Aula 37 (19/Abr)

<u>Na aula de hoje:</u>

* Revisão das aulas anteriores.
* Momento angular orbital
* Auto-valores do momento angular orbital e seus auto-vectores (Harmónicos esféricos).
* Partícula num potencial central.

—— // ——

<u>Revisão das últimas aulas</u>

* Espectro dos operadores $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$.
* Representações dos $|k,j,m\rangle$.
* Exemplo do momento angular orbital

—— // ——

<u>Capítulo 9: Teoria Geral do Momento Angular</u>

9.4 <u>Aplicação ao Momento Angular Orbital</u> (cont.)

Vimos na aula anterior que as eqs de auto-vals e auto-vecs de $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$, podem ser escritos como

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_\ell^m(\theta,\phi) \quad ,$$

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta,\phi) = m\hbar\, Y_\ell^m(\theta,\phi) \quad .$$

Note: O fato de $f(r)$ ser eliminável e arbitrário mostra que $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ não formam um C.C.O.C. quando tratamos do momento angular orbital

Note: Queremos que os $\psi_{\ell m}(r,\theta,\phi)$ sejam normalizáveis. Será útil separar normalização

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \,\text{sen}\,\theta \, |Y_\ell^m(\theta,\phi)|^2 = 1 \quad ,$$

$$\int_0^{\infty} dr\, r^2 . |f(r)|^2 \doteq 1 \quad .$$

Mas quais valores admitidos para ℓ?
(e consequentemente para m).

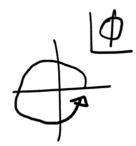
9.4.2) Auto-valores de $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$

Para descobrir quais os valores de l admitidos no caso do momento angular orbital usemos

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) = m\hbar\, Y_l^m(\theta,\phi)$$

repres. $\{|\vec{r}\rangle\}$

$$\Longrightarrow -i\cancel{\hbar}\frac{\partial}{\partial\phi} Y_l^m(\theta,\phi) = m\cancel{\hbar}\,.\, Y_l^m(\theta,\phi)$$



cuja solução geral será $Y_l^m(\theta,\phi) = F_l^m(\theta)\,.\,e^{im\phi}$.

Como a f.o. tem que ser contínua, devemos requerer que f.o. $\phi = 0$ e $\phi = 2\pi$ seja contínua,

$$Y_l^m(\theta,0) = Y_l^m(\theta,2\pi)$$

$$\Longleftrightarrow 1 = e^{i2\pi m}$$

$$\Longrightarrow m \in \mathbb{Z}_0$$

ou seja, m deverá ser inteiro positivo, negativo ou zero. (no caso do momento angular orbital).

↳ Isto implica que l terá que ser inteiro positivo ou zero (não poderá ser semi-inteiro).

Mas quais inteiros serão admitidos como valores que l pode adquirir?

Escolhemos l inteiro e $m = l$. Sabemos que

$$\hat{L}_+ Y_l^l(\theta,\phi) = 0,$$

que se usarmos expressão $\hat{L}_+$ em coordenadas esféricas

$$\cancel{\hbar}\, e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\frac{1}{\operatorname{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)F_l^l(\theta)\, e^{il\phi} = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - l\,\frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta}\right)F_l^l(\theta) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial\theta} = l\,\frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta}.F$$

$dx = \cos\theta\, d\theta$
$x = \text{sen}\,\theta$

$$\Leftrightarrow \int \frac{dF_l^l}{F_l^l} = l \int \frac{\cos\theta}{\text{sen}\,\theta}\, d\theta \overset{\downarrow}{=} l \int \frac{dx}{x}$$

$$\Leftrightarrow \log F_l^l = l . \log x + C = \log x^l + C$$

$$\Leftrightarrow F_l^l(x) = \tilde{C}_l . x^l$$

$$\Leftrightarrow F_l^l(\theta) = C_l . (\text{sen}\,\theta)^l$$

e assim a função $Y_l^l(\theta,\phi)$ é dada por

$$\boxed{Y_l^l(\theta,\phi) = C_l . (\text{sen}\,\theta)^l . e^{il\phi}},$$

que é resultado válido para qualquer valor de $\underline{l}$ inteiro.

↳ Concluimos que todos os valores de $\underline{l}$ inteiros positivos ou nulos são admitidos, $\underline{\underline{l = 0, 1, \dots, +\infty}}$.

Actuando agora com $\hat{L}_-$ em $Y_l^l(\theta,\phi)$

obteremos todos os $Y_\ell^m(\theta,\phi)$, em que $m=-\ell,-\ell+1,\dots,-1,0,1,\dots,\ell$.

$$Y_\ell^\ell \xrightarrow{\hat{L}_-} Y_\ell^{\ell-1} \xrightarrow{L_-} \dots \xrightarrow{L_-} Y_\ell^{-\ell+1} \xrightarrow{L_-} Y_\ell^{-\ell}$$

sem ambiguidade.

↳ Os $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ são chamados de <u>harmônicos esféricos</u>, e são auto-funções simultâneas de $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$.

9.4.3) <u>Harmônicos esféricos e bases "standard" do espaço de funções onda (de partícula sem spin)</u>

Tinhamos já visto relação recorrência

$$\hat{L}_\pm |k,\ell,m\rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)-m(m\pm1)}\;|k,\ell,m\pm1\rangle$$

que na repres $\{|\vec{r}\rangle\}$ em coordenadas esféricas, $\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi) = \langle \vec{r}|k\ell m\rangle$ que como $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ não dependem de $\underline{r}$ podemos escrever

$$\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi) = R(r) \cdot Y_\ell^m(\theta,\phi) \quad ,$$

podemos eliminar $R(r)$ da expressão

$$\hat{L}_\pm Y_\ell^m(\theta,\phi) = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)-m(m\pm1)}\; Y_\ell^{m\pm1}(\theta,\phi)$$

$$\Leftrightarrow \cancel{\hbar}\, e^{\pm i\phi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot g\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right) Y_\ell^m(\theta,\phi) = \cancel{\hbar}\sqrt{\quad}\; Y_\ell^{m\pm1}(\theta,\phi)$$

$$\Leftrightarrow e^{\pm i\phi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot g\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right) Y_\ell^m(\theta,\phi) = \sqrt{\ell(\ell+1)-m(m\pm1)}\; Y_\ell^{m\pm1}(\theta,\phi)$$

<u>Nota</u>: Como $\hat{L}_\pm$ muda $m \longrightarrow m\pm1$, fica claro que $R_{k\ell m}(r)$ não pode depender de $\underline{m}$ pois $L_\pm$ não depende de $\underline{r}$,

$$R_{k\ell m}(r) = R_{k\ell m\pm1}$$

$$\Rightarrow R_{k\ell}(r)$$

logo, $\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{k\ell}(r) \cdot Y_\ell^m(\theta,\phi)$.

A ortonormalização de $\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi)$ é

$$\int d^3\vec{r}\,\left[\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi)\right]^* \psi_{k'\ell'm'}(\vec{r}) = \delta_{kk'}\,\delta_{\ell\ell'}\,\delta_{mm'}$$

o que implica, de $\psi_{k\ell m} = R_{k\ell}(r)\cdot Y_\ell^m(\theta,\phi)$, que

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

bem como

$$\int_0^{\infty} r^2 dr \left[R_{k\underline{\underline{\ell}}}(r)\right]^* \cdot R_{k'\underline{\underline{\ell}}}(r) = \delta_{kk'}$$

Note: $\delta_{\ell\ell'}$ na segunda expressão não aparece pois os dois $\underline{\ell}$ têm que ser iguais já que $\int dr \ldots \int d\phi \int d\theta \ldots = \delta_{kk'}\,\delta_{\ell\ell'}\cdot\delta_{mm'}$, então o segundo factor será zero se $\ell \neq \ell'$, logo só precisamos calcular 1ª integral com $\ell = \ell'$.

A relação de fecho será

$$\sum_k \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi)\left[\psi_{k\ell m}(r',\theta',\phi')\right]^* =$$

$$= \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\,\delta(r-r')\cdot\delta(\theta-\theta')\cdot\delta(\phi-\phi')$$

que traduz o facto de os $\Psi_{k\ell m}$ serem base do espaço de funções $\mathcal{E}_{\vec{r}}$.

↳ Qualquer função $f(r,\theta,\phi)$ é expandível em termos destes $\Psi_{k\ell m}$. Chamamos ao conjunto $\{\Psi_{k\ell m}\}$ base standard do espaço funções em 3D.

Os harmónicos esféricos são tb base do espaço das funções $g(\theta,\phi)$, espaço $\mathcal{E}_r$, pois têm relação de fecho

$$\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(\theta,\phi)\left[Y_\ell^m(\theta',\phi')\right]^* = \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\,\delta(\theta-\theta')\,\delta(\phi-\phi').$$

Assim qq função $g(\theta,\phi)$ pode ser expandida como

$$g(\theta,\phi) = \sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell m}\, Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

onde $c_{\ell m} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \operatorname{sen}\theta \left[Y_\ell^m(\theta,\phi)\right]^* g(\theta,\phi)$.

Mas qual a forma funcional dos $Y_\ell^m(\theta,\phi)$?

Já sabemos que $Y_\ell^\ell(\theta,\phi) = C_\ell \cdot (\text{sen}\,\theta)^\ell \cdot e^{i\ell\phi}$, onde C_ℓ é obtido impondo normalização

Aplicando sucessivamente $\hat{L}_-$, obteremos todos $Y_\ell^m(\theta,\phi)$, que terão forma geral (ver Cohen apêndice A_{VI}),

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

Podemos fazer o mesmo procedimento agora partindo $Y_\ell^{-\ell}(\theta,\phi)$ e aplicando sucessivamente $\hat{L}_+$,

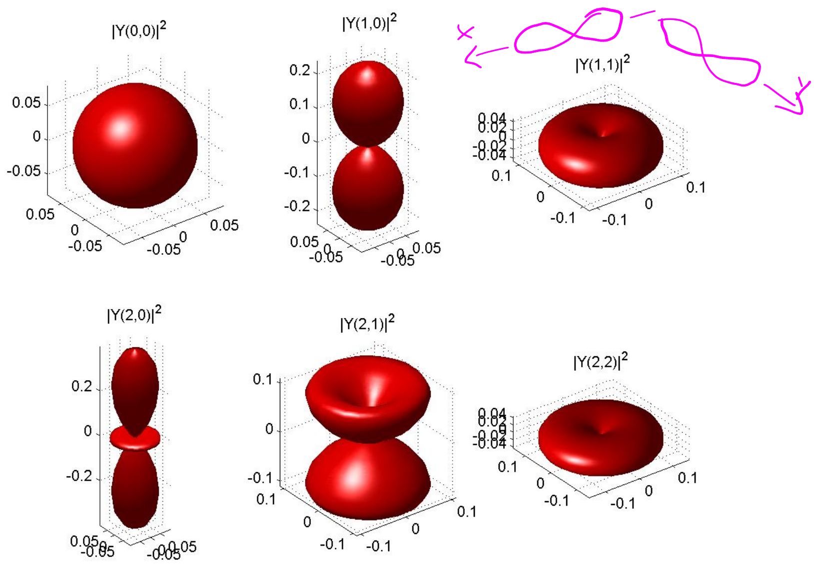
$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l\, l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, e^{im\varphi} (\sin\theta)^{m} \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}$$

que para os $\ell = 0, 1, 2$ tomam a forma seguinte

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\begin{cases} Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{\pm i\varphi} \\ Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}} \cos\theta \end{cases}$$

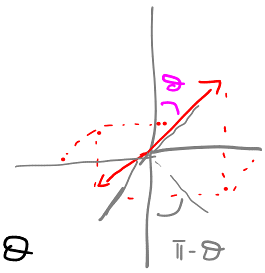
$$\begin{cases} Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\dfrac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\dfrac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \end{cases}$$



<u>Nota</u>: Algumas propriedades dos $Y_l^m(\theta,\phi)$ são

* Conjugação complexa resulta em

$$[Y_l^m(\theta,\phi)]^* = (-1)^m \cdot Y_l^{-m}(\theta,\phi) .$$



* Paridade, $\vec{r} \to -\vec{r}$, i.e. $\left\| \begin{array}{l} r \to r \\ \theta \to \pi - \theta \\ \phi \to \pi + \theta \end{array} \right.$

$$\hat{\Pi}\, Y_l^m(\theta,\phi) = Y_l^m(\pi-\theta, \pi+\phi) = (-1)^l \cdot Y_l^m(\theta,\phi)$$

Logo os harmónicos esféricos têm paridade bem definida.

Capítulo 10: Partícula num potencial central e átomo de hidrogénio

Refs:

* Cohen, capítulo VII.
* Shankar, capítulo 13.

Vamos neste capítulo estudar o problema de uma partícula sob a influência de um potencial central.

Começaremos por fazer este estudo num contexto geral, de onde concluiremos que os auto-estados de $\hat{H}$ poderão ser escolhidos como sendo auto-estados também do momento angular, $\hat{\vec{L}}$ (logo de $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$)

Depois especializaremos para o caso do potencial de Coulomb, que nos permitirá descrever o átomo de hidrogénio (assim como todos os átomos hidrogenóides)

Um potencial central $V(r)$ onde $r = |\vec{r}|$ dependerá apenas da distância da partícula à origem e não da direcção. Dois exemplos são

$$\left.\begin{array}{l} V^{OHQ\ 3D}(r) = \frac{m\omega}{2}\underbrace{(x^2+y^2+z^2)}_{r^2} \\ \\ V^{Coulomb}(r) = \frac{Q_1 . Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \end{array}\right\} \Rightarrow \text{simetria esférica}$$

(10.1) Partícula num potencial central

Partícula massa μ, sob acção do potencial $V(r)$, que depende apenas da distância à origem (não direcção).

O Hamiltoniano será dado por

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2\mu} + \hat{V}(\hat{R})$$

que tem simetria rotação em torno da origem, logo $\hat{H}$ comutará com os geradores das rotações, neste caso os operadores de momento angular orbital, $\hat{\vec{L}}$.

↳ Poderemos então usar os resultados do capítulo anterior para escrever C.C.O.C. que tem $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$.

O hamiltoniano na repres. $\{|\vec{r}\rangle\}$ é dado por

$$\hat{H} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(r) \quad ,$$

que podemos escrever em coordenadas esféricas (para tirar partido da simetria do problema).

O laplaciano em coordenadas esféricas tem a forma

$$\vec{\nabla}^2 f = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}\right]$$

que, recordando a forma de $\hat{L}^2$ em coord. esféricas

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right),$$

nos permite escrever $\hat{\vec{P}}^2 = -\hbar^2 \vec{\nabla}^2$ em termos de $\hat{L}^2$ e do operador

$$\hat{Z} \equiv -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)$$

Ou seja, $\hat{\vec{P}}^2$ poderá ser escrito como

$$\hat{\vec{P}}^2 = \hat{Z} + \frac{\hat{L}^2}{\hat{R}^2}$$

de tal forma que o Hamiltoniano terá a forma

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{Z}}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu \hat{R}^2} + \hat{V}(\hat{R})}$$

Desde logo é claro que este hamiltoniano comutará com todos os componentes do operador momento angular orbital $\hat{\vec{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$. Podemos ver isto notando que os componentes de $\hat{\vec{L}}$ na representação das posições em coordenadas esféricas dependem apenas de

$\underline{\theta}$ e de $\underline{\phi}$ e não de $\underline{r}$. Assim, temos que

$$\left[\hat{\vec{L}}, \hat{Z}\right] = 0 = \left[\hat{\vec{L}}, \hat{L}^2\right] = \left[\hat{\vec{L}}, \frac{1}{\hat{R}^2}\right] = \left[\hat{\vec{L}}, \hat{V}(\hat{R})\right]$$

e então $\left[\hat{\vec{L}}, \hat{H}\right] = 0$.