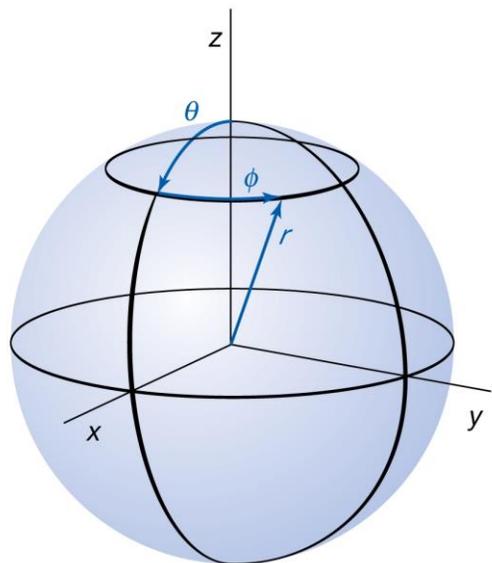


Aula 14

**Rotação a 3 Dimensões
(Modelo da Partícula numa Esfera
ou **Rotor Rígido** 3D)**



Rotação a 3 dimensões

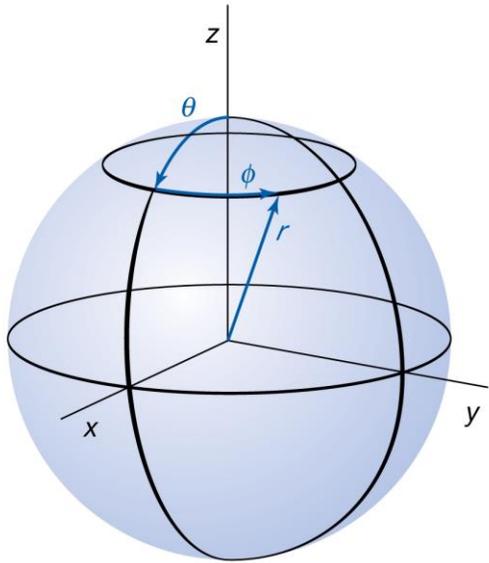
Aplicação:

O movimento rotacional a 3 dimensões inclui o movimento dos elétrons em torno dos núcleos e das moléculas em torno de si próprias.

O seu estudo é, por isso, essencial para:

- Descrever a estrutura eletrónica de átomos e moléculas
- Usando espectroscopia rotacional, obter informação estrutural (distâncias e ângulos de ligação) sobre moléculas em fase gasosa

Modelo da Partícula numa Esfera



Condições:

- Partícula livre ($V = 0$)
- Massa: m
- Esfera de raio r

Equação de Schrödinger a 3 dimensões:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \boxed{V} \psi = E \psi \quad (14.1)$$

$V = 0$

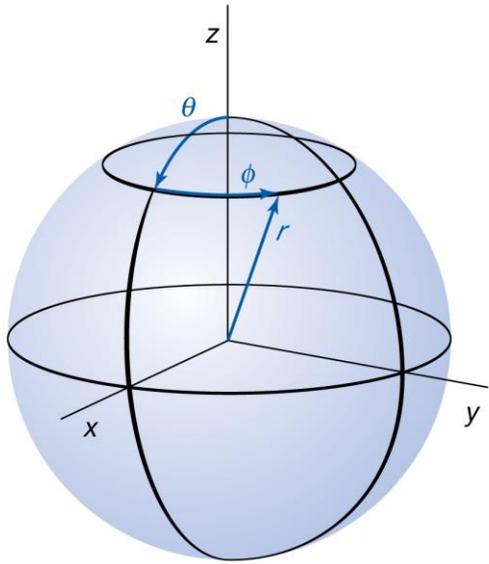
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = E \psi \quad (14.2)$$

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

Operador laplaciano
ou **nabla quadrado**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (14.3)$$

É mais conveniente resolver o problema em coordenadas esféricas:



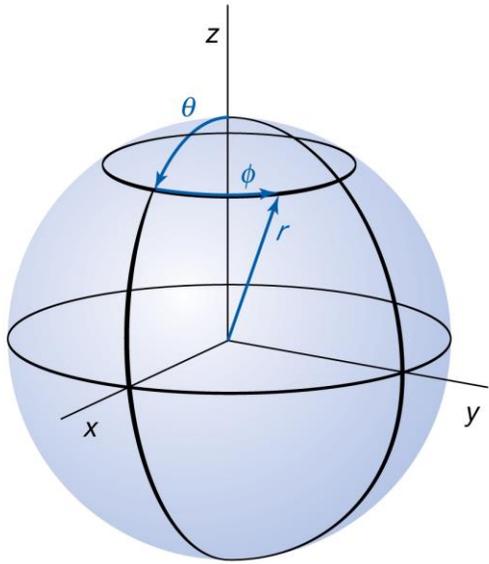
$$\begin{aligned}
 x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\
 y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\
 z &= r \cos \theta
 \end{aligned}
 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \tan \phi = \frac{y}{x} \end{array} \right. \quad (14.4)$$

Em coordenadas esféricas o operador **nabla** escreve-se:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (14.5)$$

\uparrow Legendriano

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (14.6)$$



Uma vez que r é constante:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

A equação de Schrödinger fica:

$$\frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

$$\Lambda^2 \psi = -\frac{2mr^2 E}{\hbar^2} \psi$$

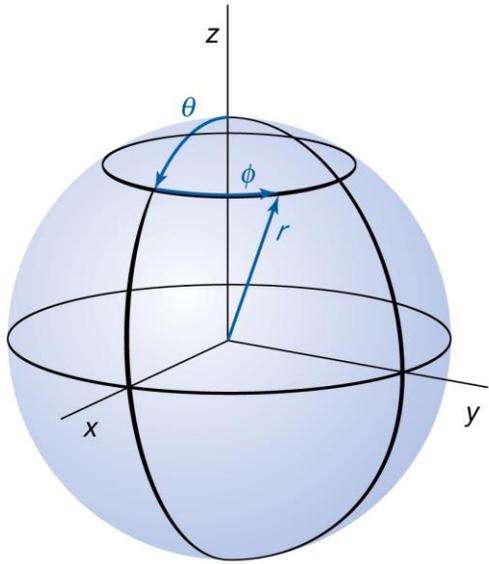
$$\Lambda^2 \psi = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi$$

$$\Lambda^2 \psi = -\varepsilon \psi$$

$$\varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

(14.6)

(14.7)



A função de onda depende de θ e ϕ :

$$\psi(\theta, \phi)$$

Mas é separável num produto de duas funções, cada uma delas dependendo apenas de θ ou ϕ :

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

Usando uma estratégia semelhante ao utilizada no caso da partícula na caixa bidimensional:

$$\frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2(\Theta\Phi)}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial(\Theta\Phi)}{\partial\theta} \right) = -\varepsilon\Theta\Phi \quad (14.8)$$

$$\frac{\Theta}{\text{sen}^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{\Phi}{\text{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} = -\varepsilon\Theta\Phi$$

Dividindo por $\Theta\Phi$

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

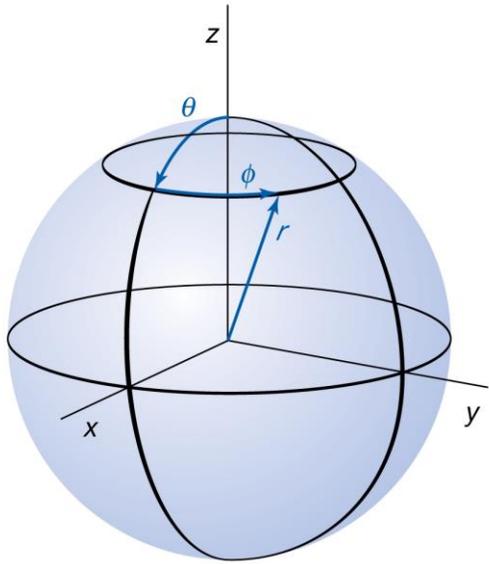
Multiplicando por $\text{sen}^2\theta$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{\text{sen}\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon\text{sen}^2\theta = 0 \quad (14.9)$$

Só depende de ϕ .

Só depende de θ .

A função de onda é, assim, separável em duas funções, cada uma delas dependendo apenas de θ ou ϕ :



$$\psi(\theta, \phi) = \Theta\Phi \quad (14.10)$$

$$\underbrace{\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}}_{\text{Só depende de } \phi} + \underbrace{\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \epsilon \sin^2\theta}_{\text{Só depende de } \theta} = 0 \quad (14.11)$$

Só depende de ϕ .

(A)

Só depende de θ .

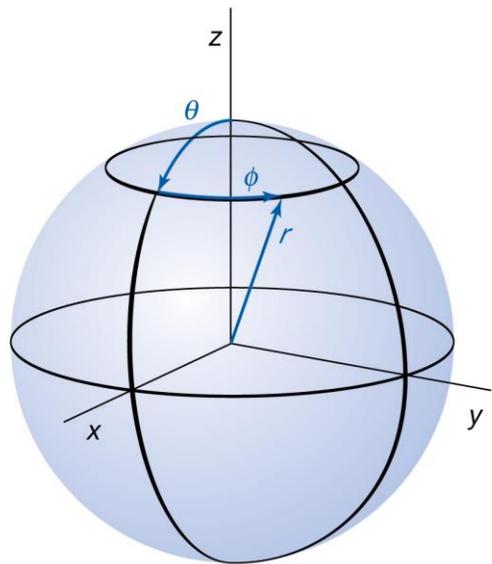
(B)

Uma vez que a soma A+B deve ser igual a zero, as duas partes da equação podem ser igualadas a constantes simétricas:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \epsilon \sin^2\theta = m_l^2 \quad (14.12)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad (14.13)$$

Usa-se m_l^2 como constante de separação antecipando o aparecimento de $\sqrt{m_l^2}$ em equações posteriores.



Resolução de A:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (14.14)$$

Esta equação tem por soluções

$$\Phi = A_{m_l} e^{im_l \phi} \quad (14.15)$$

$$\Phi = A_{-m_l} e^{-im_l \phi} \quad (14.16)$$

O requisito que Φ seja uma função unívoca implica que:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \quad (14.17)$$

donde:

$$A_{m_l} e^{im_l(\phi + 2\pi)} = A_{m_l} e^{im_l \phi} \quad (14.18)$$

$$A_{-m_l} e^{-im_l(\phi + 2\pi)} = A_{-m_l} e^{-im_l \phi} \quad (14.19)$$

Estas duas equações implicam que:

$$e^{\pm 2\pi m_l} = 1 \quad (14.20)$$

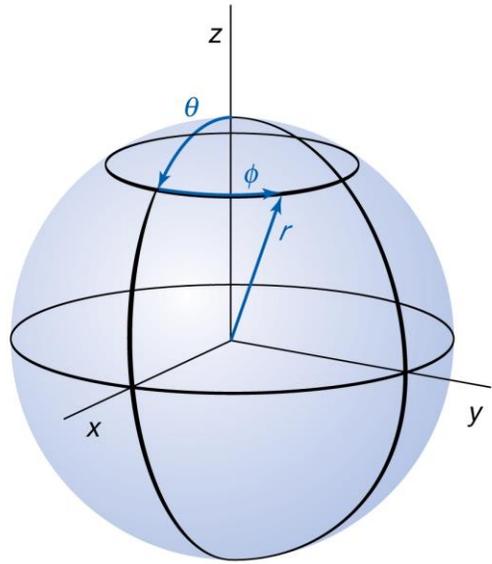
ou seja:

$$\cos(2\pi m_l) \pm i \operatorname{sen}(2\pi m_l) = 1 \quad (14.21)$$

o que implica:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (14.22)$$

Tal como no caso da partícula no anel, o número quântico magnético m_l surge naturalmente das condições fronteira a que a rotação em torno do equador deve obedecer.



O valor de A_{m_l} pode ser encontrado a partir da condição de normalização:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^2 d\phi = 1 \quad (14.22)$$

$$|A_{m_l}|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

$$|A_{m_l}|^2 2\pi = 1$$

$$|A_{m_l}| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Donde:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (14.23)$$

Resolução de B:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon \sin^2\theta - m_l^2 = 0 \quad (14.24)$$

Esta equação é muito mais difícil de resolver do que a (14.13), porque nem todos os coeficientes são constantes. Quando é resolvida conclui-se que:

$$\varepsilon = l(l+1) \quad (14.25)$$

onde l representa o **número quântico de momento angular orbital**, tal que:

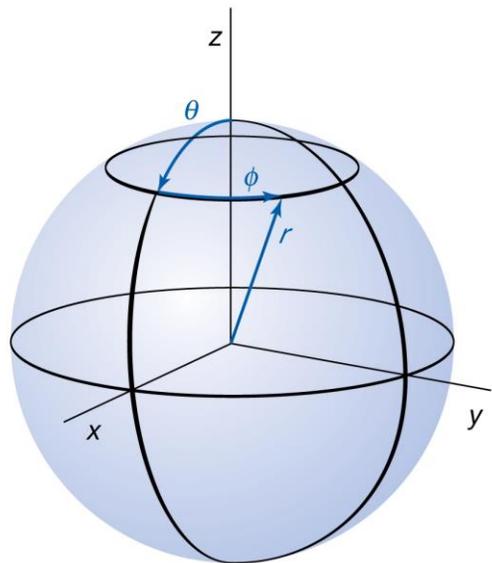
$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (14.26)$$

Existe uma relação entre l e o **número quântico magnético**, m_l :

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (14.27)$$

sendo que **para cada valor de l há $2l+1$ valores de m_l** .

Assim, resolução da equação (14.11) faz surgir o número quântico de momento angular orbital, l , que, por razões apresentadas adiante, impõe limites aos valores aceitáveis de m_l .



Soluções de $\psi(\theta, \phi)$:

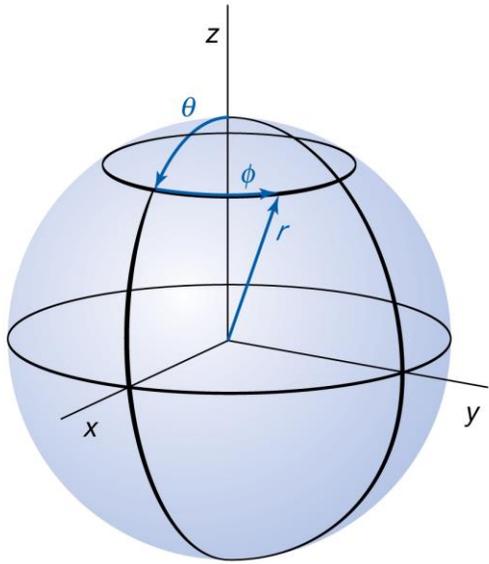
As soluções aceitáveis de

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta\Phi \quad (14.10)$$

depois de normalizadas designam-se por harmónicas esféricas. Representam-se por

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

e estão tabeladas em função de l e m_l

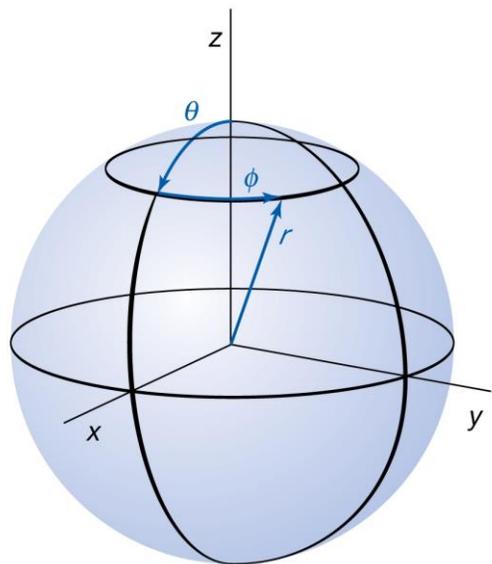


Harmónicas Esféricas

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

Quantificação de E

Da equação (14.6) vem:



$$I = mr^2 \quad \begin{cases} E = \frac{\varepsilon \hbar^2}{2I} \end{cases} \quad (14.28)$$

$$\varepsilon = l(l+1) \quad \begin{cases} E = \frac{\varepsilon \hbar^2}{2mr^2} \end{cases} \quad (14.29)$$

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (14.30)$$

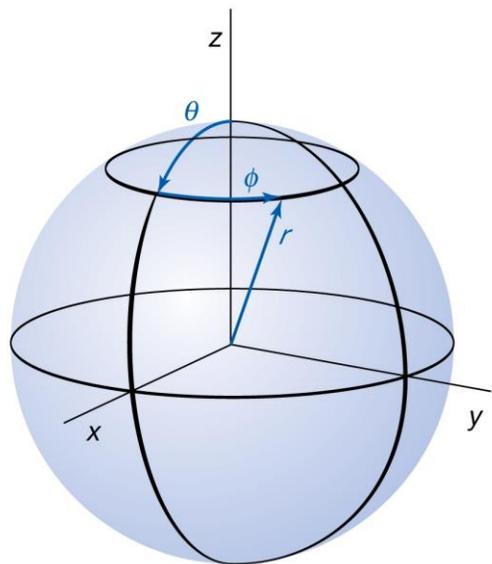
$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \begin{cases} E = l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2} \end{cases} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (14.31)$$

As equações (14.30) ou (14.31) mostram que:

- A energia da partícula está quantificada.
- Depende de l mas não de m_l

Quantificação de J e J_z

Tanto o momento angular total J como a sua projeção segundo o eixo dos z , J_z , estão quantificados. De facto, vimos na aula anterior que:



$$\begin{aligned}
 I = mr^2 & \begin{cases} E = \frac{J^2}{2I} \\ J^2 = 2mr^2 E \\ J = \sqrt{2mr^2 l(l+1)} \frac{\hbar^2}{2mr^2} \\ \boxed{J = \hbar \sqrt{l(l+1)}} \quad l = 0, 1, 2, \dots \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{14.32}$$

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2}$$

$$\tag{14.33}$$

O momento angular é um vector:

- O comprimento é dado pela equação (14.33)
- Conforme mostra a Figura 1, a direção depende da orientação do movimento da partícula

Projetando J no eixo dos z conclui-se que:

$$\boxed{J_z = \hbar m_l}$$

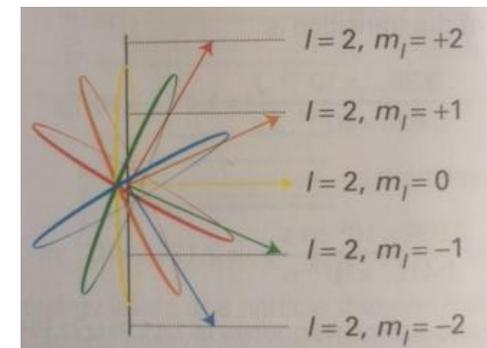


Figura 1

Quantificação de J_z

A projeção do momento angular total J segundo o eixo dos z , J_z , também está quantificada verificando-se :

$$\boxed{J_z = \hbar m_l} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (14.34)$$

Uma vez conhecido J_z , as components do momento angular segundo x e y ficam indeterminadas (resultado do Princípio de Incerteza).

Por essa razão J é normalmente representado como existindo algures na superfície de um cone (Figura 2) em que:

- A componente z é conhecida: $J_z = \hbar m_l$
- O comprimento também é conhecido: $J = \hbar \sqrt{l(l+1)}$
- J_x e J_y são desconhecidas

O número quântico m_l está limitado a valores que dependem de l

$$\boxed{m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l}$$

porque o momento angular em torno de um único eixo (i.e. J_x) não pode ser superior ao momento angular total (J)

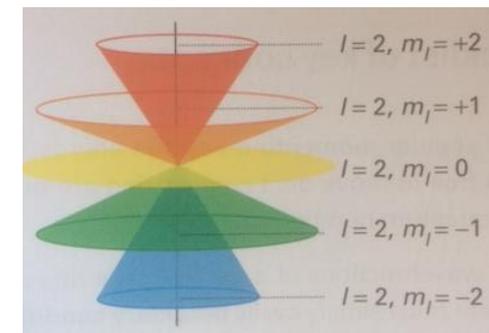
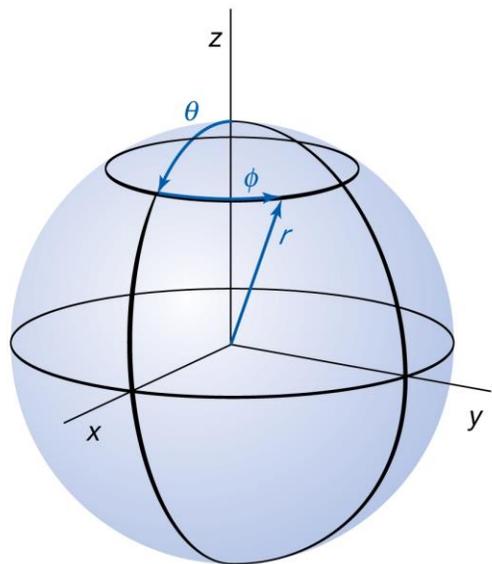
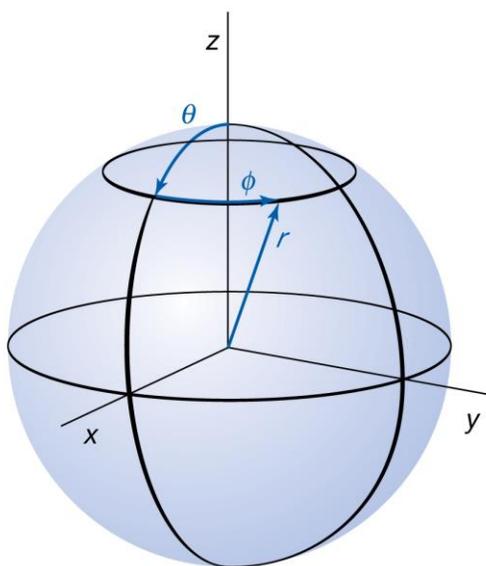


Figura 2

Ideias e Equações Chave



1. O **movimento de rotação** de uma partícula confinada à superfície de uma esfera é equivalente ao seu movimento através de uma pilha de anéis de diâmetros diferentes que em conjunto formam a superfície da esfera, com a condição adicional de que a partícula pode mover-se entre anéis.

2. a) A **energia** da partícula (que é apenas cinética pois foi assumido que $V = 0$) está quantificada

b) Depende de l mas não de m_l , porque o seu valor não é afetado pela orientação da rotação

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2} \quad l = 0, 1, 2, \dots \text{ (número quântico de momento angular orbital)}$$

3. a) O momento angular J está quantificado

b) Depende de l mas não de m_l

$$J = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

4. a) A projeção do momento angular Segundo z está quantificada

b) Depende apenas de m_l

$$J_z = \hbar m_l \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad \text{(Para cada valor de } l \text{ há } 2l+1 \text{ valores de } m_l)$$

5. O número quântico m_l está limitado a valores que dependem de l porque o momento angular em torno de um único eixo (i.e. J_x) não pode ser superior ao momento angular total (J)

Problema 7.D.2 (p. 345)

Considere uma partícula em rotação a 3 dimensões num estado com $l = 4$

- Calcule o valor correspondente de J .
- Indique os valores possíveis de m_l associados a esse estado.
- Represente vectorialmente J .

$$J = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

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

a) $l = 4$

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (J}\cdot\text{s)}$$

$$J = 4.47\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \sqrt{4(4+1)} = 4.71 \times 10^{-34}$$

b) $2l+1$ valores possíveis de m_l : $l = 4 \Rightarrow 9$ valores de m_l

c) Representação vectorial

