

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

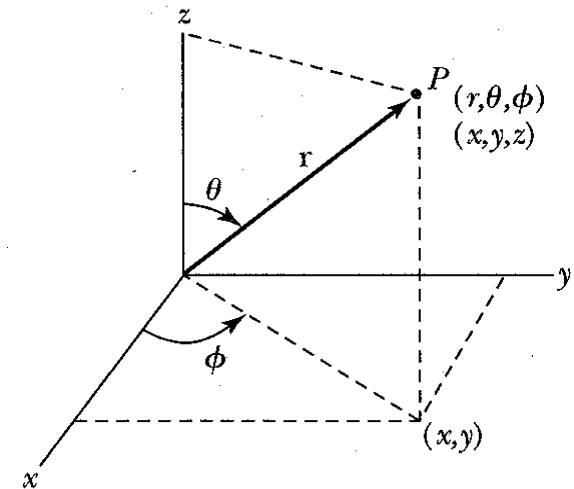
Equação de Schrödinger em 3D: $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$

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

Podemos, então, escrever a eq. de Schrödinger como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\Psi + \Lambda^2\Psi\right) + V(r)\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

$$\text{com } \Lambda^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$



Vamos procurar soluções do tipo: $\Psi = \psi(r, \theta, \phi)e^{-iEt/\hbar}$
nas quais a dependência temporal é parametrizada por um autovalor da energia, E .

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Essa solução satisfaz a equação de autovalores: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E\Psi$

Assim, o estado Ψ é um estado estacionário, cuja função de onda fornece uma densidade de probabilidade independente do tempo, $|\Psi|^2 = |\psi|^2$ e cuja energia tem incerteza zero.

A autofunção espacial, ψ , e a energia, E , são determinadas pela solução da equação independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi + \Lambda^2 \psi \right) + V(r) \psi = E \psi.$$

$$\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = E$$

Separação de variáveis

Vamos procurar uma solução do tipo: $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

Pois assim podemos reorganizar a equação como:

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \psi = -\Lambda^2 \psi \quad [\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)]$$

e, portanto, como o potencial só depende de r :

$$\frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} Y + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R Y = -R \Lambda^2 Y$$

Isso separa as dependências angulares e radial.

Dividindo por RY :

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

Vemos que o lado esquerdo só depende de r , enquanto que o direito só depende de θ e ϕ .

Essa igualdade entre funções de variáveis diferentes só pode valer se ambas forem iguais a uma constante. Então:

$$-\Lambda^2 Y = \lambda Y \quad \text{e} \quad \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R = \lambda R$$

A nossa hipótese inicial será válida se conseguirmos encontrar soluções para as equações acima, que são ligadas pela constante λ .

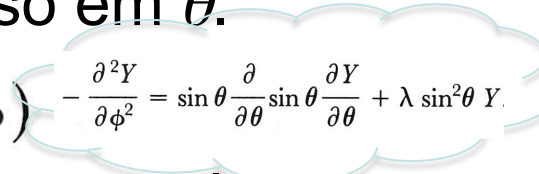
Vamos tratar inicialmente da parte angular. Lembrando do operador Λ^2 :

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Podemos multiplicar por $\sin^2 \theta$ e reorganizar:

$$-\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \lambda \sin^2 \theta Y.$$

E aí podemos fazer a segunda separação de variáveis, uma vez que o lado esquerdo só opera em ϕ e o direito só em θ .

Propomos então uma forma: $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$  $-\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \lambda \sin^2 \theta Y$, que, substituída na equação acima e dividida por $\Theta\Phi$, leva a:

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

Assim, $\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0$. E dividindo o termo em θ por $\sin^2 \theta$:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

A equação em ϕ é bem conhecida e tem soluções oscilatórias da forma:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}, \text{ com } m \text{ positivo ou negativo.}$$

Aí aparece uma diferença fundamental com a partícula na caixa 3D: a variável ϕ é cíclica e se repete após o intervalo $[0, 2\pi]$.

Então, para garantir a unicidade da função de onda, temos que impor uma condição de periodicidade à autofunção:

$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$ o que implica em:

$$Ae^{\pm im(\varphi + 2\pi)} = Ae^{\pm im\varphi} \Rightarrow e^{\pm 2\pi im} = 1. \text{ Portanto: } \cos 2\pi m \pm i \sin 2\pi m = 1$$

Portanto os valores de m ficam restritos, uma vez que m tem ser inteiro.

A eq. para θ é mais complicada e não vou resolvê-la aqui, vocês devem olhar no item 15.4 do Caruso & Oguri, por exemplo. A variável θ varre o intervalo $[0, \pi]$ e a equação apresenta descontinuidades infinitas nos extremos, por conta dos zeros do $\sin\theta$. As únicas soluções finitas e unívocas de $\Theta(\theta)$ são aquelas para as quais a constante de separação λ é tal que:

$$\lambda_\ell = \ell(\ell + 1), \ell = 0, 1, 2, \dots$$

De tal forma que ao inteiro m junta-se um outro inteiro, ℓ , na determinação das soluções aceitáveis. Esses inteiros são ligados por uma condição que envolve o intervalo de valores aceitáveis para m : $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$.

Dessa forma as soluções aceitáveis são identificadas como $\Theta_{\ell m}(\theta)$ para enfatizar o fato de que as funções variam com ℓ e m .

Combinando as soluções para θ e ϕ , temos: $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta)e^{im\phi}$

Essas funções são chamadas de harmônicos esféricos e têm suas propriedades caracterizadas pelas seguintes equações de autovalor:

$$-\Lambda^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1)Y_{\ell m} \quad \text{e} \quad \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell m} = mY_{\ell m}$$

São normalizados de acordo com a relação:

$$1 = \int_{\text{all } \Omega} |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad \text{com } d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi. \text{ Alguns exemplos:}$$

$$\ell = 0$$

$$m = 0$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\ell = 1$$

$$m = 1$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$m = 0$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$m = -1$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$\ell = 2$$

$$m = 2$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$m = 1$$

$$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$m = 0$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$m = -1$$

$$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$m = -2$$

$$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

**Harmônicos
esféricos**

A importância dos harmônicos esféricos fica mais clara quando lembramos os operadores do momento angular:

$$L^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda^2 \quad \text{e} \quad L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

De forma que podemos reescrever as equações de autovalores como:

$$-\hbar^2 \Lambda^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m} \quad \text{e} \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell m} = \hbar m Y_{\ell m}.$$

Essas 2 equações nos mostram que os harmônicos esféricos são simultaneamente autofunções dos operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$.

Assim os estados estacionários, associados a um potencial central, apresentam autofunções de L^2 e L_z tais que:

1. os autovalores de L^2 são iguais a $\hbar^2 \ell(\ell+1)$, sendo ℓ um inteiro não negativo;
2. os autovalores de L_z são iguais a $\hbar m$, sendo m um inteiro, tal que: $-\ell \leq m \leq \ell$.

Isso mostra que os valores possíveis de L^2 e de L_z são discretos, evidenciando a quantização do momento angular.

Mostra também que essas grandezas podem ser determinadas com incerteza nula.

Porque o tratamento especial para L_z ?

Vamos analisar as componentes cartesianas de L : $\mathbf{L} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\Lambda}$

$$\Lambda_x = y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, \quad \Lambda_y = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}, \quad \text{e} \quad \Lambda_z = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}.$$

$$\text{E assim, } \Lambda_x \Lambda_y - \Lambda_y \Lambda_x = -\Lambda_z,$$

$$\Lambda_y \Lambda_z - \Lambda_z \Lambda_y = -\Lambda_x,$$

$$\Lambda_z \Lambda_x - \Lambda_x \Lambda_z = -\Lambda_y.$$

Vamos assumir a existência de um estado no qual o vetor $\mathbf{L}$ tenha um valor bem definido, dado por: $\hbar(\ell_x \hat{\mathbf{x}} + \ell_y \hat{\mathbf{y}} + \ell_z \hat{\mathbf{z}})$

Se a nossa hipótese é verdadeira, então: $\frac{\hbar}{i} \Lambda_x \Psi = \hbar \ell_x \Psi,$

$$\frac{\hbar}{i} \Lambda_y \Psi = \hbar \ell_y \Psi,$$

Nesse caso, podemos escrever:

$$\frac{\hbar}{i} \Lambda_z \Psi = \hbar \ell_z \Psi.$$

$$\ell_z \Psi = -i \Lambda_z \Psi = i(\Lambda_x \Lambda_y - \Lambda_y \Lambda_x) \Psi$$

$$\ell_z \Psi = i(i \ell_x i \ell_y - i \ell_y i \ell_x) \Psi$$

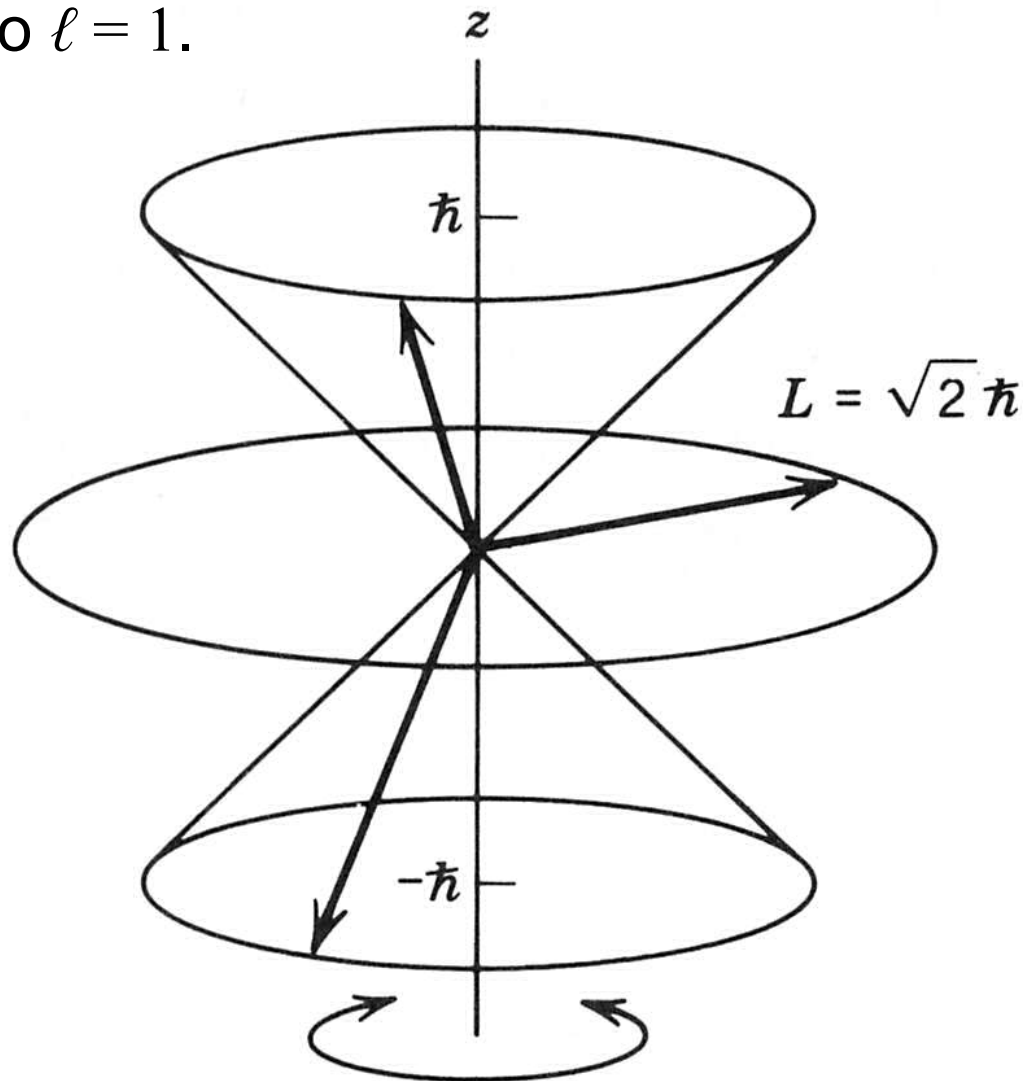
mostrando que ℓ_z se anula nesse estado.

De maneira análoga podemos mostrar que ℓ_x e ℓ_y também se anulam.

Portanto um estado pode ter o vetor $\mathbf{L}$ com valor bem definido, desde que esse valor seja nulo.

Apenas uma das observáveis L_x , L_y ou L_z pode ser determinada com incerteza nula e a escolhida foi L_z .

A figura abaixo mostra os valores do momento angular para o caso $\ell = 1$.



incerto

Não confundir com precessão!

Rotor quântico

Vamos tratar o caso da rotação de um corpo rígido, que corresponde a 2 massas pontuais, ligadas por uma barra rígida e sem massa. Consideremos rotação livre em torno de um eixo perpendicular à barra.

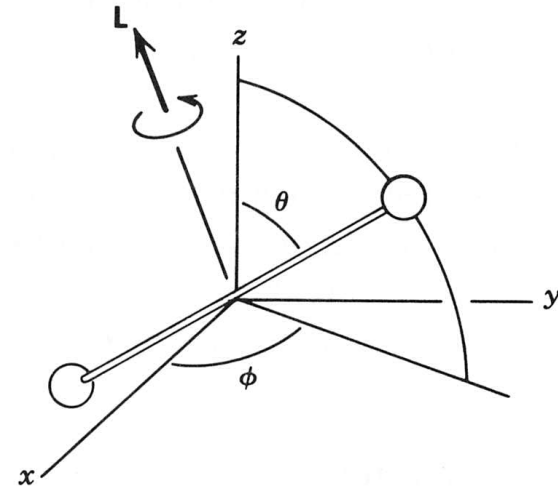
A energia cinética é então: $\frac{L^2}{2I} = E$

Quanticamente o rotor é descrito por uma função de onda, tal que: $-\frac{\hbar^2}{2I}\Lambda^2\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$. A função de onda do estado estacionário

é dada por: $\Psi = \psi(\theta, \phi)e^{-iEt/\hbar}$

sendo ψ e E determinadas pela equação: $-\Lambda^2\psi = \frac{2I}{\hbar^2}E\psi$

que nos remete aos harmônicos esféricos.

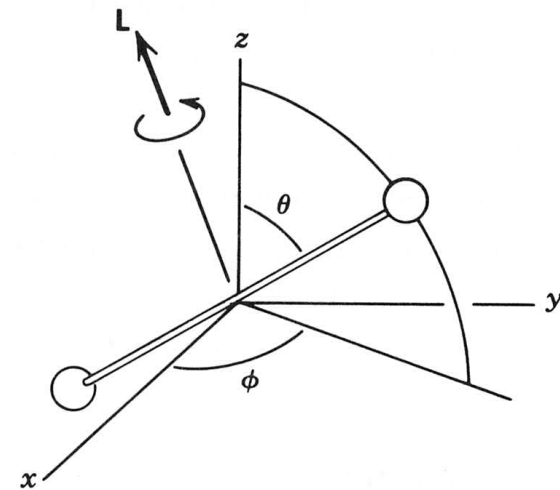


Rotor quântico

Assim: $\psi_{\ell m} = Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

com os autovalores da energia dados por:

$$E_{\ell} = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1)$$



Assim, as funções de onda dos estados estacionários são

univocamente determinadas por: $\Psi_{\ell m} = Y_{\ell m}(\theta, \phi) e^{-iE_{\ell}t/\hbar}$

Notem que as energias só dependem de ℓ , e que cada ℓ apresenta $2\ell + 1$ diferentes funções de onda, correspondentes a diferentes valores de m . Ou seja, temos $2\ell + 1$ estados degenerados para cada E_{ℓ} . As funções de onda são normalizadas e são autofunções dos operadores L^2 e L_z :

$$-\hbar^2 \nabla^2 \Psi_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \Psi_{\ell m} \quad \text{e} \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Psi_{\ell m} = \hbar m \Psi_{\ell m}.$$

Por conta da dependência em ϕ dos harmônicos esféricos, a densidade de probabilidade é independente de ϕ :

$$|\Psi_{\ell m}|^2 = |Y_{\ell m}|^2 = |\Theta_{\ell m}(\theta)|^2.$$

Essa propriedade está ligada ao princípio da incerteza. A relação entre L_z e ϕ é a mesma que a relação entre p_x e x :

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{e} \quad L_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \text{Assim:} \quad \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \quad \Delta \phi \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

Como $\Psi_{\ell m}$ é autofunção de L_z , a incerteza em L_z é zero e a em ϕ é infinita, portanto a distribuição nessa variável é uniforme.

Vejamos algumas densidades de probabilidade angulares, para o caso $\ell = 1$:

$$|\Psi_{11}|^2 = |\Psi_{1-1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \quad \text{e} \quad |\Psi_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta.$$

$$\ell = 0$$

$$m = 0$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\ell = 1$$

$$m = 1$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$m = 0$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$m = -1$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$\ell = 2$$

$$m = 2$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$m = 1$$

$$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$m = 0$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$m = -1$$

$$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$m = -2$$

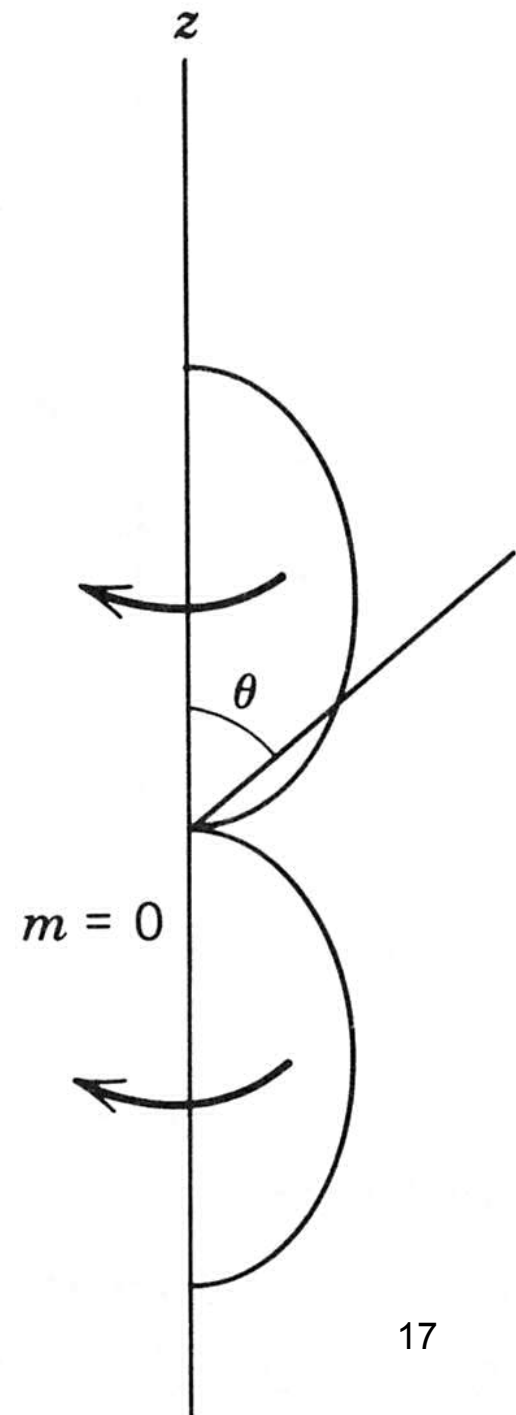
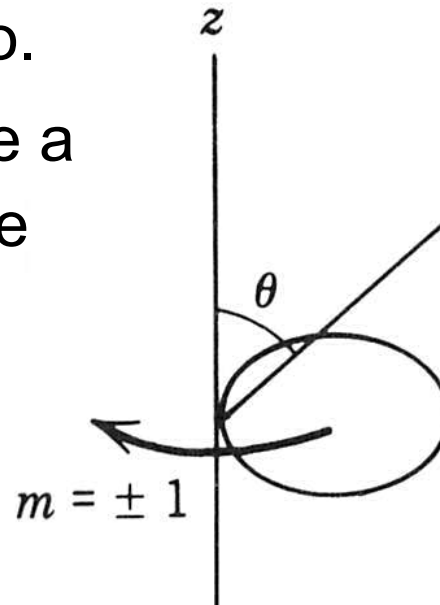
$$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

Harmônicos esféricos

$$|\Psi_{11}|^2 = |\Psi_{1-1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2\theta \quad \text{e} \quad |\Psi_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta$$

As distribuições em θ são mostradas nas figuras ao lado: a distância da origem até a linha representa o valor da probabilidade naquela direção.

A independência de ϕ permite a visualização da distribuição de probabilidade no espaço imaginando a figura formada pela rotação das figuras desenhadas, como sugerido no gráfico.



Suponhamos agora que desejemos medir a probabilidade de encontrar o rotor em uma certa orientação.

Preparamos um conjunto com muitos rotores idênticos, todos com a mesma energia E_ℓ .

Como os estados são degenerados, $2\ell + 1$ para cada E_ℓ , temos que fazer a média sobre as densidades de probabilidade dos diferentes estados. No caso $\ell = 1$:

$$\frac{1}{3} \left\{ |\Psi_{11}|^2 + |\Psi_{10}|^2 + |\Psi_{1-1}|^2 \right\} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{3}{4\pi} (\sin^2\theta + \cos^2\theta) \right\} = \frac{1}{4\pi}.$$

O resultado constante reflete a simetria rotacional do problema. O resultado independe dos ângulos porque a dinâmica não pode identificar uma direção privilegiada no espaço, que poderia ser usada como escolha do eixo z .