TÉCNICO LISBOA

Física de Partículas
Aula 1
Breve Revisão de Mecânica Quântica

Jorge C. Romão
Instituto Superior Técnico, Departamento de Física & CFTP
A. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal

2014

Sumário da Aula

- Princípios básicos de Mecânica Quântica
- A equação de Schrödinger
- O átomo de Hidrogénio
  - A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio
  - Significado físico dos resultados
  - As funções de onda atómicas
  - Propriedades das funções de onda atómicas
  - Normalização, Ortogonalidade e nodos das soluções radiais $R_{n\ell}(r)$
  - O spin
  - Adição de momentos angulares
  - Estrutura fina
  - Desdobramento de Lamb
  - Desdobramento hiperfino

Princípios básicos de Mecânica Quântica

Listamos os princípios básicos de Mecânica Quântica:

- Para um dado estado do sistema há uma função de estado $|\Phi\rangle$ que contém toda a informação possível sobre o sistema.
  - Em muitos casos tratamos com a representação do estado $|\Phi\rangle$ em termos das coordenadas, a chamada função de onda $\Psi(q_i, s_i, t)$.
  - $|\Psi(q_i, s_i, t)|^2 \geq 0$ tem a interpretação duma densidade de probabiblidade de encontrar a partícula num estado com coordenadas q_i, números quânticos internos s_i no instante t.
- As observáveis físicas são representadas por operadores hermíticos,

$$p_i \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \,, \qquad E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

- O estado $|\Phi_n\rangle$ é um estado próprio do operador Ω se

$$\Omega \, |\Phi_n\rangle = \omega_n \, |\Phi_n\rangle$$

onde $|\Phi_n\rangle$ é o estado próprio que corresponde ao valor próprio ω_n. Se Ω e hermítico então ω_n são números reais.

Princípios básicos de Mecânica Quântica . . .

- Para um conjunto completo de operadores que comutam $\{\Omega_1, \Omega_2, \ldots\}$, existe um conjunto completo de funções próprias simultâneas, Ψ_n. Um estado arbitrário (função de onda) pode ser expandido neste conjunto

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n$$

- O resultado duma medida da observável Ω é qualquer dos seus valores próprios ω_n com probabilidade $|a_n|^2$. O valor médio duma observável é

$$< \Omega >_\Psi = \sum_s \int dq_1 ... \Psi^*(q_i, s_i, t) \Omega \Psi(q_i, s_i, t) = \sum_n |a_n|^2 \omega_n$$

- A evolução temporal do sistema é dada por

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

(O Hamiltoniano H é um operador linear e hermítico)

- A linearidade implica o princípo da sobreposição e a hermiticidade conduz à conservação da corrente de probabilidade

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

Equação de Schrödinger

- Equação Schrödinger a 3 dimensões

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r},t), \qquad \int d^3r |\Psi|^2 = 1$$

- Simetria esférica

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

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 harmónicas esféricas, isto é,

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

$$L_z Y_{lm}(\theta,\phi) = \hbar\, m\, Y_{lm}(\theta,\phi)\ . \qquad (2)$$

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

Equação de Schrödinger para o Potencial Central

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

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

onde a função radial satisfaz a equação

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

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

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

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

Harmónicas esféricas

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

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

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

convenientemente normalizadas,

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

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

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

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.
- Assim a energia potencial do eletrão no campo do protão é

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

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,

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

onde a equação radial é

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

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

Resultados da Solução das Equações

- As únicas soluções que satisfazem as condições apropriadas são aquelas para as quais m_l é inteiro,

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

- As únicas soluções que são *finitas* em todo o lado (para todos os $\theta' s$) são aquelas em que

$$\ell = 0, 1, 2 \ldots, \quad \ell \geq |m_\ell|$$

- 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

$$E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m^2}{\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad ; \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad \ell < n$$

- As restrições em m_ℓ e ℓ podem ser reescritas na forma seguinte:

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \ell \quad \text{e} \quad \ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \ .$$

Significado físico dos resultados

- O facto mais importante destes resultados, é que *a energia do átomo é quantizada*. Resulta 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. 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 *estados degenerados*.

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

- A grandeza física que distingue os estados é o *momento angular*. Pode-se mostrar que o *quadrado* do momento angular L^2 *i.e.*

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \ , \quad [L^2, L_z] = 0, \quad [L^2, H] = 0, \quad [L_z, H] = 0$$

e L_z, comutam simultaneamente entre si e com o Hamiltoniano

- Assim as funções de onda $\psi_{n\ell m_\ell}$ deverão ser funções próprias *simultâneas* de H, L^2 e L_z.

Propriedades das funções de onda atómicas: Normalização

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

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

- No sistema de coordenadas esféricas temos

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

onde se usou o facto de as harmónicas esféricas estarem normalizadas

- Notar que daqui resulta imediatamente que $[R_{n\ell}(r)] = [\text{distância}]^{-3/2}$.
- Para $R_{10}(r)$.

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

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 harmónicas esféricas.
- Contudo para o mesmo ℓ devemos ter

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

- Verifique este resultado para R_{20} e R_{10}.

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

onde se usou o resultado geral (integral de Euler)

$$\int_0^\infty d\xi \xi^n e^{-\xi} = n! \ .$$

Ver Notebook `FunctionsAtomoH.nb`

As funções de onda atómicas

Vimos que as funções de onda são da forma,

$$\psi_{n\ell m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta,\varphi)$$

Para as as harmónicas esféricas temos,

$$\ell = 0 \qquad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

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

$$\ell = 1 \qquad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1,-1} = -Y_{11}^*$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{13}{32\pi}} e^{i2\varphi} \sin^2\theta$$

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

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

$$Y_{2,-1} = -Y_{21}^*$$

$$Y_{2,-2} = Y_{22}^*$$

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

As funções de onda atómicas

Usando o raio de Bohr,

$$r_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha} = 0.53\text{Å} \ ,$$

Temos então

$$n = 1 \qquad R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{r_0}}$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{1}{2r_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{r}{2r_0}\right) e^{-\frac{r}{2r_0}}$$

$$n = 2$$

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

e

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

$$R_{30}(r) = 2\left(\frac{1}{3r_0}\right)^{3/2}\left[1 - \frac{2r}{2r_0} + \frac{2r^2}{27\alpha_0^2}\right] e^{-\frac{r}{3r_0}}$$

$$n = 3 \qquad R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{1}{3r_0}\right)^{3/2} \frac{r}{r_0}\left(1 - \frac{r}{6r_0}\right) e^{-\frac{r}{3r_0}}$$

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{1}{3r_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3r_0}}$$

O Spin

- Para resolver contradições no espetro 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,

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y$$

- Os seus valores próprios são

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

isto é, toma valores semi-inteiros.

Spin $\cdots$

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

$$\vec{\mu}_s = -\frac{|e|}{m}\vec{S}.$$

- Por vezes escreve-se esta expressão na forma equivalente,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{|e|}{2m} g \, \vec{S} \qquad ; \qquad g = 2$$

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

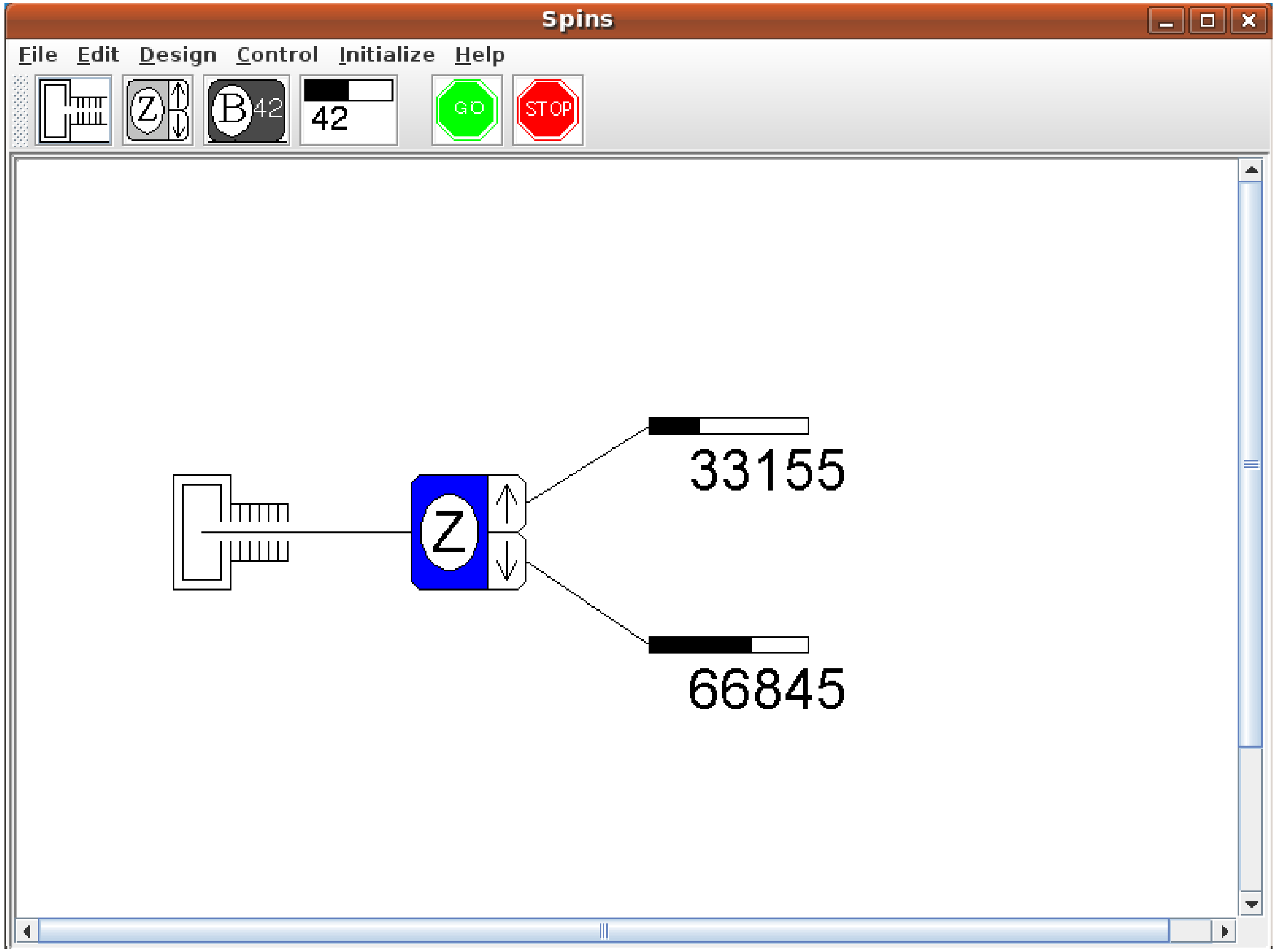
- Ao nível da equação de Schrödinger, o spin é postulado como um número quântico adicional para o eletrão, e o fator g determinado experimentalmente. O spin só aparece naturalmente no quadro da teoria relativista de Dirac que prevê exatamente o valor $g = 2$ para o eletrão

- 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 $[\vec{L}, \vec{S}] = 0$ pois $\vec{L}$ e $\vec{S}$ atuam em espaços diferentes. A equação anterior explica porque é que é possível ter funções próprias simultâneas de $\vec{L}$ e $\vec{S}$.

O programa Spin

Mostrar o programa Spins

`http://porthos.ist.utl.pt`



Adição de Momento Angular

- Vimos 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*,

$$\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S} \ .$$

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

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \ ,$$

- 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:

Teoremas do Momento Angular

- **Teorema 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

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad J_z = m_j \hbar$$

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

$$m_j = -j, -j+1, ..., j-1, j \ .$$

- 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 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

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \ .$$

Teoremas do Momento Angular $\cdots$

- **Teorema 3**
  Seja $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$. Então o número de valores possíveis de m_j obedece à relação

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

- Exemplo: Tabela para os valores possíveis para j e m_j para um eletrão $(s=1/2)$ de momento angular $\ell = 0, 1$ e 2.

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	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
	$\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2},\ \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$