Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 22

Separação em coordenadas esféricas: funções próprias do momento angular orbital.

Funções próprias dos operadores de momento angular orbital

- Representação dos operadores na base de posição/coordenadas
- Funções próprias de $\hat{\mathrm{L}}_z$ (dependência em ϕ)
- Funções próprias de $\hat{\mathrm{L}}^2$ recorrendo aos operadores de escada (dependência em θ e ϕ)
- Solução angular completa (harmónicos esféricos)

Anexo

- Resolução direta da equação angular
- Funções associadas de Legendre
- Solução angular completa – harmónicos esféricos

Recordemos em que ponto estamos...

O objetivo último é resolver a ESIT para um dado potencial central,

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2M}\,\boldsymbol{\nabla}^2+\mathcal{V}(r)\Big]\,\varphi(\boldsymbol{r})=E\,\varphi(\boldsymbol{r}),\qquad \mathcal{V}(\boldsymbol{r})=\mathcal{V}(|\boldsymbol{r}|)$$

Em coordenadas esféricas, esta equação toma a forma

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\,r-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r^2}\Big(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big)+\mathcal{V}(r)\Big]\,\varphi(r,\theta,\phi)=E\,\varphi(r,\theta,\phi)$$

cujas soluções se podem separar / fatorizar na forma

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

onde $R(r)$ e $Y(\theta,\phi)$ satisfazem equações "independentes":

equação angular: $$-\,\hbar^2\,\Big[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]\,Y(\theta,\phi)=\hbar^2\,l(l+1)Y(\theta,\phi)$$

equação radial: $$\Big[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\,r+\frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}+\mathcal{V}(r)\Big]\,R(r)=E\,R(r)$$

Próxima questão a abordar

Qual é a dependência espacial dos autoestados $|l,m\rangle$ de momento angular orbital?

$$\langle\boldsymbol{r}|l,m\rangle\equiv Y_l^m(\theta,\phi)$$ (funções próprias de $\hat{\mathbf{L}}^2$ e $\hat{\mathrm{L}}_z$)

Representação dos operadores de momento angular

Na base de posição, os operadores de momento angular são representados como (Folha Prob. 11)

$$\hat{\mathbf{L}}\,|\psi\rangle = |\psi'\rangle, \qquad \psi'(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\hat{\mathbf{L}}\,|\psi\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}}|\psi\rangle = \left[\frac{\hbar}{i}\,\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla}\right]\psi(\boldsymbol{r}) \quad \longrightarrow \quad \hat{\mathbf{L}} \mapsto \frac{\hbar}{i}\,\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla}$$

Em coordenadas Cartesianas:

$$\hat{\mathrm{L}}_x \mapsto \frac{\hbar}{i}\left[y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right], \qquad \hat{\mathrm{L}}_y \mapsto \frac{\hbar}{i}\left[z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right], \qquad \hat{\mathrm{L}}_z \mapsto \frac{\hbar}{i}\left[x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right]$$

Podemos converter para coordenadas esféricas substituindo

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}, \qquad \frac{\partial}{\partial y} = \ldots, \qquad \frac{\partial}{\partial z} = \ldots$$

obtendo (a variável r cancela e desaparece)

$$\hat{\mathrm{L}}_x \mapsto i\hbar\left[\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\,\frac{\partial}{\partial \phi}\right], \qquad \hat{\mathrm{L}}_y \mapsto i\hbar\left[-\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\,\frac{\partial}{\partial \phi}\right], \qquad \hat{\mathrm{L}}_z \mapsto \frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Com estas expressões para $L_{x,y,z}$, facilmente obtemos a representação dos operadores derivados:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \mapsto -\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\,\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right], \qquad \hat{\mathrm{L}}_\pm \equiv \hat{\mathrm{L}}_x \pm \hat{\mathrm{L}}_y \mapsto \hbar\, e^{\pm i\phi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial \theta} + i\cot\theta\,\frac{\partial}{\partial \phi}\right].$$

Duas abordagens possíveis

As funções $Y_l^m(\theta,\phi)$ podem ser calculadas de dois modos:

1. Solução direta da equação angular (resumido em anexo)

ver anexo

$$-\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_l^m(\theta,\phi)=l(l+1)\,Y_l^m(\theta,\phi)$$

2. Recorrendo às relações algébricas entre estes autoestados (Lição 21):

$$\hat{\mathrm{L}}_\pm\,|l,m\rangle=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}\,|l,m\pm1\rangle,\qquad \hat{\mathrm{L}}_+\,|l,l\rangle=\hat{\mathrm{L}}_-\,|l,-l\rangle=0$$

Usaremos o segundo método, que consiste nos passos seguintes:

- determinar as funções próprias de $\hat{\mathrm{L}}_z$ em coordenadas esféricas;
- expressar $\hat{\mathrm{L}}_\pm$ em coordenadas esféricas;
- partir da relação $\hat{\mathrm{L}}_+\,|l,l\rangle=0$ para determinar $Y_l^l(\theta,\phi)$;
- obter $Y_l^m(\theta,\phi)$ por aplicação recursiva de $\hat{\mathrm{L}}_-$ à função $Y_l^l(\theta,\phi)$.

Este método é análogo ao que utilizámos para determinar as funções próprias do Hamiltoniano do oscilador harmónico em 1D.

A dependência no ângulo azimutal ϕ – funções próprias de $\hat{\mathrm{L}}_z$

A equação de valores próprios a resolver é

$$\hat{\mathrm{L}}_z\,|l,m\rangle = m\hbar\,|l,m\rangle \quad \xrightarrow{\text{base de posição}} \quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\,Y_l^m(\theta,\phi) = m\hbar\,Y_l^m(\theta,\phi),$$

cuja solução é

$$\boxed{Y_l^m(\theta,\phi) = T_l^m(\theta)\,F_m(\phi), \qquad F_m(\phi) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}.}$$

Notas:

- $Y_l^m(\theta,\phi)$ é separável como o produto de uma função de θ apenas, e outra de ϕ apenas.
- As funções $F_m(\phi)$ são ortonormais no intervalo $0 \leq \phi < 2\pi$:

$$\int_0^{2\pi} d\phi\,F_m(\phi)^*\,F_{m'}(\phi) = \delta_{m,m'}\,.$$

- Como qualquer FdO tem de ser contínua e periódica em ϕ:

$$Y_l^m(\theta,\phi+2\pi) = Y_l^m(\theta,\phi) \quad \Rightarrow \quad F_m(\phi+2\pi) = F_m(\phi) \quad \Rightarrow \quad m \in \mathbb{Z}.$$

- O último facto também impõe que $l \in \mathbb{N}_0$ para o mom. angular orbital (não pode ser semi-inteiro).

A dependência no ângulo polar θ – operadores de escada

Recordemos que (Lição 21)

$$\hat{\mathrm{L}}_+ \, |l,l\rangle = 0 \qquad \text{e que} \qquad |l, m \pm 1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}}\, \hat{\mathrm{L}}_\pm \, |l,m\rangle .$$

Começando pelo autoestado $|l,l\rangle$, em coordenadas esféricas temos

$$\hat{\mathrm{L}}_+ \, |l,l\rangle = 0 \quad \mapsto \quad \left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta \, \frac{\partial}{\partial\phi}\right] Y_l^l(\theta,\phi) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left[\frac{\partial}{\partial\theta} - l \, \cot\theta\right] T_l^l(\theta) = 0,$$

onde se substituiu $Y_l^m(\theta,\phi) = T_l^m(\theta)\, F_m(\phi)$ (pág anterior). A solução é

$$T_l^l(\theta) = \mathcal{N}_l \, \sin^l\theta, \qquad \text{logo} \qquad Y_l^l(\theta,\phi) = T_l^l(\theta)\, F_l(\phi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}} \, \sin^l\theta \, \frac{e^{il\phi}}{\sqrt{2\pi}} .$$

A partir daqui, usamos a representação de $\hat{\mathrm{L}}_-$ para gerar as restantes funções $Y_l^m(\theta,\phi)$:

$$Y_l^{m-1} = \frac{1}{\hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}}\, \hat{\mathrm{L}}_- \, Y_l^m = \frac{e^{-i\phi}}{\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}} \left[-\frac{\partial}{\partial\theta} - m \, \cot\theta\right] Y_l^m(\theta,\phi).$$

Relação de recorrência entre harmónicos esféricos normalizados

$$Y_l^l(\theta,\phi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \sin^l\theta \, e^{il\phi}, \qquad Y_l^{m-1} = \frac{e^{-i\phi}}{\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}} \left[-\frac{\partial}{\partial\theta} - m \, \cot\theta\right] Y_l^m(\theta,\phi).$$

Características dos harmónicos esféricos

Harmónicos esféricos – as funções próprias de $\hat{L}^2$ e de $\hat{L}_z$

$$Y_l^m(\theta,\phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi}, \qquad Y_l^{-m}(\theta,\phi) = (-1)^m \left[Y_l^m(\theta,\phi)\right]^*.$$

1. As funções $P_l^m(u)$ são conhecidas como funções associadas de Legendre. ▸ ver anexo
2. Forma expandida (para $m \geq 0$):

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

3. Ortogonalidade:

$$\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \left[Y_l^m(\theta,\phi)\right]^* Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) = \delta_{l,l'}\delta_{m,m'}.$$

4. Relação de fecho:

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} |l,m\rangle\langle l,m| = \mathbf{1} \quad \Rightarrow \quad \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \left[Y_l^m(\theta,\phi)\right]^* Y_l^m(\theta',\phi') = \frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi').$$

5. Paridade. Em coord. esféricas, mudar $\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$ significa mudar $\theta \to \pi - \theta$, $\phi \to \pi + \phi$.

$$Y_l^m(\pi-\theta,\pi+\phi) = (-1)^l\, Y_l^m(\theta,\phi)$$ (paridade é determinada por l apenas)

Referência útil: `https://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_spherical_harmonics`

Os harmónicos esféricos de ordem mais baixa

$l = 0; \quad m = 0$

$$Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$l = 1; \quad m = -1, 0, +1$

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\,\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$l = 2; \quad m = -2, -1, 0, +1, +2$

$$Y_2^0(\theta,\phi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\sin\theta\,\cos\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta,\phi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$$

Harmónicos reais

Combinações lineares de Y_l^m e Y_l^{-m}:

$$\tilde{Y}_{\ell m} = \begin{cases} \dfrac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_\ell^m - (-1)^m\, Y_\ell^{-m}\right) & , \ m < 0 \\ Y_\ell^0 & , \ m = 0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_\ell^{-m} + (-1)^m\, Y_\ell^m\right) & , \ m > 0. \end{cases}$$

Para $l = 0$ (orbitais s):

$$\tilde{Y}_{00}(\theta,\phi) = Y_0^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \qquad (s)$$

Para $l = 1$ (orbitais p):

$$\tilde{Y}_{1,1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\sin\theta\cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{x}{r} \qquad (p_x)$$

$$\tilde{Y}_{1,-1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\sin\theta\sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{y}{r} \qquad (p_y)$$

$$\tilde{Y}_{1,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r} \qquad (p_z)$$

Distribuição espacial dos harmónicos reais $\tilde{Y}_{lm}$ $(l = 0, 1, 2, 3)$.

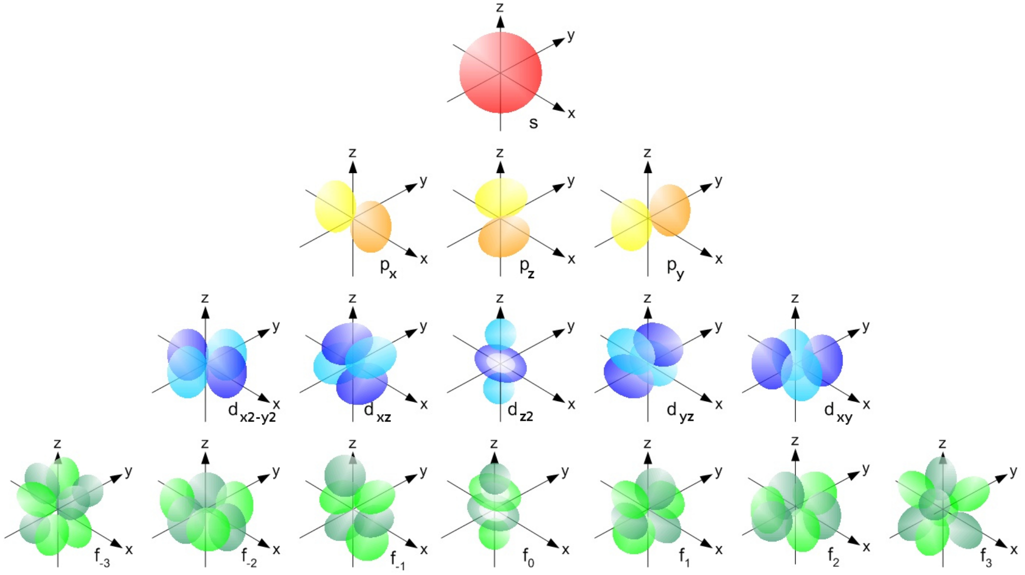

imagem adaptada de chemwiki.ucdavis.edu

Resumo – funções próprias do momento angular

A ESIT para um potencial central deve ser abordada em coordenadas esféricas:

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

As suas soluções são separáveis na forma

$$\varphi(r,\theta,\phi)=R(r)\,Y(\theta,\phi),\qquad Y(\theta,\phi)=T(\theta)\,F(\phi),$$

que obedecem às duas equações:

eq. angular: $$-\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_l^m(\theta,\phi)=\hbar^2\,l(l+1)Y_l^m(\theta,\phi),$$

eq. radial: $$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\,r+\frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}+\mathcal{V}(r)\right]R_{n,l}(r)=E_{n,l}\,R_{n,l}(r).$$

As soluções normalizadas da equação angular são designadas harmonicos esféricos:

$$Y_l^m(\theta,\phi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\theta)\,e^{im\phi},\qquad Y_l^{-m}(\theta,\phi)=(-1)^m\left[Y_l^m(\theta,\phi)\right]^*.$$

onde $P_l^m(u)$ são as funções associadas de Legendre, dadas, por exemplo, através de

$$P_l^m(u)=\frac{1}{2^l l!}(1-u^2)^{m/2}\,\frac{d^{l+m}}{du^{l+m}}(u^2-1)^l.$$

– Anexo –

Resolução direta da equação angular

Resolução da equação angular

A equação angular é

$$-\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\,\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\,Y(\theta,\phi)=l(l+1)\;Y(\theta,\phi).$$

O primeiro passo é reparar que esta equação é separável na forma

$$Y(\theta,\phi)=T(\theta)\,F(\phi).$$

Substituindo na equação acima e multiplicando (à esquerda) por $\frac{\sin^2\theta}{T(\theta)\,F(\phi)}$ ficamos com

$$-\frac{\sin^2\theta}{T(\theta)}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\,\frac{\partial}{\partial\theta}+l(l+1)\right]T(\theta)=\frac{1}{F(\phi)}\,\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}F(\phi),$$

o que implica que ambos os lados terão de ser uma constante, que chamaremos $-m^2$.

Obtemos então duas equações. A equação para a função $F(\phi)$ é simples:

$$\frac{1}{F(\phi)}\,\frac{d^2}{d\phi^2}F(\phi)=-m^2 \qquad \Leftrightarrow \qquad F_m(\phi)=e^{im\phi}.$$

A equação para $T(\theta)$ é

$$-\left[\frac{d^2}{d\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\,\frac{d}{d\theta}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\,T(\theta)=l(l+1)\;T(\theta).$$

Fazendo a mudança de variável $u=\cos\theta$, obtemos a equação diferencial de Legendre:

$$\left[(1-u^2)\,\frac{d^2}{du^2}-2u\,\frac{d}{du}+\left(l(l+1)-\frac{m^2}{1-u^2}\right)\right]\,P(u)=0, \qquad T(\theta)=P(u)=P(\cos(\theta)).$$

- São chamadas funções associadas de Legendre, e escritas como $P_l^m(u)$.
- As soluções físicas são aquelas com l e m inteiros não-negativos, e $-1 \leq u \leq +1$.

Estas funções podem ser geradas a partir das relações

$$P_l^m(u) \equiv (1-u^2)^{m/2} \frac{d^m}{du^m} P_l(u), \qquad P_l(u) \equiv \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2-1)^l,$$

onde as funções $P_l(u)$ são conhecidas como polinómios de Legendre, com as rel. de recorrência

$$P_0(u) = 1, \qquad P_1(u) = u, \qquad (2l+1)\, u\, P_l(u) = (l+1)\, P_{l+1}(u) + l\, P_{l-1}(u).$$

Combinando as duas expressões acima, também podemos expressar $P_l^m(u)$ como

$$P_l^m(u) = \frac{1}{2^l l!} (1-u^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\, u^{l+m}} (u^2-1)^l.$$

As seguintes propriedades das f. associadas de Legendre são úteis:

$$P_l^{-m}(u) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(u), \qquad P_l^m(-u) = (-1)^{m+l}\, P_l^m(u),$$

bem como a sua relação de ortogonalidade:

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(u)\, P_{l'}^m(u)\, du = \int_0^\pi P_l^m(\cos\theta)\, P_{l'}^m(\cos\theta)\, \sin\theta\, d\theta = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{l,l'}.$$

Referência útil: https://en.wikipedia.org/wiki/Associated_Legendre_polynomials

Combinando os resultados obtidos para as funções $F(\phi)$ e $T(\theta)$, concluimos que

$$Y_l^m(\theta,\phi) = T_l^m(\theta)\, F_m(\phi) = \mathcal{N}\, P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi},$$

A constante de normalização é obtida impondo que estas soluções sejam ortonormais:

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \left[Y_l^m(\theta,\phi)\right]^* Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) = \delta_{l,l'}\,\delta_{m,m'}\,.$$

Substituindo a relação de ortogonalidade vista acima para $P_l^m(\cos\theta)$, obtemos

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

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

Por fim, usamos a relação entre P_l^{-m} e P_l^m acima para escrever, no caso $m \geq 0$:

Harmónicos esféricos normalizados

$$m \geq 0: \quad Y_l^m(\theta,\phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\; P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi}, \quad Y_l^{-m}(\theta,\phi) = (-1)^m \left[Y_l^m(\theta,\phi)\right]^*$$