

Capítulo 1

Breve Revisão de Mecânica Quântica

Seguimos as secções 5.1 a 5.3 do Griffiths [1] e a secção 1.1 do meu texto de *Introdução à Teoria de Campo* [2]. É assumido como pré-requisito o conhecimento do essencial dos capítulos 1 a 5 do livro *Quantum Mechanics* do Griffiths [3].

1.1 Princípios básicos da mecânica quântica

A mecânica quântica [3, 4] baseia-se nos seguintes princípios:

- Para o estado físico existe uma função de estado $|\Phi\rangle$ que contém toda a informação possível sobre o sistema. Na maior parte dos casos tratemos com uma representação do estado $|\Phi\rangle$ em termos das coordenadas, a chamada função de onda $\Psi(q_i, s, t)$ onde s designa outros números quânticos para além dos possíveis de descrever a partir das coordenadas (por exemplo o spin). $|\Psi(q_i, s_i, t)|^2 \geq 0$ tem a interpretação duma densidade de probabilidade de encontrar o sistema num estado com coordenadas q_i , números quânticos internos s_i , no instante t .
- As observáveis físicas são representadas por operadores hermíticos lineares. Por exemplo

$$p_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (1.1)$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.2)$$

- Um estado $|\Phi\rangle$ do sistema é um estado próprio de operador Ω se

$$\Omega |\Phi_n\rangle = \omega_n |\Phi_n\rangle \quad (1.3)$$

onde $|\Phi_n\rangle$ é o estado próprio a que corresponde o valor próprio ω_n . Se Ω for hermitico então os ω_n são reais. Na representação das *coordenadas* temos

$$\Omega(q, s, t)\Psi(q, s, t) = \omega_n \Psi(q, s, t) \quad (1.4)$$

- Existe um conjunto completo e ortonormal de funções próprias, Ψ_n , dum conjunto completo de operadores que comutam $\{\Omega_1, \Omega_2, \dots\}$. Uma função de onda arbitrária pode ser expandida em termos desse conjunto completo

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n \quad (1.5)$$

- O resultado duma medição é qualquer um dos valores próprios. Se $\Psi = \sum_n a_n \Psi_n$ com $\Omega \Psi_n = \omega_n \Psi_n$ então o resultado da medição será o valor ω_n com probabilidade $|a_n|^2$. O valor médio duma observável é dado por

$$\langle \Omega \rangle_\Psi = \sum_s \int dq_1 \dots \Psi^*(q_i, s_i, t) \Omega \Psi(q_i, s_i, t) = \sum_n |a_n|^2 \omega_n \quad (1.6)$$

- A evolução no tempo dum sistema físico é dada pela equação

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (1.7)$$

- onde o Hamiltoniano H é um operador linear e hermitico. A linearidade implica o princípio de sobreposição e a hermiticidade conduz à *conservação* de probabilidade

$$\frac{d}{dt} \sum_s \int dq_1 \dots \Psi^* \Psi = \frac{i}{\hbar} \sum_s \int dq_1 \dots [(H \Psi)^* \Psi - \Psi^* (H \Psi)] = 0 \quad (1.8)$$

Exemplo 1.1 *Demonstre a afirmação anterior.*

A equação conjugada da Eq. (1.7) é

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = H \psi^* \quad (1.9)$$

onde usamos a hermiticidade de $H = H^\dagger$. Então multiplicando a Eq. (1.9) à direita por ψ e a Eq. (1.7) à esquerda por ψ^* e subtraindo obtemos

$$-i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) = -i\hbar \frac{\partial (\psi^* \psi)}{\partial t} = (H \psi^*) \psi - \psi^* H \psi \quad (1.10)$$

Integrando nas coordenadas e somando em todas as outras variáveis internas, obtemos então

$$\frac{d}{dt} \sum_s \int dq_1 \cdots \Psi^* \Psi = \frac{i}{\hbar} \sum_s \int dq_1 \cdots [(H\Psi)^* \Psi - \Psi^* (H\Psi)] = 0 \quad (1.11)$$

onde o último passo resulta da definição de operador hermitico. Na notação de Dirac

$$\langle H\psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle . \quad (1.12)$$

1.2 A equação de Schrödinger

A evolução dum sistema quântico, bem como a descoberta dos seus estados estacionários, é obtida resolvendo a equação de Schrödinger, Eq. (1.7). Para sistemas a 3 dimensões a equação escreve-se

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.13)$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.14)$$

é o operador Laplaciano.

Se $V(\vec{r})$ não depende do tempo a equação pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (1.15)$$

onde $\psi(\vec{r})$ satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.16)$$

que tem a forma duma equação aos valores próprios

$$H\psi = E\psi \quad (1.17)$$

onde ψ é a função própria do Hamiltoniano H , e E o seu valor próprio. Os estados que satisfazem a Eq. (2.5) são designados por estados estacionários com a energia E que resulta de resolver a Eq. (1.16).

Resulta que os valores para os quais a equação de Schrödinger independente do tempo tem soluções bem comportadas, isto é que satisfaçam a condição de normalização

$$\int d^3r |\Psi|^2 = 1 \quad (1.18)$$

são discretos. Para se ter uma ideia gráfica do que está a acontecer recomendo que façam o exercício 2.54 do Griffiths (Quantum Mechanics [3]).

Em muitos problemas o sistema tem simetria esférica. Nesse caso pode usar-se o resultado, válido em coordenadas esféricas,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (1.19)$$

onde \vec{L} é o operador momento angular, para separar ainda mais as soluções. Sabe-se que as funções próprias do operador L^2 são as harmônicas esféricas, isto é,

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.20)$$

$$L_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.21)$$

Notar que as harmônicas esféricas são funções próprias simultâneas dos operadores L_z e L^2 pois eles comutam.

Usando estes resultados, para o caso de simetria esférica $V(\vec{r}) = V(r)$, a equação de Schrödinger separa-se nas 3 variáveis r, θ e ϕ ,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.22)$$

onde a função radial satisfaz a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = ER \quad (1.23)$$

É por vezes conveniente escrever $R(r) = u(r)/r$. Então a função $u(r)$ satisfaz

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (1.24)$$

que é uma equação para um potencial a uma dimensão aumentada pela barreira centrífuga.

1.3 O átomo de hidrogénio

1.3.1 A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio

No nosso estudo simplificado vamos considerar o protão como fixo e o eletrão descrevendo um movimento em torno dele. Esta é uma boa aproximação, pois a massa do protão é cerca de 2000 vezes maior do que a do eletrão. Assim a energia potencial do eletrão no campo do protão é

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1.25)$$

onde r é a distância entre o eletrão e o protão. Como se trata dum potencial com simetria esférica (potencial central) as soluções são da forma geral,

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.26)$$

onde a equação radial é

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} \left[V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R + \frac{2mE}{\hbar^2} R = 0 . \quad (1.27)$$

As harmónicas esféricas são o produto das soluções das equações para θ e ϕ

$$\frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \ell(\ell+1) \sin \theta - \frac{m_\ell^2}{\sin \theta} \Theta = 0 . \quad (1.28)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_\ell^2 , \quad (1.29)$$

convenientemente normalizadas,

$$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \equiv N_{\ell m_\ell} P_\ell^{m_\ell}(\theta) e^{im_\ell \varphi}$$

$$N_{\ell m_\ell} = (-1)^m \left[\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m_\ell)!}{(\ell+m_\ell)!} \right]^{1/2} , \quad (1.30)$$

onde $P_\ell^{m_\ell}(\theta)$ são os polinómios associados de Legendre e a normalização é convencional.

O problema de encontrar as soluções gerais das Eqs. (1.27) e (1.28) pode ser revisto em qualquer curso básico em mecânica quântica (por exemplo Griffiths [3]). Para os nossos fins aqui basta-nos indicar sem demonstração os resultados.

i) Quando resolvemos a Eq. (1.29) para $\Phi(\phi)$ encontramos que as únicas soluções que satisfazem as condições apropriadas são aquelas para as quais m_ℓ é inteiro,

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.31)$$

ii) Quando resolvemos a Eq. (1.28) para $\Theta(\theta)$ encontramos que as únicas soluções que são *finitas* em todo o lado (para todos os θ 's) são aquelas em que

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \quad (1.32)$$

e

$$\ell \geq |m_\ell| . \quad (1.33)$$

iii) Quando resolvemos a equação radial para $R(r)$ encontramos que as únicas soluções que são finitas em toda a parte (isto é, para $0 \leq r \leq \infty$) são aquelas para as quais

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.34)$$

e

$$\ell < n . \quad (1.35)$$

Tomando em conta as Eqs. (1.31), (1.33) e (1.35) as restrições em m_ℓ e ℓ podem ser reescritas na forma seguinte:

$$\begin{aligned} m_\ell &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 . \end{aligned} \quad (1.36)$$

1.3.2 Significado físico dos resultados

- O facto mais importante destes resultados, é que *a energia do átomo é quantizada*. Tal como no caso do poço de potencial infinito a quantificação não resulta duma imposição *à priori*, mas antes das exigências físicas sobre as funções de onda.
- O segundo facto é que a expressão para a energia é exatamente a encontrada no átomo de Bohr, que como vimos, embora introduzida duma forma *ad hoc*, explicava os resultados experimentais. A energia depende somente do inteiro n , chamado *número quântico principal*.
- Como para cada valor de n há vários valores admissíveis para ℓ e m_ℓ , é possível o eletrão ter características diferentes e manter a mesma energia. Os estados ψ que têm a mesma energia para valores de ℓ e m_ℓ diferentes são designados por *estados degenerados*.

$$\text{Grau de degenerescência} = \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m_\ell=-\ell}^{+\ell} 1 = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 . \quad (1.37)$$

- Se os diferentes estados correspondentes a um dado n têm todos a mesma energia E_n , qual é a outra grandeza física que os distingue? Se tivéssemos efetuado os cálculos em detalhe teríamos compreendido que essa grandeza é o *momento angular*. Pode-se mostrar que o *quadrado* do momento angular L^2 *i.e.*

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 , \quad (1.38)$$

e o momento angular segundo o eixo dos zz , L_z , comutam simultaneamente entre si e com o Hamiltoniano do átomo de hidrogénio, isto é

$$[L^2, L_z] = 0, \quad [L^2, H] = 0, \quad [L_z, H] = 0 , \quad (1.39)$$

Assim de acordo com os resultados gerais enunciados anteriormente, as funções de onda $\psi_{n\ell m_\ell}$ deverão ser funções próprias *simultâneas* de H, L^2 e L_z .

1.3.3 As funções de onda atómicas

Vimos que as funções de onda são da forma,

$$\psi_{nlm_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (1.40)$$

Aqui vamos só indicar as funções para valores baixos dos números quânticos, Para as harmónicas esféricas temos,

$$\begin{aligned} \ell = 0 \quad Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ \\ \ell = 1 \quad Y_{11} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{1,-1} &= -Y_{11}^* \\ Y_{22} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{i2\varphi} \sin^2 \theta \\ Y_{21} &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \cos \theta \\ \ell = 2 \quad Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{2,-1} &= -Y_{21}^* \\ Y_{2,-2} &= Y_{22}^* \end{aligned} \quad (1.41)$$

As funções próprias correspondentes a valores próprios diferentes eram ortogonais. Para as harmónicas esféricas isto significa,

$$\int d\Omega Y_{\ell m_\ell}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m'_\ell} \quad (1.42)$$

As constantes $N_{\ell m_\ell}$ foram escolhidas para que as harmónicas estejam normalizadas a 1, isto é

$$\int d\Omega |Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 = 1 \quad (1.43)$$

Vamos agora ver a forma das soluções $R_{nl}(r)$ da equação radial, Eq. (1.27). Contenta-mo-nos com as expressões exaltas de $R_{nl}(r)$ para $n \leq 3$. Nestas expressões usamos o raio de Bohr,

$$r_0 = \frac{\hbar}{m c \alpha} = 0.53 \text{Å} , \quad (1.44)$$

onde a constante de estrutura fina α é definida por

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.04} . \quad (1.45)$$

Temos então

$$\begin{aligned} n = 1 \quad R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{r_0}} \\ R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2r_0} \right) e^{-\frac{r}{2r_0}} \end{aligned}$$

$n = 2$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \frac{r}{r_0} e^{-\frac{r}{2r_0}}$$

e

$$\begin{aligned} n = 3 \quad R_{30}(r) &= 2 \left(\frac{1}{3r_0} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{2r}{2r_0} + \frac{2r^2}{27\alpha_0^2} \right] e^{-\frac{r}{3r_0}} \\ R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{1}{3r_0} \right)^{3/2} \frac{r}{r_0} \left(1 - \frac{r}{6r_0} \right) e^{-\frac{r}{3r_0}} \\ R_{32}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{1}{3r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{3r_0}} \end{aligned} \quad (1.46)$$

1.3.4 Propriedades das funções de onda atômicas

As funções de onda atômicas descritas na secção anterior têm várias propriedades que vão ter um papel muito importante na interpretação física dos resultados. Vamos nesta secção estudar algumas delas.

Normalização

A função de onda do eletrão deve ser normalizada, isto é

$$\int |\psi_{n\ell m_\ell}|^2 dV = 1 . \quad (1.47)$$

No sistema de coordenadas esféricas devemos ter $dV = r^2 dr d\Omega$ com $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. Então

$$\int |\psi_{n\ell m_\ell}|^2 dV = \int_0^\infty dr r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 \int d\Omega |Y_{\ell m_\ell}|^2 = \int_0^\infty dr r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 = 1 \quad (1.48)$$

onde se usou o facto de as harmónicas esféricas estarem normalizadas, Eq. (1.43). Assim os fatores nas Eqs. (1.46) são escolhidos para que¹

¹Ter-se normalizado independentemente $R_{n\ell}$ e $Y_{\ell m_\ell}$ é, como veremos, muito conveniente. Não era contudo necessário, pois fisicamente só a função de onda total $\psi_{n\ell m_\ell}$ tem que ser normalizada.

$$\int_0^{\infty} dr r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 = 1 . \quad (1.49)$$

Notar que daqui resulta imediatamente que $[R_{n\ell}(r)] = [\text{distância}]^{-3/2}$.

Exemplo 1.2 Verifique o resultado anterior para $R_{10}(r)$.

Usando a expressão da Eq. (1.46) para R_{10} obtemos

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dr r^2 R_{10}^2 &= 4 \left(\frac{1}{r_0} \right)^3 \int_0^{\infty} dr r^2 e^{-\frac{2r}{r_0}} \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^{\infty} d\xi \xi^2 e^{-\xi}}_2 \\ &= 1 , \end{aligned} \quad (1.50)$$

como queríamos mostrar.

Ortogonalidade das soluções radiais $R_{n\ell}(r)$

Para valores de ℓ diferentes as funções $R_{n\ell}$ não têm que ser ortogonais pois essa ortogonalidade é assegurada pelas harmônicas esféricas. Contudo para o mesmo ℓ devemos ter

$$\int_0^{\infty} dr r^2 R_{n\ell} R_{n'\ell} = \delta_{nn'} . \quad (1.51)$$

Exemplo 1.3 Verifique este resultado para R_{20} e R_{10} .

Usando as Eqs. (1.46) obtemos

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dr r^2 R_{20} R_{10} &= \sqrt{2} \left(\frac{1}{r_0} \right)^3 \int_0^{\infty} dr r^2 \left(1 - \frac{r}{2r_0} \right) e^{-\frac{3r}{2r_0}} \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{27} \int_0^{\infty} d\xi \xi^2 \left(1 - \frac{1}{3}\xi \right) e^{-\xi} \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{27} \left(2! - \frac{1}{3} 3! \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.52)$$

onde se usou o resultado geral (integral de Euler)

$$\int_0^{\infty} d\xi \xi^n e^{-\xi} = n! . \quad (1.53)$$

Nodos de $R_{n\ell}(r)$

Designam-se por nodos os zeros de $R_{n\ell}(r)$. O seu número é dado por

$$\# \text{ nodos} = n - \ell - 1 \quad (1.54)$$

Vê-se aqui um caso particular dum resultado geral, referido anteriormente, que a estados com energia maior (n maior) correspondem numa maneira geral mais nodos.

1.3.5 O spin

Para resolver contradições no espectro dos átomos do tipo do hidrogénio na presença dum campo magnético, o chamado efeito de Zeeman, G. Uhlenbeck e S. Goudsmit propuseram que o eletrão possuía um momento angular intrínseco chamado *spin*, \vec{S} . A palavra spin vem do inglês e quer dizer *rodar* mas é usada na literatura de física sem tradução e significando esta propriedade do eletrão.

Mais precisamente, em mecânica quântica \vec{S} é um operador que obedece à álgebra do momento angular, isto é,

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y, \end{aligned} \quad (1.55)$$

e é quantificado de acordo com as relações

$$\begin{aligned} S^2 &= \vec{S} \cdot \vec{S} = s(s+1)\hbar^2 \quad \text{com} \quad s = \frac{1}{2} \\ S_z &= m_s \hbar \quad ; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.56)$$

isto é, toma valores semi-inteiros.

Associado ao spin \vec{S} existe um momento magnético $\vec{\mu}_s$ dado por

$$\vec{\mu}_s = -\frac{|e|\hbar}{m} \vec{S}. \quad (1.57)$$

Por vezes escreve-se esta expressão na forma equivalente,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{|e|\hbar}{2m} g \vec{S} \quad ; \quad g = 2 \quad (1.58)$$

onde g é a chamada *razão giromagnética*. O valor $g = 2$ para o eletrão foi determinado experimentalmente para explicar o espectro dos átomos.

Ao nível da equação de Schrödinger, o spin é postulado como um número quântico adicional para o eletrão, e o fator g determinado experimentalmente. O spin só aparece naturalmente no quadro da teoria relativista de Dirac que prevê exatamente o valor $g = 2$ para o eletrão².

²De facto g não é exatamente igual a 2 e a teoria de Dirac não é o fim da história. Só a eletrodinâmica quântica consegue prever corretamente a diferença $g-2 = \frac{\alpha}{\pi} + \dots = 0.00232$.

O estado do eletrão é então completamente especificado pelos números quânticos n, ℓ, m_ℓ e m_s (pois $s = 1/2$ sempre). Notar que

$$[\vec{L}, \vec{S}] = 0, \quad (1.59)$$

pois \vec{L} e \vec{S} atuam em espaços diferentes, \vec{L} no espaço usual e \vec{S} num espaço interno abstrato. A equação anterior explica porque é que é possível ter funções próprias simultâneas de \vec{L} e \vec{S} .

1.3.6 Adição de momentos angulares

Vimos na secção anterior que o estado do eletrão pode ser descrito por dois momentos angulares, \vec{L} (momento angular orbital) e \vec{S} (spin). Em muitas aplicações é importante definir o chamado *momento angular total*,

$$\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}. \quad (1.60)$$

Que \vec{J} é um momento angular é fácil de ver pois obedece à álgebra usual

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\ [J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\ [J_z, J_x] &= i\hbar J_y, \end{aligned} \quad (1.61)$$

como facilmente se mostra usando as definições anteriores. Quais os valores possíveis para \vec{J} ? Está fora do âmbito deste curso introdutório fazer uma apresentação completa da teoria do momento angular. Os resultados são no entanto simples de apresentar e serão relevantes para a compreensão da estrutura dos átomos e moléculas. Vamos apresentá-los sob a forma de teoremas, sem demonstração:

Teorema 1.1 *Seja um operador \vec{J} que obedece à álgebra do momento angular. Então os valores próprios de $J^2 = \vec{J} \cdot \vec{J}$ e J_z são*

$$\begin{aligned} J^2 &= j(j+1)\hbar^2 \\ J_z &= m_j\hbar \end{aligned} \quad (1.62)$$

em que j é um inteiro ou semi-inteiro e m_j toma os $(2j+1)$ valores

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (1.63)$$

Casos particulares deste teorema, são evidentemente os casos $\vec{J} = \vec{L}$ onde $j = \ell =$ inteiro e $\vec{J} = \vec{S}$ onde $j = s = \frac{1}{2} =$ semi-inteiro.

Teorema 1.2 *Seja $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ o momento angular correspondente à soma de dois momentos angulares com valores j_1 e j_2 . Então o valor j correspondente a \vec{J} pode tomar os valores*

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 . \quad (1.64)$$

Exemplo 1.4 *Como exemplo de aplicação construa uma tabela para os valores possíveis para j e m_j para um elétron de momento angular $\ell = 0, 1$ e 2 .*

O momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ pode tomar os valores

$$|\ell - \frac{1}{2}| \leq j \leq \ell + \frac{1}{2} \quad (1.65)$$

e portanto podemos construir a tabela seguinte

ℓ	j	m_j
0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
2	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
	$\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

Tabela 1.1: Valores de j e m_j .

Teorema 1.3 *Seja $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$. Então o número de valores possíveis de m_j obedece à relação*

$$\sum_{|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) . \quad (1.66)$$

Na tabela 1.1 pode-se verificar este último resultado para $j_1 = \frac{1}{2}$ e $j_2 = 0, 1, 2$.

1.3.7 Estrutura fina

Quando há uma emissão dum fóton a sua energia é dada pela fórmula de Planck,

$$E_\gamma = h\nu = E_i - E_f = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (1.67)$$

a que corresponde o comprimento de onda ($n_i > n_f$)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (1.68)$$

a famosa fórmula de Rydberg.

Com o aumento da precisão das experiências percebeu-se que havia pequenos desvios que vieram a ser conhecidos como a estrutura fina do átomo de Hidrogénio. A estrutura fina tem origem em dois mecanismos

- Correções relativistas à energia cinética

$$T \simeq \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} \quad (1.69)$$

Notar que o c desaparece na física não relativista!

- Acoplamento spin-órbita. O eletrão tem um momento magnético

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{mc} \vec{S} \quad (1.70)$$

No referencial do eletrão o campo de Coulomb dá origem a um campo magnético \vec{B} que vai dar origem a uma interação

$$H_{\text{SO}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.71)$$

O resultado final é

$$\Delta E_{\text{fs}} = -\alpha^4 mc^2 \frac{1}{4n^4} \left(\frac{2n}{j + 1/2} - \frac{3}{2} \right) \quad (1.72)$$

onde $j = l \pm 1/2$.

- Ambos os efeitos são relativistas. A equação de Dirac dá os níveis corretos sem nenhuma aproximação suplementar.

1.3.8 Desdobramento de Lamb

Uma característica da estrutura fina é que as energias passam a depender de n e do momento angular total j e não do momento angular orbital l . Assim os níveis $2S_{1/2}$ e $2P_{1/2}$ devem ter a mesma energia. Em 1947 Lamb e Retherford descobriram uma pequena diferença. Esta é hoje compreendida como correções devido a flutuações quânticas e só calculáveis no âmbito da Eletrodinâmica Quântica (QED).

1.3.9 Desdobramento hiperfino

Mencionamos aqui um último efeito que tem implicações importantes em astronomia. Até aqui o próton foi considerado um centro de força pontual. Contudo sabe-se que o próton tem um momento magnético

$$\vec{\mu}_p = \gamma_p \frac{e}{m_p c} \vec{S}_p \quad (1.73)$$

onde $\gamma_p = 2.7928$. Este momento magnético produz um campo magnético que vai interagir com o spin do elétron. No final este efeito conduz a um pequeno desvio, conhecido como desdobramento hiperfino,

$$\Delta E_{hf} = \frac{m}{m_p} \alpha^4 m c^2 \frac{\gamma_p}{2n^3} \frac{\pm 1}{(f + 1/2)(l + 1/2)}, \quad \text{para } f = j \pm \frac{1}{2} \quad (1.74)$$

- O efeito é menor devido ao fator $m/m_p \simeq 2000$
- Para $l = 0$ podemos ter $f = 0, 1$ correspondendo à combinação singleto e tripleto respetivamente. Para o estado fundamental

$$E_{\text{tripleto}} - E_{\text{singleto}} = \frac{32\gamma_p E_1^2}{3m_p c^2} \quad (1.75)$$

a que corresponde um comprimento de onda

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{E_{\text{tripleto}} - E_{\text{singleto}}} = 21.1 \text{ cm} \quad (1.76)$$

Problemas capítulo 1

1.1 Escreva as funções de onda estacionárias $\Psi_{2,0,0}$ e $\Psi_{2,1,0}$ para o átomo de hidrogénio, corretamente normalizadas, e faça um gráfico que ilustre qualitativamente o comportamento da parte radial destas funções de onda.

1.2 No átomo de hidrogénio, no seu estado fundamental, qual é a probabilidade de o eletrão se encontrar nas seguintes regiões do espaço:

- a) $r \leq r_0/2$
- b) $r \leq r_0$
- c) $r \leq 2r_0$
- d) $2r_0 < r < \infty$

Solução: 0.08, 0.32, 0.76, 0.24.

1.3 Considere o eletrão no átomo de hidrogénio num estado descrito pela função de onda

$$\psi(\vec{r}, t) = A \psi_{100}(\vec{r}, t) + B \psi_{211}(\vec{r}, t) + C \psi_{21,-1}(\vec{r}, t) \quad (1.77)$$

onde A, B e C são reais e positivos. Sabendo que neste estado

$$\langle L_z \rangle = \frac{7}{18} \hbar \quad e \quad \langle L^2 \rangle = \hbar^2 \quad (1.78)$$

- a) Determine A, B e C .
- b) Calcule $\langle E \rangle$.
- c) Calcule $\langle r \rangle$.

Solução:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad ; \quad B = \frac{2}{3} \quad ; \quad C = \frac{1}{3\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= -8.5 \text{ eV} \\ \langle r \rangle &= \frac{13}{4} r_0\end{aligned}\quad (1.79)$$

1.4 O hélio ionizado comporta-se como um átomo de hidrogénio. Qual é a energia do estado fundamental do eletrão que resta no átomo de hélio ionizado?

Solução: 54.24 eV.

1.5 Mostre explicitamente que as componentes do operador momento angular obedecem às seguintes relações de comutação:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad (1.80)$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad (1.81)$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (1.82)$$

Mostre também que:

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0 . \quad (1.83)$$

1.6 Considere a situação da Figura seguinte. Sabendo que o estado inicial tem spin *up* segundo o eixo dos *z*, descubra a direção \vec{n} . Explique o resultado em termos de precessão do spin no campo \mathbf{B} .

