# Mecânica Quântica em três dimensões

Prof. Luiz T. F. Eleno

Departamento de Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena
Universidade de São Paulo

2019

# Plano de aula

1. Extensão para três dimensões
   - Extensão para três dimensões
   - Operador momento em 3D
   - Operador energia cinética em 3D
   - A equação de Schrödinger em 3D
   - Normalização da função de onda
   - Produto interno e valores esperados
   - Solução separável

2. Potenciais radiais
   - Potenciais radiais
   - Separação de variáveis na ESIT
   - A equação angular
   - Harmônicos esféricos
   - A equação radial

# Plano de aula

1. Extensão para três dimensões
   - Extensão para três dimensões
   - Operador momento em 3D
   - Operador energia cinética em 3D
   - A equação de Schrödinger em 3D
   - Normalização da função de onda
   - Produto interno e valores esperados
   - Solução separável
2. Potenciais radiais
   - Potenciais radiais
   - Separação de variáveis na ESIT
   - A equação angular
   - Harmônicos esféricos
   - A equação radial

# Extensão para três dimensões

- Vamos pensar como generalizar a equação de Schrödinger de uma partícula unidimensional,

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

  para uma partícula que pode ocupar qualquer posição $\mathbf{r} = (x, y, z)$ do espaço tridimensional no instante $t$, sob a influência de um potencial $V(\mathbf{r})$
- A extensão para 3D é imediata se pensarmos em termos de operadores:
  - Como vimos, a equação de Schrödinger pode ser escrita em termos do operador hamiltoniano:

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

    sendo

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

    com $T$ o operador energia cinética e $\hat{V}$ o operador energia potencial, dados respectivamente por

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

    e

$$\hat{V} = V(x)$$

    e onde ainda

$$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

    é o operador momento

# Operador momento em 3D

- Na Física Clássica em três dimensões, o momento $\mathbf{p}$ é um vetor e, portanto, tem três componentes:
$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$$
- Faz sentido, portanto, **quantizar** cada uma das componentes do momento como um operador da maneira seguinte:
$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \qquad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \qquad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$
- $\Rightarrow$ o operador momento em três dimensões é então
$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla}$$
- "$\nabla$" é o operador **nabla** do Cálculo:
$$\boxed{\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)}$$
- Como em 3D um operador é aplicado a uma função (um *estado*) $\Psi(\mathbf{r}, t)$, segue que $\nabla\Psi$ é o **gradiente** da função $\Psi(\mathbf{r}, t)$:
$$\nabla\Psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}, \frac{\partial\Psi}{\partial y}, \frac{\partial\Psi}{\partial z}\right)$$

# Operador energia cinética em 3D

- Vejamos agora o que acontece com o operador energia cinética $\hat{T}$ em 3D:

$$\hat{T} = \frac{p^2}{2m} \qquad \Rightarrow \qquad \hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2m}$$

- Usando então a definição do operador momento em 3D:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla\right) \cdot \left(-i\hbar\nabla\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla \cdot \nabla$$

ou seja,

$$\boxed{\hat{T} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}$$

- mas veja que

$$\nabla^2\Psi = \nabla \cdot \nabla\Psi = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)$$

ou seja,

$$\boxed{\nabla^2\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}}$$

- $\nabla^2$ é chamado de operador **laplaciano**

# A equação de Schrödinger em 3D

- Vamos agora juntar tudo e montar a equação de Schrödinger em três dimensões:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

com

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

o que nos leva a

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)}$$

que é a equação de Schrödinger em três dimensões

# Normalização da função de onda

- Em três dimensões, a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ precisa ser normalizada em todo o espaço $\mathbb{R}^3$
- $\Rightarrow$ a normalização em uma dimensão,

$$\langle \Psi \mid \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx = 1$$

dá lugar à integral tripla

$$\langle \Psi \mid \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,y,z,t)\Psi^*(x,y,z,t)dx\,dy\,dz = 1$$

que abreviaremos como

$$\boxed{\langle \Psi \mid \Psi \rangle = \int \Psi^*\Psi d\mathbf{r} = 1}$$

na qual $d\mathbf{r} = dx\,dy\,dz$ e subentende-se que o domínio de integração é todo o espaço tridimensional

# Produto interno e valores esperados

- É fácil generalizar o produto interno de duas funções $f(\mathbf{r})$ e $g(\mathbf{r})$ em 3D:

$$\langle f \mid g \rangle = \int f^*(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- De maneira análoga, o valor esperado de qualquer grandeza $Q$ é o sanduíche de seu respectivo operador $\hat{Q}$:

$$\boxed{\langle Q \rangle = \langle \Psi \mid \hat{Q}\Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{Q}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla) \Psi(r) d\mathbf{r}}$$

- Lembrando que, se $\hat{Q}$ é hermitiano:

$$\langle \Psi \mid \hat{Q}\Psi \rangle = \langle \hat{Q}\Psi \mid \Psi \rangle$$

# Solução separável

- Já vimos que podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT) como

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

  separando as coordenadas espaciais ($x$, e agora também $y$ e $z$) do tempo $t$
- Exatamente como no caso 1D, se as soluções (autofunções) da ESIT são $\psi_n(\mathbf{r})$, com energias (autovalores) $E_n \Rightarrow$ a solução geral é escrita como

$$\boxed{\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}}$$

  com as constantes $c_n$ determinadas pela condição inicial $\Psi(\mathbf{r},0)$, como anteriormente:

$$\boxed{c_n = \langle \psi_n \,|\, \Psi(\mathbf{r},0) \rangle}$$

# Exercícios

## Exercícios

É intuitivamente claro que o operador posição (em 1D, $\hat{x}$) em 3D seja $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} = (x, y, z)$.

1. Resolva todas as **relações de comutação canônicas** entre os componentes dos operadores $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{p}}$: $[x, y]$, $[x, \hat{p}_x]$, $[x, \hat{p}_y]$, $[\hat{p}_y, \hat{p}_z]$ e assim por diante.
2. Usando o Princípio da Incerteza generalizado, encontre relações de incerteza entre
   (a) $\sigma_x$ e $\sigma_{p_x}$;
   (b) $\sigma_x$ e $\sigma_{p_y}$.
3. Confira o teorema de Ehrenfest em três dimensões:

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{m}\langle \mathbf{p} \rangle \text{ e } \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle = \langle -\nabla V \rangle$$

   *Dica:* verifique que continua valendo a equação

$$\frac{d}{dt}\langle Q \rangle = -\frac{1}{i\hbar}\left\langle [\hat{H}, \hat{Q}] \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle$$

4. Considere o oscilador harmônico tridimensional, cujo potencial é dado por

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

   (a) Demonstre que a separação de variáveis em coordenadas cartesianas transforma-o em três osciladores unidimensionais. Com isso, determine as energias permitidas.
   (b) Determine a degenerescência $d(n)$ de $E_n$.

# Mais exercícios

## Exercícios

5. Considere o problema do poço cúbico infinito (partícula numa caixa):

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \le x, y, z \le a \\ \infty, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

   (a) Use a separação de variáveis na ESIT fazendo $\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\,\psi_y(y)\,\psi_z(z)$ e calcule os autoestados e as respectivas autoenergias.
   (b) Liste em ordem crescente as energias, chamando-as de $E_1$, $E_2$, $E_3$, etc. Encontre $E_1$, $E_2$, $E_3$, $E_4$, $E_5$ e $E_6$, juntamente com a degenerescência (ou seja, o número de autoestados que compartilham a mesma energia) de cada uma delas. (No poço 1D, não há estados degenerados, mas em 3D eles são comuns.)
   (c) Qual é a degenerescência de $E_{14}$ e por que esse caso é (um pouco) mais interessante que os anteriores?

6. Prove o teorema do virial tridimensional para os estados estacionários:

$$2\,\langle T\rangle = \langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle$$

   *Dica:* veja o ex. 73 da Lista 1.

7. Aplique o teorema do virial aos estados estacionários do oscilador harmônico tridimensional e mostre que

$$\langle T\rangle = \langle V\rangle = \frac{E_n}{2}$$

   O gradiente em coordenadas esféricas é dado por

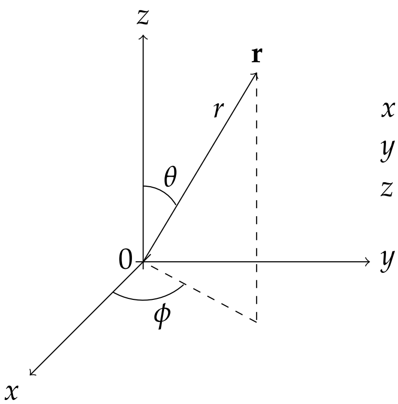
$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial r}, \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}, \frac{1}{r\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)$$

# Plano de aula

# Potenciais radiais

- Frequentemente, o potencial depende apenas da distância $r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, e não da direção, ou seja, $V(\mathbf{r}) = V(r)$
- Nesses casos, é preferível trabalhar em **coordenadas esféricas,** $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$, em que o laplaciano é dado por

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




$$x = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi$$
$$y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$$
$$z = r \cos\theta$$

- $\Rightarrow$ a ESIT em coordenadas esféricas é

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

# Separação de variáveis na ESIT

## em coordenadas esféricas para potencial radial

- Vamos buscar uma solução para a ESIT em coordenadas esféricas quando $V = V(r)$ em forma separável:

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

- Inserindo isso na ESIT:

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

que reescrevemos como

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r) - E\right] = -\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]$$

- Veja que o termo do lado esquerdo só depende de $r$, ao passo que o outro termo depende de $\theta$ e $\phi$, mas não de $r$
- Para que isso seja sempre verdade, eles devem ser constantes e iguais entre si:

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

$$\boxed{-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right] = \lambda}$$

sendo $\lambda$, por enquanto, qualquer constante complexa. Mais adiante, veremos que $\lambda$ é um inteiro dado por $\lambda = l(l+1)$, com $l$ um número inteiro não-negativo.

# A equação angular

- Repare que a **equação angular**

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]=\lambda$$

é a **mesma para qualquer potencial radial** $V(r)$, por isso é tão importante!

- Vamos reescrevê-la como

$$\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=-\lambda Y\operatorname{sen}^2\theta$$

e tentar novamente uma separação de variáveis:

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

- Com isso:

$$\operatorname{sen}\theta\,\Phi\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\Theta\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-\lambda\Theta\Phi\operatorname{sen}^2\theta$$

ou, simplificando e separando:

$$\frac{1}{\Theta}\operatorname{sen}\theta\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\lambda\operatorname{sen}^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

# A equação angular

## dependência em $\phi$

- Aconteceu de novo: na equação anterior, cada lado do sinal de igual depende de uma variável independente. Portanto, eles são constantes e iguais entre si:

$$\boxed{\frac{1}{\Theta}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\frac{d}{d\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\lambda\,\mathrm{sen}^2\,\theta=\mu}$$

$$\boxed{-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=\mu}$$

sendo $\mu$ qualquer constante complexa.

- Vamos resolver a equaçao para $\Phi(\phi)$. Se fizermos $\mu = m^2$, verifique que a função

$$\boxed{\Phi(\phi)=e^{im\phi}}$$

satisfaz a segunda das equações diferenciais acima. Veja que $m$, assim como $\mu$, por enquanto pode ser qualquer número complexo. Essa (a menos de uma constante multiplicativa) é a solução geral para $\Phi(\phi)$

- No entanto, $\phi$ se restringe aos valores $0 \le \phi \le 2\pi$ e os extremos representam o mesmo ponto no espaço, o que significa que temos uma condição de contorno na forma

$$\Phi(0)=\Phi(2\pi)$$

ou seja $m$ é um número inteiro:

$$m = 0,\,\pm 1,\,\pm 2,\,\ldots$$

- Cuidado!!! esse $m$ é diferente da massa $m$ (dificilmente haverá oportunidade para confusão).

# Demonstração: $m$ é inteiro

- Sendo $\Phi(\phi) = e^{im\theta}$ e considerando a condição $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, temos:

$$\Phi(0) = 1$$

  e

$$\Phi(2\pi) = e^{i2\pi m}$$

  e portanto

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

- No entanto, considere a identidade de Euler, $e^{ix} = \cos x + i \operatorname{sen} x$, e faça $x = 2\pi q$, sendo $q$ qualquer número inteiro. Isso fornece

$$e^{i2\pi q} = \cos(2\pi q) + i \operatorname{sen}(2\pi q)$$

  Mas, se $q$ é um inteiro,

$$\cos(2\pi q) = 1, \quad \operatorname{sen}(2\pi q) = 0 \quad \Rightarrow \quad e^{i2\pi q} = 1$$

  o que nos leva a concluir que $m$, asim como $q$, é um número inteiro.

$\square$

# A equação angular

## dependência em $\theta$

- Usando $\mu = m^2$ (com $m$ inteiro), reescrevemos a equação para $\Theta(\theta)$ como

$$\frac{1}{\Theta}\,\text{sen}\,\theta\,\frac{d}{d\theta}\left(\text{sen}\,\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \lambda\,\text{sen}^2\,\theta = m^2$$

- Resolver essa equação não é nada simples!

(*fast forward...* Não vamos deduzir a solução — vamos deixar pra fazer isso com a parte radial! )

- A solução é

$$\boxed{\Theta(\theta) = P_l^m(\cos\theta)}$$

em que $l$ é um inteiro não-negativo tal que $\lambda = l(l+1)$ e $P_l^m(x)$ é a **função associada de Legendre,** definida por

$$\boxed{P_l^m(x) = \left(1 - x^2\right)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x)}$$

sendo $P_l(x)$ o l-ésimo **polinômio de Legendre,** dado pela **fórmula de Rodrigues:**

$$\boxed{P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l \left(x^2 - 1\right)^l}$$

- vamos calcular explicitamente algus exemplos →

# Polinômios de Legendre $P_l(x)$

- Polinômios de Legendre:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l (x^2-1)^l$$

$$P_0(x) = \frac{1}{2^0 0!} = 1$$

$$P_1(x) = \frac{1}{2^1 1!}\left(\frac{d}{dx}\right)(x^2-1) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2^2 2!}\left(\frac{d}{dx}\right)^2 (x^2-1)^2 = \frac{3x^2-1}{2}$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2^3 3!}\left(\frac{d}{dx}\right)^3 (x^2-1)^3 = \frac{5x^3-3x}{2}$$

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

- $P_l(x)$ é um polinômio de grau $l$
- $l$ deve ser um inteiro não-negativo para fazer sentido:

$$l = 0, 1, 2, \ldots$$

- $P_l(x)$ é uma função par (ímpar) se $l$ é par (ímpar)

# A função associada de Legendre $P_l^m(x)$

- Funções associadas de Legendre:

$$P_l^m(x) = \left(1-x^2\right)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x)$$

$$P_0^0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) = x$$

$$P_1^1(x) = \sqrt{1-x^2}$$

$$P_2^0(x) = \frac{3x^2-1}{2}$$

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

$$P_2^2(x) = 3\left(1-x^2\right)$$

- $m$ precisa ser inteiro
- $P_l^m(x) = P_l^{-m}(x)$
- se $|m| > l \Rightarrow P_l^m = 0$ (que não faz sentido físico)
- $\Rightarrow$ para um dado $l$, existem $2l+1$ possíveis $m$:

$$m = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l$$

# A função $\Theta(\theta) = P_l^m(\cos\theta)$

- Estamos realmente interessados na função $\Theta(\theta) = P_l^m(\cos\theta)$
- Repare que, se $x = \cos\theta \Rightarrow \sqrt{1-x^2} = \operatorname{sen}\theta$,
- $\Rightarrow P_l^m(\cos\theta)$ é sempre um polinômio em $\cos\theta$, multiplicado por $\operatorname{sen}\theta$ se $|m|$ é ímpar

| | |
|---|---|
| $P_0^0 = 1$ | $P_2^0 = (3\cos^2\theta - 1)/2$ |
| $P_1^1 = \operatorname{sen}\theta$ | $P_3^3 = 15\operatorname{sen}\theta(1-\cos^2\theta)$ |
| $P_1^0 = \cos\theta$ | $P_3^2 = 15\operatorname{sen}^2\theta\cos\theta$ |
| $P_2^2 = 3\operatorname{sen}^2\theta$ | $P_3^1 = 3\operatorname{sen}\theta(5\cos^2\theta - 1)/2$ |
| $P_2^1 = 3\operatorname{sen}\theta\cos\theta$ | $P_3^0 = (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)/2$ |

# Normalização da função de onda

- A normalização da função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ exige que

$$\langle \psi \mid \psi \rangle = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$$

- Mas nossa solução separável é

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

e portanto

$$\langle \psi \mid \psi \rangle = \iiint |R(r)\, Y(\theta, \phi)|^2\, d\mathbf{r} = 1$$

- Mas o **elemento de volume** em coordenadas esféricas é

$$d\mathbf{r} = r^2 \operatorname{sen}\theta dr\, d\theta\, d\phi$$

$$\Rightarrow \langle \psi \mid \psi \rangle = \iiint |R(r)\, Y(\theta, \phi)|^2\, r^2 \operatorname{sen}\theta dr\, d\theta\, d\phi = \int |R(r)|^2 r^2 dr \iint |Y(\theta, \phi)|^2 \operatorname{sen}\theta d\theta\, d\phi = 1$$

- É mais conveniente normalizar $R$ e $Y$ separadamente:

$$\boxed{\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1}$$

$$\boxed{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y(\theta, \phi)|^2 \operatorname{sen}\theta d\theta\, d\phi = 1}$$

# Harmônicos esféricos

- As funções $Y(\theta,\phi)$ normalizadas de acordo com a equação

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|Y(\theta,\phi)|^2 \operatorname{sen}\theta d\theta\, d\phi = 1$$

  são chamadas de **harmônicos esféricos**
- Já vimos que eles estão indexados por dois **números quânticos:** $Y_l^m$
  - $l$: **número quântico azimutal** $\quad l = 0, 1, 2, \ldots$
  - $m$: **número quântico magnético** $\quad m = -l, \ldots -1, 0, 1, \ldots, l$
- Usando as expressões obtidas $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$:

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = AP_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$$

  sendo $A$ a constante de normalização, encontrada calculando a integral acima.
- Fica como exercício (boa sorte...) demonstrar que, normalizando, obtemos

$$\boxed{Y_l^m(\theta,\phi) = \epsilon\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,e^{im\phi}\,P_l^m(\cos\theta)}$$

  sendo

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m, & m > 0 \\ 1, & m \leq 0 \end{cases}$$

# Exercícios

## Exercícios

8. Monte $Y_0^0$ e $Y_2^1$ a partir das equações vistas. Certifique-se de que estejam normalizados e são ortogonais entre si, por integração direta.
9. Mostre que
$$\Theta(\theta) = A \ln\left(\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}\right)$$
satisfaz a equação diferencial para $\Theta$ com $l = m = 0$. Essa solução, no entanto, é inaceitável fisicamente. Por quê?
10. Use a fórmula de Rodrigues para demonstrar a condição de ortogonalidade dos polinômios de Legendre:
$$\int_{-1}^{1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1}$$

# A equação radial

- Voltemos agora à parte radial da função de onda separável: vimos que

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

- Já vimos que $\lambda = l(l+1)$, sendo $l$ um inteiro não-negativo
- Vamos então reescrever a equação radial como

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

- Para simplificar, vamos fazer a seguinte mudança de variáveis de $R$ para $u$ tal que

$$\boxed{R(r) = \frac{u(r)}{r}}$$

- Com isso,

$$\frac{dR}{dr} = \frac{r(du/dr) - u}{r^2}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = \frac{du}{dr} + r\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{du}{dr} = r\frac{d^2u}{dr^2}$$

$\rightarrow$

# A equação radial

- Fazendo as substituições necessárias:

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

  que pode ser rearranjada de forma muito sugestiva:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r) = Eu(r)}$$

- Essa equação é **idêntica na forma** à equação de Schrödinger unidimensional (ESIT),

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_{ef}(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

  com uma **energia potencial efetiva**

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$$

- O termo extra adicionado ao potencial $V(r)$ é chamado de **termo centrífugo,** pois tende a jogar a partícula para longe da origem (assim como faria seu análogo clássico)
  - veja que, se $l = 0$, as equações 1D e 3D ficam realmente idênticas

# Normalização da função radial

- A condição de normalização de $R(r)$ é

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$

- usando a nova variável $u(r)$, definida por

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

  a condição de normalização fica um pouco mais simples:

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1$$

# Aplicação a problemas concretos

- Precisamos resolver a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=Eu(r)$$

- Mas não podemos ir mais longe sem definir um potencial $V(r)$ específico

# Aplicação a problemas concretos

- Precisamos resolver a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r) = Eu(r)$$

- Mas não podemos ir mais longe sem definir um potencial $V(r)$ específico

Próxima aula: **átomo de hidrogênio**