$

Definição das funções:

$$j_\ell(x) \equiv (-x)^\ell \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^\ell \frac{\sin x}{x}; \quad n_\ell(x) \equiv -(-x)^\ell \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^\ell \frac{\cos x}{x}$$

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}; \quad n_0(x) = -\frac{\cos x}{x};$$

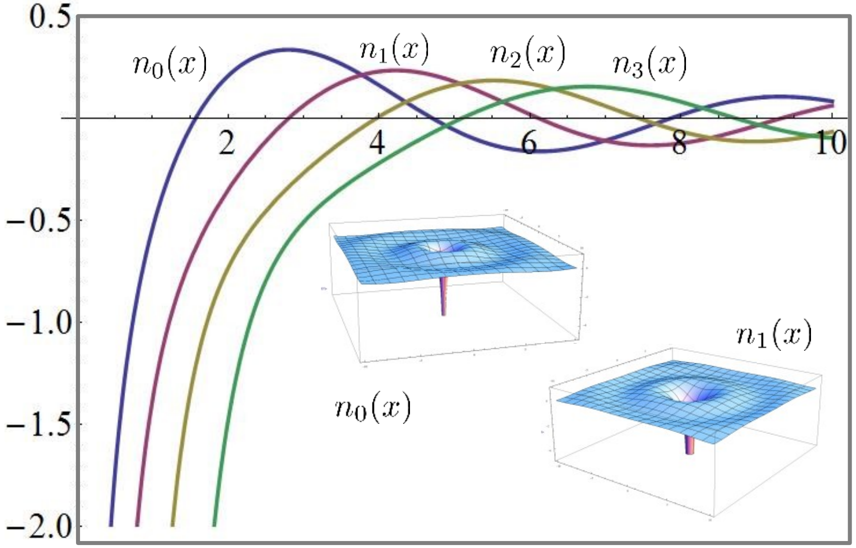
$$j_1(x) = (-x)\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\left(\frac{\sin x}{x}\right) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x};$$

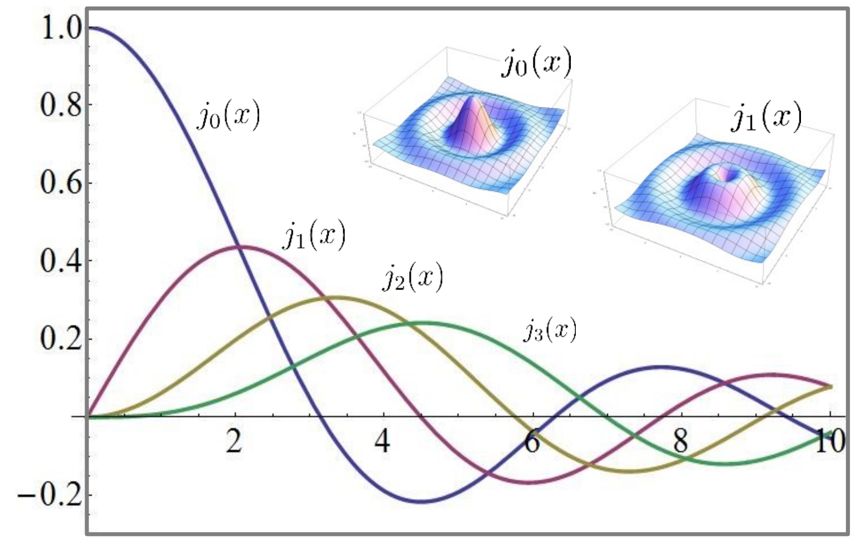
$$j_2(x) = (-x)^2\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^2\frac{\sin x}{x} = x^2\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)\frac{x\cos x - \sin x}{x^3}$$

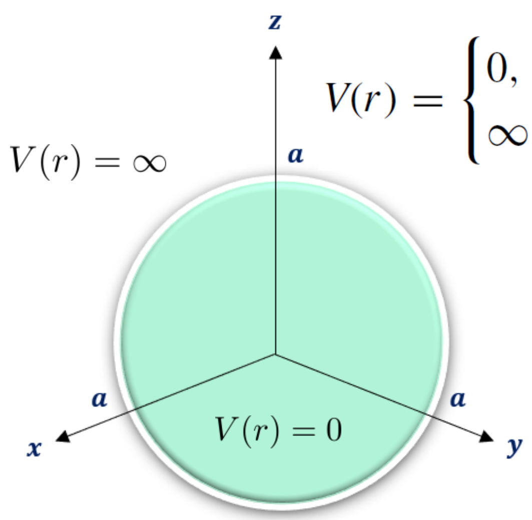
$$= \frac{3\sin x - 3x\cos x - x^2\sin x}{x^3};$$

Podem todas estas funções fazer parte da solução?

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Poço infinito esférico







$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a \\ \infty, & r > a \end{cases}$$

Solução: $u(r) = A r j_\ell(kr) + B r \cancel{n_\ell}(kr)$

As funções de Neumann divergem na origem, logo $B = 0$.

A função de onda tem que se anular para $r = a$ (o potencial é infinito fora)

$$j_\ell(ka) = 0$$

As funções de Bessel são oscilatórias e têm vários zeros. Os zeros são calculados numericamente.

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Poço infinito esférico

$\beta_{N\ell}$ - N-ésimo zero da função de Bessel esférica de ordem ℓ

$$\boxed{j_\ell(ka) = 0 \longrightarrow k = \frac{1}{a}\beta_{N\ell} \longrightarrow E_{N\ell} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\beta_{N\ell}^2}$$

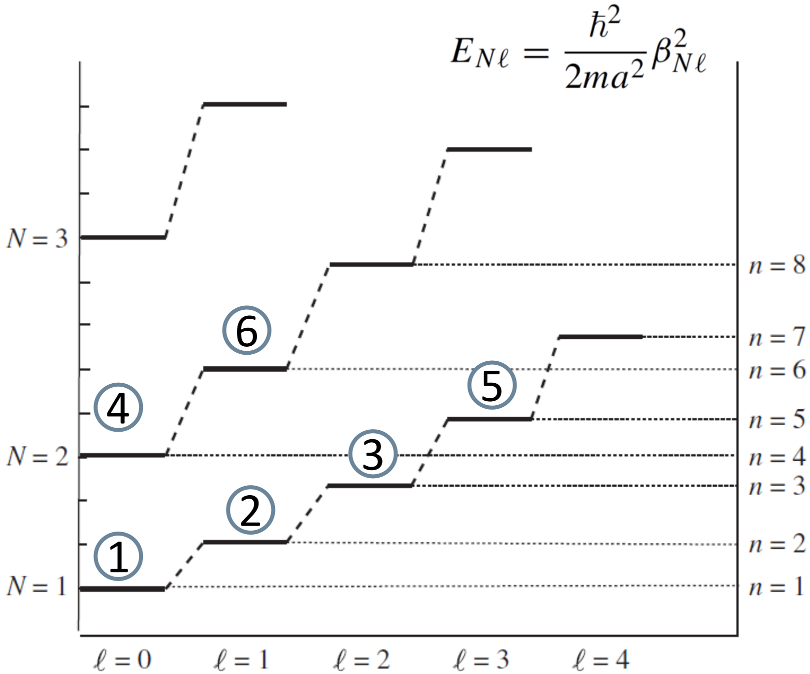
N	$j_0(x)$	$j_1(x)$	$j_2(x)$	$j_3(x)$	$j_4(x)$	$j_5(x)$
1	2.4048	3.8317	5.1356	6.3802	7.5883	8.7715
2	5.5201	7.0156	8.4172	9.7610	11.0647	12.3386
3	8.6537	10.1735	11.6198	13.0152	14.3725	15.7002
4	11.7915	13.3237	14.7960	16.2235	17.6160	18.9801
5	14.9309	16.4706	17.9598	19.4094	20.8269	22.2178

$n = 1, 2, 3, \ldots$ - número quântico principal que ordena as energias

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = A_{n\ell}\, j_\ell\left(\beta_{N\ell}\frac{r}{a}\right) Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

Tem $N-1$ nodos. O número quântico principal n será função de N (número quântico radial) e ℓ (vamos ver que é o momento angular)

EQ. DE SCHRÖDINGER A 3D – Poço infinito esférico



N	$j_0(x)$	$j_1(x)$	$j_2(x)$	$j_3(x)$	$j_4(x)$
1	1 2.4048	2 3.8317	3 5.1356	5 6.3802	7.5883
2	4 5.5201	6 7.0156	8.4172	9.7610	11.0647
3	8.6537	10.1735	11.6198	13.0152	14.3725
4	11.7915	13.3237	14.7960	16.2235	17.6160
5	14.9309	16.4706	17.9598	19.4094	20.8269

Degenerescência de cada estado = $2\ell + 1$
Para cada ℓ há $2\ell + 1$ valores de m (este parâmetro não aparece na eq. radial)

Vamos resolver para $\ell = 0$ (ondas s):

$$\ell = 0 \longrightarrow \frac{d^2u}{dr^2} = -k^2 u \quad \Rightarrow \quad u(r) = A\sin(kr) + B\cos(kr)$$

Mas temos que olhar para: $R(r) = u(r)/r$, $[\cos(kr)]/r$ diverge na origem

$$\boxed{\sin(ka) = 0 \longrightarrow ka = N\pi \longrightarrow E_{N0} = \frac{N^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad (N = 1, 2, 3, \ldots)}$$