

Física Moderna II

Parte I: Mecânica Quântica em Três Dimensões

Marina Nielsel
Fernando Navarra
Gabriel T. Landi

*Texto traduzido do livro "Introduction to Quantum Mechanics" de
David. J. Griffiths. Editora Pearson Prentice Hall*

Primeiro semestre de 2010

Sumário

1	A equação de Schrödinger em coordenadas esféricas	2
1.1	Separação de variáveis	3
1.2	A equação angular	4
1.3	A equação radial	7
2	O átomo de hidrogênio	8
2.1	A equação de onda radial	9
2.2	O espectro do átomo de hidrogênio	16
3	Momento angular	18
3.1	Autovalores	19
3.2	Autofunções	23
4	Spin	25
4.1	Spin 1/2	26
4.2	Elétron em um campo magnético	29
4.3	Adição de momento angular	34

1 A equação de Schrödinger em coordenadas esféricas

A equação de Schrödinger diz que:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1)$$

O operador Hamiltoniano (H) é obtido a partir da energia clássica:

$$\frac{1}{2}mv^2 + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V \quad (2)$$

O operador momento é aplicado a cada coordenada:

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3)$$

Ou, para simplificar:

$$\mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (4)$$

Assim:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi \quad (5)$$

O operador ∇^2 é chamado de **Laplaciano**. Em coordenadas cartesianas ele pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6)$$

Em três dimensões, a energia potencial V e a função de onda Ψ passam a ser funções de $\mathbf{r} = (x, y, z)$ e t . A probabilidade de achar a partícula em um volume infinitesimal $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ é $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r}$. Assim, a condição de normalização se torna:

$$\int |\Psi|^2 d^3\mathbf{r} = 1, \quad (7)$$

com os limites de integração varrendo a todo o espaço. Se o potencial é independente do tempo, haverá um conjunto completo de estados estacionários:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (8)$$

onde a função de onda espacial ψ_n satisfaz a **equação de Schrödinger independente do tempo**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (9)$$

A solução geral para a equação de Schrödinger (*dependente* do tempo) é:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (10)$$

onde as constantes c_n são determinadas pelas condições iniciais da função de onda $\Psi(\mathbf{r}, 0)$. (Se o potencial admite estados contínuos então a somatória nesta equação se torna uma integral).

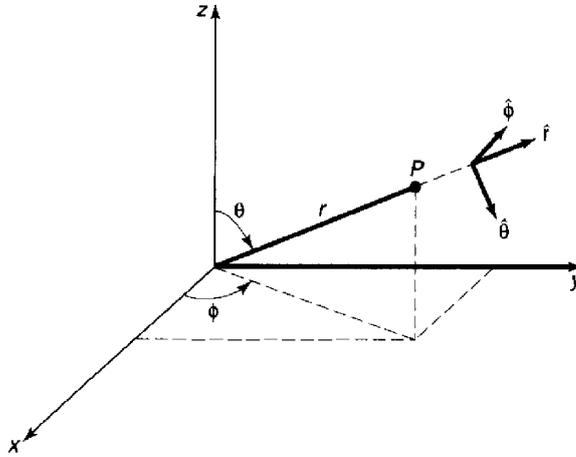


Figura 1: Sistema de coordenadas esféricas: raio r , ângulo polar θ e ângulo azimutal ϕ .

1.1 Separação de variáveis

Normalmente, o potencial é uma função apenas da distância à origem. Neste caso, é natural adotar **coordenadas esféricas**, (r, θ, ϕ) (vide figura 1). Em coordenadas esféricas, o Laplaciano se torna:¹

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (11)$$

Assim, em coordenadas esféricas, a equação de schrödinger independente do tempo fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] + V\psi = E\psi \quad (12)$$

Nós começamos investigando soluções que são separáveis em produtos:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi). \quad (13)$$

Inserindo isso na equação 12 chegamos a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) \right] + VRY = ERY \quad (14)$$

¹Em princípio, esta expressão pode ser obtida fazendo uma mudança de variáveis na equação 6. No entanto, existem formas muito mais eficientes de chegar a este resultado. Veja, por exemplo, M Boas, *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, segunda edição (Wiley, New York, 1983), capítulo 10, seção 9.

Dividindo por RY e multiplicando por $-2mr^2/\hbar^2$:

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} + \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = 0 \quad (15)$$

O termo na primeira chave depende apenas de r , ao passo que o seguinte depende apenas de θ e ϕ . Por tal razão, cada termo tem que ser uma constante. Por razões que ficarão claras no futuro, escreveremos esta constante de separação na forma $l(l+1)$:²

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = l(l+1) \quad (16)$$

$$\frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = -l(l+1) \quad (17)$$

1.2 A equação angular

A equação 17 determina a dependência de ψ com θ e ϕ ; multiplicando-a por $Y \sin^2 \theta$ ela se torna:

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = -l(l+1)Y \sin^2 \theta \quad (18)$$

Esta equação é conhecida – ela aparece na solução da equação de Laplace em eletrodinâmica. Podemos rescrever esta equação usando a separação de variáveis:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (19)$$

Dividindo-a por $\Theta\Phi$ chegamos a:

$$\left\{ \frac{1}{\Theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0 \quad (20)$$

O primeiro termo (em chaves) é uma função apenas de θ ao passo que o segundo é uma função apenas de ϕ . Portanto, ambos tem de ser constantes. Desta vez³ chamaremos a constante de m^2 :

$$\frac{1}{\Theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta = m^2; \quad (21)$$

²Note que não há perda de generalidade aqui – neste estágio l pode ser qualquer número complexo. Mais a frente iremos descobrir que l tem que de fato ser um inteiro, e é por tal razão que antecipamos este resultado apresentando esta constante de separação nesta forma peculiar.

³Novamente, não há nenhuma perda de generalidade, uma vez que neste estágio m pode ser qualquer número complexo. No entanto, logo iremos descobrir que m tem de fato que ser inteiro. *Cuidado*: a letra m passa agora a ter dupla função, como massa e como a constante de separação. Não há nenhuma forma elegante de evitar esta confusão uma vez que ambas são padrões comuns na literatura. Alguns autores mudam, nesta parte do texto, a massa para M ou μ . Mas, não acredito que esta confusão irá ser relevante, contanto que tenham sempre este problema em mente. Além disso, mudar de notação no meio do texto pode até gerar maiores confusões.

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (22)$$

A equação para ϕ (equação 22) é fácil de ser resolvida:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \implies \Phi(\phi) = e^{im\phi}. \quad (23)$$

Na verdade, existem duas soluções: $\exp(im\phi)$ e $\exp(-im\phi)$ mas levaremos em consideração a segunda fazendo com que m possa ser negativo. Poderia também haver um fator constante na frente da exponencial mas podemos incluí-lo em Θ . Em eletrodinâmica, escrevemos esta função em termos de senos e cossenos pois os potenciais elétricos tem que ser reais. Em mecânica quântica não há este tipo de restrição e, além disso, as exponenciais são muito mais fáceis de se trabalhar. Note que quando ϕ avança de 2π , retornamos ao mesmo ponto no espaço (vide figura 1), de tal forma que é natural esperar que:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi). \quad (24)$$

Em outras palavras, $\exp[im(\phi + 2\pi)] = \exp(im\phi)$, ou $\exp(im2\pi) = 1$. Deste resultado segue que m tem de ser um inteiro:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (25)$$

A equação para θ (equação 21) pode ser rescrita da seguinte maneira:

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [l(l+1)\sin^2\theta - m^2]\Theta = 0 \quad (26)$$

Resolve-la não é tão simples quanto a equação anterior. A solução geral é:

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos\theta) \quad (27)$$

As funções P_l^m são chamadas de **funções associadas de Legendre** e são definidas por:⁴

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) \quad (28)$$

Aqui, $P_l(x)$ corresponde ao **polinômio de Legendre** de grau l , definido pela **fórmula de Rodriguez**:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (29)$$

Por exemplo:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, & P_1(x) &= \frac{1}{2} \frac{d}{dx} (x^2 - 1) = x, \\ P_2(x) &= \frac{1}{4 \cdot 2} \left(\frac{d}{dx} \right)^2 (x^2 - 1)^2 = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \end{aligned} \quad (30)$$

⁴Note que $P_l^{-m} = P_l^m$. Alguns autores adotam diferentes convenções de sinais para valores negativos de m .

$P_1^1 = \sin \theta$	$P_3^3 = 15 \sin \theta (1 - \cos^2 \theta)$
$P_1^0 = \cos \theta$	$P_3^2 = 15 \sin^2 \theta \cos \theta$
$P_2^2 = 3 \sin^2 \theta$	$P_3^1 = \frac{3}{2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
$P_2^1 = 3 \sin \theta \cos \theta$	$P_3^0 = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$P_2^0 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	

Figura 2: Algumas das funções associadas de Legendre, $P_l^m(\cos \theta)$

Como o nome sugere, $P_l(x)$ são polinômios (de grau l) em x , e são pares ou ímpares dependendo do grau de l . Mas, $P_l^m(x)$ não são em geral polinômios – se m é ímpar, então essa função carrega um fator $\sqrt{1-x^2}$:

$$\begin{aligned}
 P_2^0(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1), & P_2^1(x) &= (1-x^2)^{1/2} \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2}(3x^2 - 1) \right] = 3x\sqrt{1-x^2}, \\
 P_2^2(x) &= (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 \left[\frac{1}{2}(3x^2 - 1) \right] = 3(1-x^2)
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Por outro lado, o que precisamos é $P_l^m(\cos \theta)$ e $\sqrt{1-\cos^2 \theta} = \sin \theta$. Portanto, $P_l^m(\cos \theta)$ é sempre um polinômio em $\cos \theta$, multiplicado – se m for ímpar – por $\sin \theta$. Algumas funções associadas de Legendre de $\cos \theta$ estão ilustradas na figura 2.

Note que l deve ser um inteiro não negativo para que a fórmula de Rodriguez faça sentido. Além disso, se $|m| > l$, então a equação 28 diz que $P_l^m = 0$. Assim, para um dado l existem $(2l+1)$ possíveis valores de m :

$$l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l. \tag{32}$$

Assim, aparentemente, a equação 26 está resolvida. *Mas cuidado*: esta é uma equação diferencial de segunda ordem. Ela tem que ter duas soluções linearmente independentes para cada valor de l e m . Onde estão as outras soluções? *Resposta*: elas *existem*, é claro, como soluções matemáticas da equação, mas são *fisicamente* inaceitáveis, pois elas divergem para $\theta = 0$ e/ou $\theta = \pi$.

Pois bem, continuando. Um elemento de volume em coordenadas esféricas é:

$$d^3 \mathbf{r} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi, \tag{33}$$

então a condição de normalização (equação 7) fica:

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \int |R^2| r^2 dr \int |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1. \tag{34}$$

$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

Figura 3: Os primeiros harmônicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \phi)$.

É conveniente normalizar R e Y separadamente:

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad \text{e} \quad \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1 \quad (35)$$

As funções de onda angulares normalizadas são chamadas de **harmônicos esféricos** (Y_l^m). Já incluindo os coeficientes de normalização, estas funções podem ser escritas como:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta), \quad (36)$$

onde $\epsilon = (-1)^m$ para $m \geq 0$ e $\epsilon = 1$ para $m \leq 0$. Como provaremos mais para frente, os harmônicos esféricos são ortogonais entre si. Ou seja:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_l^m(\theta, \phi)]^* [Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi)] \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (37)$$

Na figura 3 estão listados os primeiros harmônicos esféricos. Por razões históricas, l é chamado de **número quântico azimutal** e m de **número quântico magnético**.

1.3 A equação radial

Note que a parte angular da função de onda, $Y(\theta, \phi)$, é a mesma para qualquer potencial esfericamente simétrico. De fato, a *forma* do potencial $V(\mathbf{r})$ afeta apenas a parte *radial* da equação de onda, $R(r)$, que é determinada pela equação 16:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] R = l(l+1)R \quad (38)$$

Esta equação se simplifica se fizermos uma mudança de variáveis:

$$u(r) = rR(r) \quad (39)$$

Com isso, temos que:

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

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

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{dR}{dr} \right) \right] = r \frac{d^2u}{dr^2}$$

Portanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (40)$$

Esta equação é chamada de **equação radial**. Ela é idêntica, em forma, à equação de Schrödinger unidimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (41)$$

A única diferença é que neste caso V corresponde a um **potencial efetivo**:

$$V_{\text{eff}} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (42)$$

O segundo termo, $\hbar^2/2m[l(l+1)/r^2]$, é chamado de **termo centrífugo**. Ele tem o papel de expelir a partícula para longe da origem, da mesma forma que a (pseudo)força centrífuga na mecânica clássica. E equação de normalização (equação 35) se torna

$$\int_0^\infty |u|^2 dr = 1 \quad (43)$$

Este é o máximo que podemos prosseguir sem precisarmos definir o potencial $V(r)$.

2 O átomo de hidrogênio

O átomo de hidrogênio consiste em um próton pesado, essencialmente estático (que por tal razão podemos adotar como origem), que possui carga e acoplado a um elétron muito mais leve (carga $-e$) orbitando ao seu redor através da atração Coulombiana devido às cargas de sinais opostos (figura 4). Da lei de Coulomb, o potencial elétrico em unidades do SI, pode ser escrito como:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (44)$$

Portanto, a equação radial (equação 40) diz que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (45)$$

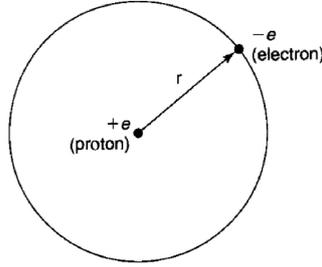


Figura 4: O átomo de hidrogênio.

Nesta etapa, nosso problema consiste em resolver esta equação para $u(r)$ e determinar as possíveis energias E . O átomo de hidrogênio é um caso tão importante na física que não iremos simplesmente fornecer o resultado – iremos desenvolvê-lo em detalhe.

2.1 A equação de onda radial

Nossa primeira tarefa é compactar a notação. Seja:

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (46)$$

Não se assuste com o sinal de menos dentro da raiz. Para estados ligados, como é o caso do átomo de hidrogênio, E é negativo e portanto κ é real. Dividindo a equação 45 por E chegamos a:

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \frac{1}{\kappa r} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2} \right] u \quad (47)$$

Para simplificar ainda mais a notação, é interessante definir:

$$\rho \equiv \kappa r, \quad \text{e} \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \quad (48)$$

Assim, chegamos a:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u \quad (49)$$

Em seguida, examinamos as *formas assintóticas* das soluções da equação 49. Quando $\rho \rightarrow \infty$, os termos com ρ no denominador ficam desprezíveis. Portanto, temos aproximadamente que:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} \simeq u \quad (\text{para } \rho \rightarrow \infty) \quad (50)$$

A solução geral para essa equação é:

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho} \quad (51)$$

Mas e^{ρ} diverge quando $\rho \rightarrow \infty$ e portanto é necessário que tenhamos $B = 0$. Assim:

$$u(\rho) \simeq Ae^{-\rho} \quad (\text{para } \rho \rightarrow \infty) \quad (52)$$

Por outro lado, quando $\rho \rightarrow 0$ o termo centrífugo (que vai com $1/\rho^2$) domina e temos portanto que:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} \simeq \frac{l(l+1)}{\rho^2}u \quad (\text{para } \rho \rightarrow 0) \quad (53)$$

A solução geral para essa equação é (verifique!):

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l} \quad (54)$$

Mas, por uma linha de raciocínio parecida, ρ^{-l} diverge quando $\rho \rightarrow 0$ de tal forma que precisamos ter $D = 0$. Assim:

$$u(\rho) \simeq C\rho^{l+1} \quad (\text{para } \rho \rightarrow 0) \quad (55)$$

O próximo passo é remover o comportamento assintótico introduzindo a variável $v(\rho)$ na esperança de ela seja mais simples do que u :

$$u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho) \quad (56)$$

Os primeiros indicativos não são muito animadores:

$$\frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[(l+1-\rho)v + \rho \frac{dv}{d\rho} \right] \quad (57)$$

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left\{ \left[-2l - 2 + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right] v + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + \rho \frac{d^2v}{d\rho^2} \right\} \quad (58)$$

Em termos de v , a equação radial (equação 45) fica:

$$\rho \frac{d^2v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]v = 0 \quad (59)$$

Finalmente, assumimos que a solução de $v(\rho)$ possa ser expressa como uma série de potências em ρ :

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad (60)$$

O problema se torna então determinar os coeficientes c_0, c_1, c_2, \dots . Derivando termo a termo obtemos:

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j \quad (61)$$

Na segunda somatória, o índice j foi trocado por $j + 1$. Caso isso pareça estranho, escreva os primeiros termos para verificar. Você poderia argumentar que a somatória deveria então começar em $j = -1$ mas o termo $(j + 1)$ anula este termo e podemos portanto começar de $j = 0$. Derivando novamente:

$$\frac{d^2v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^{j-1} \quad (62)$$

Colocando estes resultados na equação 59 chegamos a:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^{j+2} + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0 \quad (63)$$

Podemos agora agrupar os coeficientes que multiplicam cada potência de ρ . O resultado é:

$$j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + [\rho_0 - 2(l+1)]c_j = 0 \quad (64)$$

Podemos rearranjar os termos para chegar:

$$c_{j+1} = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} c_j. \quad (65)$$

Esta **fórmula recursiva** determina os coeficientes e, portanto, as funções $v(\rho)$. Começamos com c_0 que se torna uma constante para ser futuramente fixada pela normalização. Com ele, a equação 65 retorna c_1 ; com c_1 obtemos c_2 e assim por diante.

Agora, vejamos como estes coeficientes se comportam para valores grandes de j (o que corresponde a valores grandes de ρ). Neste regime, a equação 65 fica aproximadamente:

$$c_{j+1} \simeq \frac{2j}{j(j+1)} c_j = \frac{2}{j+1} c_j \quad (66)$$

Suponha, apenas por um instante, que isso fosse exato. Então poderíamos escrever:

$$c_j = \frac{2^j}{j!} c_0 \quad (67)$$

Isso resultaria em:

$$v(\rho) = c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho}, \quad (68)$$

o que levaria a

$$u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^\rho \quad (69)$$

Esta expressão diverge para valores altos de ρ . A exponencial positiva é exatamente o comportamento assintótico que não queríamos na equação 51.

Não é um acidente que essa solução apareça aqui; afinal, ela de fato representa a forma assintótica de algumas das soluções da equação radial – simplesmente não correspondem às soluções que estamos interessados pois elas não estão normalizadas. Só há uma forma de sair deste dilema: *a série tem que ser truncada*. Tem de ocorrer um certo valor j_{max} tal que

$$c_{(j_{max}+1)} = 0 \quad (70)$$

De fato, pela equação 65 vemos que j_{max} será tal que:

$$2(j_{max} + l + 1) - \rho_0 = 0 \quad (71)$$

Definimos o **número quântico principal**, n , como:

$$n \equiv j_{max} + l + 1 \quad (72)$$

Assim, temos que:

$$\rho_0 = 2n \quad (73)$$

Mas ρ_0 é uma função de E (equações 46 e 48):

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2} \quad (74)$$

Portanto, obtemos assim as energias permitidas:

$$E_n = -\left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (75)$$

Esta é a famosa **fórmula de Bohr** – sem a menor dúvida, o resultado mais importante de toda a mecânica quântica. Bohr obteve este resultado em 1913 misturando a mecânica clássica, que não valia para esta situação, com conceitos prematuros de mecânica quântica (a equação de Schrödinger chegou apenas em 1924).

Combinando as equações 48 e 73 chegamos a:

$$\kappa = \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{an} \quad (76)$$

O termo a , que depende apenas das constantes fundamentais da natureza, é chamado de **raio de Bohr**:⁵

$$a \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (77)$$

⁵É comum ver o raio de Bohr escrito com um zero subscrito (a_0) mas isso não é necessário e portanto continuaremos sem o subscrito.

Novamente da equação 48 chegamos a:

$$\rho = \frac{r}{an} \quad (78)$$

Concluindo, as funções de onda espaciais do átomo de hidrogênio são então nomeadas por três números quânticos (n , l e m):

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (79)$$

onde

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r}\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho) \quad (80)$$

Aqui, $v(\rho)$ é um polinômio de grau máximo $j_{max} = n - l - 1$ em ρ cujos coeficientes são determinados por uma fórmula recursiva (equação 65).

O **estado fundamental** (estado de menor energia) é o caso em que $n = 1$:

$$E_1 = - \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] = -13,6\text{eV} \quad (81)$$

Define-se a **energia de ligação** do hidrogênio como a quantidade de energia que é necessário dar para o elétron no estado fundamental para que o átomo seja ionizado. Evidentemente, esta vale 13,6 eV. A equação 72 impõe que $l = 0$ e a equação 32 impõe, para $l = 0$, que $m = 0$. Assim, a equação de onda do estado fundamental é:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \phi) \quad (82)$$

A fórmula recursiva 65 se trunca após o primeiro termo ($j = 0 \rightarrow c_1 = 0$) e portanto $v(\rho)$ é constante ($v(\rho) = c_0$) de tal forma que:

$$R_{10}(r) = \frac{c_0}{a}e^{-r/a} \quad (83)$$

Normalizando esta expressão chegamos a:

$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{|c_0|^2}{a^2} \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr = |c_0|^2 \frac{a}{4} = 1 \quad (84)$$

Isso implica que $c_0 = 2/\sqrt{a}$. Como $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$ então o estado fundamental do átomo de hidrogênio pode ser escrito como:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad (85)$$

A energia quando $n = 2$ é:

$$E_2 = \frac{-13,6 \text{ eV}}{4} = -3,4\text{eV} \quad (86)$$

Este é o primeiro estado excitado – ou melhor, *os primeiros* estados pois podemos ter $l = 0$ (e conseqüentemente $m = 0$) ou $l = 1$ (o que resulta em $m = -1, 0, 1$). Ou seja, quatro estados distintos possuem a mesma energia. Se $l = 0$ a equação recursiva 65 fornece:

$$c_1 = -c_0 \text{ (usando } j=0) \text{ e } c_2 = 0 \text{ (usando } j=1) \quad (87)$$

Ou seja, $v(\rho) = c_0(1 - \rho)$ e portanto:

$$R_{20}(r) = \frac{c_0}{2a} \left(1 - \frac{2}{2a}\right) e^{-r/2a} \quad (88)$$

Note que os coeficientes $\{c_j\}$ são completamente diferentes para diferentes números quânticos n e l . Se $l = 1$, a fórmula recursiva trunca a série após um único termo – $v(\rho)$ é constante – e obtemos:

$$R_{21}(r) = \frac{c_0}{4a^2} r e^{-r/2a} \quad (89)$$

Em todos os casos, a constante c_0 tem de ser determinada por normalização.

Para um valor arbitrário de n , os possíveis valores de l são:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (90)$$

E, para cada l existem $(2l + 1)$ possíveis valores de m . Dessa forma, a degenerescência total do nível E_n é:

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (91)$$

O polinômio $v(\rho)$ (definido pela fórmula recursiva 65) é uma função bastante conhecida na matemática aplicada; sem a normalização, ela pode ser escrita da forma:

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho), \quad (92)$$

onde L_{n-l-1}^{2l+1} é o **polinômio associado de Laguerre**:

$$L_{q-p}^p(x) \equiv (-1)^p \left(\frac{d}{dx}\right)^p L_q(x), \quad (93)$$

e $L_q(x)$ é o **polinômio de Laguerre** de grau q :

$$L_q(x) \equiv e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^q (e^{-x} x^q) \quad (94)$$

Os primeiros polinômios de Laguerre estão listados na figura 5 e alguns polinômios associados de Laguerre na figura 6. As primeiras funções radiais estão listadas na figura 7 e ilustradas na figura 8.

$$\begin{aligned}
L_0 &= 1 \\
L_1 &= -x + 1 \\
L_2 &= x^2 - 4x + 2 \\
L_3 &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \\
L_4 &= x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \\
L_5 &= -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120 \\
L_6 &= x^6 - 36x^5 + 450x^4 - 2400x^3 + 5400x^2 - 4320x + 720
\end{aligned}$$

Figura 5: Os primeiros polinômios de Laguerre $L_q(x)$.

$L_0^0 = 1$	$L_0^2 = 2$
$L_1^0 = -x + 1$	$L_1^2 = -6x + 18$
$L_2^0 = x^2 - 4x + 2$	$L_2^2 = 12x^2 - 96x + 144$
$L_0^1 = 1$	$L_0^3 = 6$
$L_1^1 = -2x + 4$	$L_1^3 = -24x + 96$
$L_2^1 = 3x^2 - 18x + 18$	$L_2^3 = 60x^2 - 600x + 1200$

Figura 6: Alguns polinômios associados de Laguerre $L_{q-p}^p(x)$.

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2a^{-3/2} \exp(-r/a) \\
R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a}\right) \exp(-r/2a) \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{24}} a^{-3/2} \frac{r}{a} \exp(-r/2a) \\
R_{30} &= \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \exp(-r/3a) \\
R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right) \exp(-r/3a) \\
R_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \exp(-r/3a) \\
R_{40} &= \frac{1}{4} a^{-3/2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{r}{a}\right)^3\right) \exp(-r/4a) \\
R_{41} &= \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{80} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \frac{r}{a} \exp(-r/4a) \\
R_{42} &= \frac{1}{64\sqrt{5}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right)^2 \exp(-r/4a) \\
R_{43} &= \frac{1}{768\sqrt{35}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right)^3 \exp(-r/4a)
\end{aligned}$$

Figura 7: As primeiras funções radiais do átomo de hidrogênio, $R_{nl}(r)$.

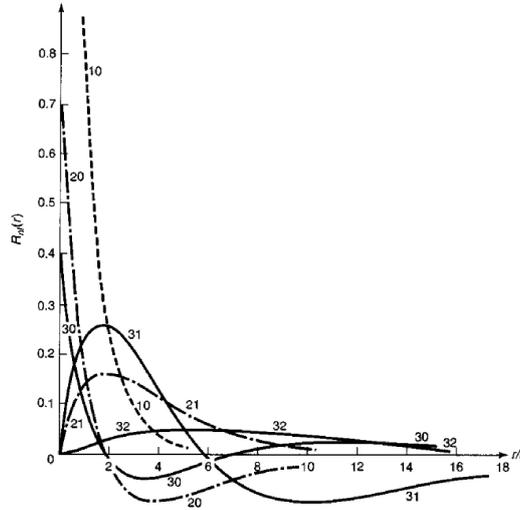


Figura 8: Gráfico das primeiras funções radiais do átomo de hidrogênio, $R_{nl}(r)$.

Em suma, podemos então escrever de forma completa as funções de onda normalizadas do átomo de hidrogênio:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na)\right] Y_l^m(\theta, \phi) \quad (95)$$

Estas funções não são bonitas mas não reclame – este é um dos pouquíssimos sistemas realistas que podem ser completamente resolvidos analiticamente. É importante enfatizar que apesar da equação de onda depender dos três números quânticos, a energia depende apenas de n . Esta é uma particularidade do potencial Coulombiano.

As funções de onda são mutuamente ortogonais:

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (96)$$

Isso segue da ortogonalidade dos harmônicos esféricos e, para $n \neq n'$, do fato de que estas funções são auto-funções de H com autovalores distintos.

2.2 O espectro do átomo de hidrogênio

Em princípio, se um átomo de hidrogênio se encontra em um certo estado estacionário ψ_{nlm} , ele deve permanecer neste estado indefinidamente. No entanto, se você "cutuca-lo", por exemplo colidindo-o com outro átomo ou fazendo incidir luz sobre ele, o elétron pode sofrer uma transição para

um outro estado estacionário: o elétron pode absorver energia e ser promovido para um estado mais energético ou fornecer energia (tipicamente na forma de radiação eletromagnética) caindo para um estado menos energético. Na prática, tais perturbações estão sempre presentes; transições (também chamadas de pulos quânticos) ocorrem constantemente. Como resultado, um recipiente contendo hidrogênio libera energia na forma de luz (fótons) cujas energias correspondem à *diferença* de energia entre os estados finais e iniciais:

$$E_\gamma = E_i - E_f = -13.6\text{eV} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (97)$$

De acordo com a **fórmula de Planck**⁶, a energia de um fóton é proporcional a sua frequência:

$$E_\gamma = h\nu \quad (98)$$

Mas, por outro lado, o comprimento de onda é dado por $\lambda = c/\nu$ de tal forma que:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (99)$$

A constante R , chamada de **constante de Rydberg** é dada por

$$R \equiv \frac{m}{4\pi c \hbar^3} \left(\frac{e^2}{r\pi\epsilon_0} \right)^2 = 1,097 \times 10^7 \text{m}^{-1} \quad (100)$$

A equação 99 é chamada de **equação de Rydberg** para o átomo de hidrogênio. Ela foi descoberta empiricamente no século 19. O grande triunfo da teoria de Bohr foi poder explicar este resultado exatamente e ainda calcular R em termos das constantes fundamentais da natureza.

Quando um elétron absorver energia, ele será promovido para um estado excitado. Quando ele *decair deste estado para o estado de menor energia*, ele emitirá luz em comprimentos de onda característicos. Transições para o estado fundamental ($n_f = 1$) encontram-se no ultravioleta; elas são chamadas pelos espectroscopistas como **Séries de Lyman**. Transições para o segundo estado excitado ($n_f = 2$) estão na região do visível e são chamadas de **séries de Balmer**. Transições para $n_f = 3$ (**séries de Paschen**) estão no infravermelho e assim por diante. A temperatura ambiente, a maior parte dos átomos de hidrogênio encontram-se no estado fundamental. Para obter o espectro de emissão é necessário primeiro popular os diversos estados excitados. Isso normalmente é feito passando faíscas elétricas através do gás. A figura 9 ilustra as transições do átomo de hidrogênio.

⁶Um fóton é um quantum de radiação eletromagnética; ele corresponde a um objeto relativístico e portanto fora do escopo da mecânica quântica não-relativística. Em algumas situações será útil utilizar a equação de Planck para a energia mas tenha em mente que isso é fora da teoria que estamos aqui desenvolvendo.

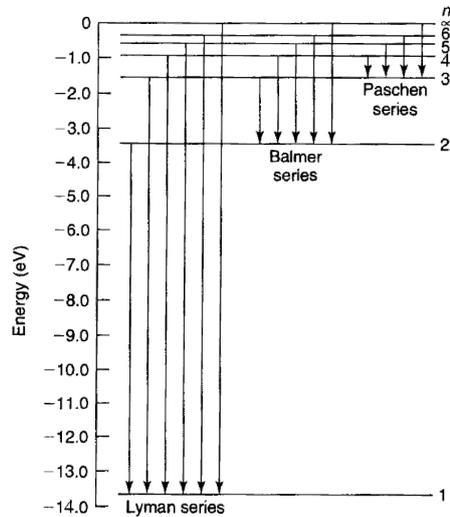


Figura 9: Transições energéticas do átomo de hidrogênio.

3 Momento angular

Como vimos, os estados estacionários do átomo de hidrogênio são nomeados a partir de três números quânticos: n , l e m . O número quântico principal determina a energia do estado. Como veremos aqui, l e m estão relacionados com o momento angular orbital. Na teoria orbital clássica, o momento angular e a energia são as grandezas fundamentais que se conservam. Portanto, não é uma surpresa que o momento angular também interprete um papel importante na mecânica quântica. De fato, ele interpreta um papel ainda mais importante do que na física clássica.

Classicamente, o momento angular de uma partícula (com relação à origem) é dado pela equação:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (101)$$

Isso é equivalente a dizer que:

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (102)$$

Assim, o operador momento angular é obtido aplicando o momento como operador: $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$. Na seção seguinte iremos obter os autovalores dos operadores momento angular por um método puramente algébrico: usando de forma inteligente as propriedades de comutação dos operadores. Obtido esse resultado, iremos passar para a tarefa mais árdua de obter as autofunções.

3.1 Autovalores

As relações de comutação entre as coordenadas x, y, z (ou x_1, x_2, x_3) e as componentes do momento p_x, p_y, p_z (ou p_1, p_2, p_3) são:

$$[x_i, p_j] = -[p_i, x_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0, \quad (103)$$

lembrando que δ_{ij} vale 1 se $i = j$ e 0 caso contrário. Usando este resultado é possível mostrar que os operadores L_x e L_y não comutam:

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z] \quad (104)$$

Expandir cada termo desta expressão afim de isolar os comutadores na forma $[A, B]$ é um cálculo longo mas que não precisa ser feito: como os únicos operadores que não comutam são as combinações $[x_i, p_i]$, os termos do meio se anulam e podemos escrever para os termos restantes que:

$$[L_x, L_y] = yp_x[p_z, z] + xp_y[z, p_z] = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z \quad (105)$$

É possível notar que não precisamos refazer os cálculos para $[L_y, L_z]$ ou $[L_z, L_x]$. Basta permutar ciclicamente os índices ($x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$). Assim:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (106)$$

Estas são as relações fundamentais de comutação entre os operadores do momento angular. Todos os resultados que seguirão serão consequência disto.

O princípio da incerteza generalizado diz que para quaisquer dois operadores A e B , seus desvios padrões ($\sigma = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$) estão relacionados pela expressão:

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [A, B] \rangle \right)^2 \quad (107)$$

Aplicando este princípio, vemos que os L_x, L_y e L_z são observadores *incompatíveis*:

$$\sigma_{L_x}^2 \sigma_{L_y}^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle i\hbar L_z \rangle \right)^2 = \frac{\hbar^2}{4} \langle L_z \rangle^2$$

Ou também:

$$\sigma_{L_x} \sigma_{L_y} \geq \frac{\hbar}{2} |\langle L_z \rangle| \quad (108)$$

Seria portanto fútil procurar estados que são autofunções de L_x e L_y simultaneamente. Por outro lado, o momento angular total *elevado ao quadrado* é:

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (109)$$

E vemos que L comuta com L_x (e também com L_y e L_z):

$$\begin{aligned} [L^2, L_x] &= \overbrace{[L_x^2, L_x]}^{=0} + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] \\ &= L_y[L_y, L_x] + [L_y, L_x]L_y + L_z[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_z \\ &= L_y(-i\hbar L_z) + (-i\hbar L_z)L_y + L_z(i\hbar L_y) + (i\hbar L_y)L_z \\ &= 0 \end{aligned} \quad (110)$$

Nesta última equação, utilizamos a seguinte expressão para os comutadores:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (111)$$

(Tente provar este resultado!) Assim, podemos escrever de forma compacta que:

$$[L^2, \mathbf{L}] = 0 \quad (112)$$

Como L^2 é compatível com as componentes de \mathbf{L} é natural esperar que consigamos obter autoestados simultâneos de L^2 e uma das três componentes. Escolhemos, por convenção, L_z :

$$L^2 f = \lambda f \quad \text{e} \quad L_z f = \mu f \quad (113)$$

Considere agora os seguintes operadores:

$$L_{\pm} \equiv L_x \pm iL_y \quad (114)$$

Os comutadores destes com L_z são:

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x] \pm i[L_z, L_y] = i\hbar L_y \pm i(-i\hbar L_x) = \pm\hbar(L_x \pm L_y) \quad (115)$$

Ou seja:

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm\hbar L_{\pm} \quad (116)$$

Temos também (equação 110) que:

$$[L^2, L_{\pm}] = 0 \quad (117)$$

Argumentamos agora que se f for autofunção de L^2 e L_z então o produto $L_{\pm}f$ também será (utilizando a equação 117):

$$L^2(L_{\pm}f) = L_{\pm}(L^2f) = L_{\pm}(\lambda f) = \lambda(L_{\pm}f) \quad (118)$$

Ou seja, $L_{\pm}f$ é autofunção de L^2 com o mesmo autovalor λ . Por outro lado, da equação 116 temos que:

$$L_z(L_{\pm}f) = (L_z L_{\pm} - L_{\pm} L_z)f + L_{\pm} L_z f = \pm\hbar L_{\pm}f + L_{\pm}(\mu f) = (\mu \pm \hbar)(L_{\pm}f) \quad (119)$$

Ou seja, $L_{\pm}f$ é uma autofunção de L_z com um autovalor *diferente*, $\mu \pm \hbar$. Nós chamamos L_+ de operador de levantamento pois ele *umenta* o autovalor de L_z por um fator \hbar . E chamamos L_- de operador de abaixamento pois ele *diminui* o autovalor de L_z por um fator \hbar .

Assim, para um dado valor de λ nós obtemos uma "escada" de estados com cada degrau separado de \hbar no autovalor de L_z (figura 10). Para subir um degrau na escada é necessário aplicar o operador de levantamento L_+ e para descer um degrau na escada o operador de abaixamento L_- . Mas,

este processo não pode continuar indefinidamente. Em algum momento alcançaremos um estado em que a componente z atinge um máximo: o último degrau. Ou seja, deve haver uma autofunção f_t tal que:

$$L_+ f_t = 0 \quad (120)$$

Seja $\hbar l$ o autovalor de L_z quando ele atinge o último degrau (a razão para se usar a letra l se tornará clara em um instante):

$$L_z f_t = \hbar l f_t; \quad L^2 f_t = \lambda f_t \quad (121)$$

Antes de continuarmos, note que podemos escrever:

$$\begin{aligned} L_{\pm} L_{\mp} &= (L_x \pm iL_y)(L_x \mp iL_y) = L_x^2 + L_y^2 \mp (L_x L_y - L_y L_x) \\ &= L^2 - L_z^2 \mp i(\hbar L_z) \end{aligned}$$

Ou também, invertendo esta relação:

$$L^2 = L_{\pm} L_{\mp} + L_z^2 \mp \hbar L_z \quad (122)$$

Assim, podemos continuar onde havíamos parado e escrever que:

$$L^2 f_t = (L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z) f_t = (0 + \hbar^2 l^2 + \hbar^2 l) f_t = \hbar^2 l(l+1) f_t \quad (123)$$

Com isso obtemos o autovalor de L_2 em termos do máximo autoestado de L_z :

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1) \quad (124)$$

Da mesma forma que há um degrau máximo, devem haver também um degrau mínimo f_b tal que:

$$L_- f_b = 0 \quad (125)$$

Seja $\hbar \bar{l}$ o autovalor de L_z neste degrau:

$$L_z f_b = \hbar \bar{l} f_b; \quad L^2 f_b = \lambda f_b \quad (126)$$

Usando novamente a equação 122 temos que:

$$L^2 f_b = (L_+ L_- + L_z^2 - \hbar L_z) f_b = (0 + \hbar^2 \bar{l} - \hbar^2 \bar{l}) f_b = \hbar^2 \bar{l}(\bar{l} - 1)$$

Ou seja:

$$\lambda = \hbar^2 \bar{l}(\bar{l} - 1) \quad (127)$$

Comparando as equações 124 e 127 vemos que $l(l+1) = \bar{l}(\bar{l} - 1)$ o que seria verdade se $\bar{l} = l+1$, o que é um absurdo pois significaria que o menor degrau é maior que o maior degrau. Uma outra opção é:

$$\bar{l} = -l \quad (128)$$

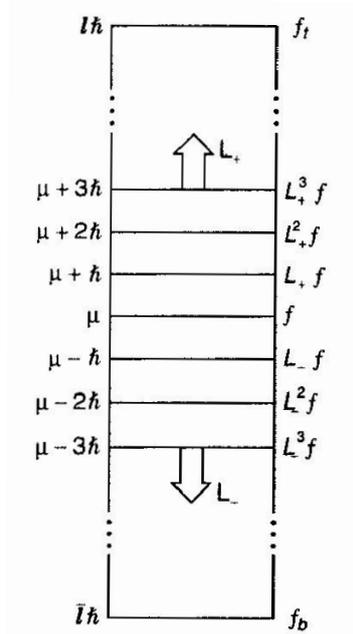


Figura 10: A "escada" dos estados do momento angular.

Assim, os autovalores de L_z podem ser escritos como $m\hbar$ (novamente, a razão para se usar m se tornará clara em um instante) onde m vai de $-l$ a l em N passos inteiros. De fato, temos que $l = -l + N$ e portanto $l = N/2$ o que mostra que l tem que, ou ser um inteiro, ou ser um semi-inteiro. As autofunções são caracterizadas pelos números l e m :

$$L^2 f_l^m = \hbar^2 l(l+1) f_l^m; \quad L_z f_l^m = \hbar m f_l^m \quad (129)$$

$$l = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Para um dado valor de l existem $2l+1$ valores de m (ou seja, $2l+1$ degraus na escada).

Eu espero que esta seção tenha impressionado-os: por métodos puramente algébricos, partindo das relações fundamentais de comutação dos operadores do momento angular, nós fomos capazes de determinar os autovalores de L^2 e L_z sem fazer a menor idéia de quais são as autofunções. Nós iremos agora entrar no problema de construir as autofunções. Mas devo avisar, este será um problema muito mais complicado. Apenas para que saiba onde queremos chegar, vou resumir o que iremos descobrir: $f_l^m = Y_l^m$ – os autovalores de L^2 e L_z são nada mais do que os harmônicos esféricos que encontramos quando resolvemos a parte angular da função de onda. É por tal razão que usamos as letras l e m nesta seção. E agora fica claro também porque os harmônicos esféricos são ortogonais: pois eles são autofunções de

operadores hermitianos (L^2 e L_z) com autovalores distintos.⁷

3.2 Autofunções

Em primeiro lugar, é necessário rescrever L_x , L_y e L_z em coordenadas esféricas. Pois bem, sabemos que $\mathbf{L} = (\hbar/i)\mathbf{r} \times \nabla$. O gradiente em coordenadas esféricas é:

$$\nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (130)$$

Sabemos também que $\mathbf{r} = r\hat{r}$ e portanto chegamos a:

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} \left[r(\hat{r} \times \hat{r}) \frac{\partial}{\partial r} + (\hat{r} \times \hat{\theta}) \frac{\partial}{\partial \theta} + (\hat{r} \times \hat{\phi}) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (131)$$

Os produtos vetoriais entre os versores das coordenadas esféricas são:

$$\hat{r} \times \hat{r} = 0, \quad \hat{r} \times \hat{\theta} = \hat{\phi}, \quad \hat{r} \times \hat{\phi} = -\hat{\theta} \quad (132)$$

Portanto, concluímos que:

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (133)$$

Os versores $\hat{\theta}$ e $\hat{\phi}$ podem ser escritos em termos dos versores cartesianos \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} :

$$\hat{\theta} = (\cos \theta \cos \phi)\hat{i} + (\cos \theta \sin \phi)\hat{j} - (\sin \theta)\hat{k} \quad (134)$$

$$\hat{\phi} = -(\sin \phi)\hat{i} + (\cos \phi)\hat{j} \quad (135)$$

Aplicando isso a \mathbf{L} chegamos a:

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} \left[(-\sin \phi \hat{i} + \cos \phi \hat{j}) \frac{\partial}{\partial \theta} - (\cos \theta \cos \phi \hat{i} + \cos \theta \sin \phi \hat{j} - \sin \theta \hat{k}) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (136)$$

Separando em coordenadas temos:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (137)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (138)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (139)$$

Iremos precisar também dos operadores de levantamento e abaixamento:

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y = \frac{\hbar}{i} \left[(-\sin \phi \pm i \cos \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - (\cos \phi \pm i \sin \phi) \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (140)$$

⁷É possível provar que autofunções que pertencem a autovalores distintos são ortogonais.

Mas $\cos \phi \pm i \sin \phi = e^{\pm i\phi}$ e portanto:

$$L_{\pm} = \pm \hbar e^{\pm i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (141)$$

É possível mostrar também que:

$$L_+ L_- = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + i \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (142)$$

Podemos agora incluir as equações 139 e 141 na equação 122 e concluir que (tente fazer este cálculo):

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (143)$$

Agora podemos determinar quem são as funções $f_l^m(\theta, \phi)$. Elas são autofunções de L^2 com autovalores $\hbar l(l+1)$:

$$L^2 f_l^m = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] f_l^m = \hbar^2 l(l+1) f_l^m \quad (144)$$

Mas esta é exatamente a equação angular 17 que vimos na seção 1. A função f_l^m também é autofunção de L_z com autovalor $m\hbar$:

$$L_z f_l^m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} f_l^m = \hbar m f_l^m \quad (145)$$

Note que esta expressão é equivalente a equação azimutal 22. Nós já resolvemos este sistema de equações: o resultado, já normalizado, são os Harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$. *Conclusão:* Harmônicos esféricos são autofunções de L^2 e L_z . Quando nós resolvemos a equação de Schrödinger utilizando a separação de variáveis na seção 1 nós já estávamos construindo soluções de três operadores que comutam: H , L^2 e L_z . Ou seja:

$$H\psi = E\psi, \quad L^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi, \quad L_z\psi = \hbar m\psi \quad (146)$$

Podemos agora utilizar a equação 143 para rescrever a equação de Schrödinger 12 em uma forma mais compacta:

$$\frac{1}{2mr^2} \left[-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + L^2 \right] \psi + V\psi = E\psi \quad (147)$$

Antes de terminarmos, note um fato interessante: a teoria algébrica do momento angular permite que l (e portanto m) seja inteiro ou meio-inteiro (equação 129) ao passo que a separação de variáveis apenas permite valores inteiros (equação 32). Você pode, a princípio, achar que as soluções com meio-inteiros são falsas. Mas na verdade, elas tem importância fundamental, como veremos na próxima seção.

4 Spin

Na mecânica *clássica*, um objeto rígido admite dois tipos de momento angular: o momento **orbital** $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, associado com o movimento *do* centro de massa, e o **spin** ($\mathbf{S} = I\boldsymbol{\omega}$), associado com o movimento *em torno* do centro de massa. Por exemplo, a terra possui momento angular orbital devido a sua revolução ao redor do sol e momento angular de spin devido a sua rotação em torno do seu próprio eixo. Em mecânica clássica, esta distinção é basicamente feita por conveniência pois, se prestar atenção, o momento angular de spin \mathbf{S} nada mais é do que a soma de todos os momentos angulares orbitais de todas as rochas que compõem a terra circulando ao redor do eixo norte-sul. Algo parecido ocorre na mecânica quântica. Mas aqui, a distinção é fundamental. Além do momento angular orbital associado, no caso do átomo de hidrogênio, com o movimento do elétron ao redor do núcleo e descrito pelos harmônicos esféricos, o elétron possui também um *outro* tipo de momento angular que **não tem absolutamente nada haver** com seu movimento espacial. Portanto, este não é descrito por nenhuma das coordenadas espaciais (r, θ, ϕ) . O elétron, até onde conhecemos, não possui uma estrutura interna e portanto seu spin não pode ser decomposto em frações de momentos angulares orbitais de suas partes constituintes, como na analogia clássica. Assim, dizemos que *partículas elementares* carregam consigo um momento angular **intrínseco** (\mathbf{S}) além de seu momento angular extrínseco (\mathbf{L}).

A teoria algébrica do spin é completamente análoga a teoria do momento angular orbital. Começando com as relações de comutação:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y \quad (148)$$

Pelas mesmas razões, os autovetores de S^2 e S_z satisfazem:

$$S^2|sm\rangle = \hbar^2 s(s+1)|sm\rangle; \quad S_z|sm\rangle = \hbar m|sm\rangle \quad (149)$$

É possível mostrar (o mesmo resultado vale para o momento angular orbital) que os operadores de levantamento e abaixamento $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ satisfazem a seguinte relação:

$$S_{\pm}|sm\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)}|s(m \pm 1)\rangle \quad (150)$$

Para o spin, os autovetores não são os harmônicos esféricos. Eles nem são funções de θ e ϕ . Portanto não existe nenhuma razão, *a priori*, para excluir os semi-inteiros:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots; \quad m = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (151)$$

É um fato que cada partícula elementar possui um valor *específico e imutável* de s , que nomeamos o **spin** daquele tipo específico de partícula:

mésons pi tem spin 0, elétrons tem spin 1/2, fótons spin 1, deltas spin 3/2, grávitons spin 2 e assim por diante. Por outro lado, um elétron (ou qualquer partícula) pode ter como momento angular l qualquer inteiro e pode mudar de um l para outro quando o sistema for perturbado. O spin s é *fixo* para uma dada partícula o que faz com que a teoria do spin seja comparativamente mais simples.

4.1 Spin 1/2

O caso mais importante de todos é do spin 1/2 pois este é o spin das partículas elementares que compõem a matéria: elétrons, prótons e nêutrons. Além disso, este é o spin dos quarks e léptons. Uma vez entendido o spin 1/2 é bastante fácil trabalhar o formalismo para spins maiores.

Existem apenas dois autoestados: $|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ que chamamos de **spin up** e $|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle$ que chamamos de **spin down**. Eventualmente, usamos também a notação \uparrow e \downarrow respectivamente. Usando estes estados como vetores de base, podemos escrever o estado geral de uma partícula de spin 1/2 como uma matriz de duas colunas (chamada de **spinor**):

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_-, \quad (152)$$

onde a função χ_+ representa o spin up e a χ_- o spin down:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (153)$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (154)$$

Os operadores de spin se tornam matrizes 2×2 que podemos resolver analisando qual o seu efeito sobre os operadores χ_+ e χ_- . A equação 149 afirma que:

$$\mathbf{S}^2\chi_+ = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_+ \quad \text{e} \quad \mathbf{S}^2\chi_- = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_- \quad (155)$$

Podemos escrever \mathbf{S}^2 como uma matriz com elementos ainda não determinados:

$$\mathbf{S}^2 = \begin{pmatrix} c & d \\ e & f \end{pmatrix} \quad (156)$$

Assim, aplicando cada termo da equação 155 teremos que:

$$\begin{pmatrix} c & d \\ e & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} c \\ e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4}\hbar^2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} c & d \\ e & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} d \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{3}{4}\hbar^2 \end{pmatrix}$$

Com isso, os coeficientes ficam determinados: $e = d = 0$ e $c = f = (3/4)\hbar^2$:

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (157)$$

De forma análoga, utilizando novamente a equação 149 temos que:

$$\mathbf{S}_z \chi_{\pm} = \frac{\hbar}{2} \chi_{\pm} \quad (158)$$

Usando o mesmo procedimento de antes, chegamos então a:

$$\mathbf{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (159)$$

Para os operadores de abaixamento e levantamento, as equação 150 diz que

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_+ \chi_- &= \hbar \chi_+ \\ \mathbf{S}_- \chi_+ &= \hbar \chi_- \end{aligned} \quad (160)$$

$$\mathbf{S}_+ \chi_+ = \mathbf{S}_- \chi_- = 0$$

Ou seja, novamente usando o mesmo procedimento:

$$\mathbf{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (161)$$

$$\mathbf{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (162)$$

Mas $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ e portanto $S_x = (1/2)(S_+ + S_-)$ e $S_y = (1/2)(S_+ - S_-)$ o que nos permite concluir que:

$$\mathbf{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (163)$$

Como \mathbf{S}_x , \mathbf{S}_y e \mathbf{S}_z todos tem um fator $\hbar/2$ na frente, é mais compacto escrever que

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \sigma \quad (164)$$

Assim, chegamos às famosas matrizes de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (165)$$

Note que \mathbf{S}_x , \mathbf{S}_y , \mathbf{S}_z e \mathbf{S}^2 são todos *hermitianos* pois representam observáveis ao passo que \mathbf{S}_{\pm} não são hermitianos pois *não* representam observáveis.

Os autospinores de S_z são:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ para autovalor } +\hbar/2 \quad \text{e} \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ para autovalor } -\hbar/2 \quad (166)$$

Se medirmos S_z de uma partícula em um estado geral χ (equação 152), temos $|a|^2$ de probabilidade de obter $\hbar/2$ e $|b|^2$ de obter $-\hbar/2$. Como estas são as *únicas* possibilidades, então os spinores devem ser normalizados:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (167)$$

Mas o que aconteceria se quiséssemos medir S_x ? Quais os possíveis resultados e as respectivas probabilidades? De acordo com a interpretação estatística generalizada, é necessário conhecer os autovalores e os autospinores de S_x . A equação característica é:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \hbar/2 \\ \hbar/2 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \implies \lambda^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \implies \lambda = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (168)$$

Não é uma surpresa que os valores possíveis de S_x são os mesmos que de S_z . Os autospinores são obtidos da mesma usual:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \pm \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (169)$$

Ou seja, $\beta = \pm\alpha$. Portanto, já normalizados, os autospinores de S_x se tornam:

$$\chi_+^{(x)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \text{ para autovalor } +\hbar/2 \quad \text{e} \quad \chi_-^{(x)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \text{ para autovalor } -\hbar/2 \quad (170)$$

Como eles correspondem a autovetores de uma matriz hermitiana, eles cobrem todo o espaço. O spinor genérico χ (equação 152) pode ser expresso como uma combinação linear destes spinores:

$$\chi = \left(\frac{a+b}{\sqrt{2}}\right) \chi_+^{(x)} + \left(\frac{a-b}{\sqrt{2}}\right) \chi_-^{(x)} \quad (171)$$

Se medirmos S_x , a probabilidade de encontrar $\hbar/2$ é $(1/2)|a+b|^2$ e a probabilidade de obter $-\hbar/2$ é $(1/2)|a-b|^2$.

Seria interessante neste ponto ilustrar um experimento imaginário envolvendo o spin 1/2 pois serve para esclarecer as diversas idéias abstratas aqui envolvidas. Suponha que comecemos com uma partícula no estado χ_+ . Se alguém perguntar "Qual a componente z do spin daquela partícula?" seríamos capazes de responder sem dúvidas: $\hbar/2$. Mas, se perguntassem "Qual a componente S_x do spin daquela partícula?" seríamos obrigados a responder: Bem... se você medir S_x você tem 50% de chance de obter $\hbar/2$ e 50%

de chance de obter $-\hbar/2$. Caso o cientista que fez a pergunta seja um físico clássico, ele não irá gostar da resposta achando-a inadequada. Ele responderia "Você está dizendo que *não sabe* o verdadeiro estado da partícula?" Pelo contrário, eu sei *exatamente* o estado da partícula: χ_+ . "Pois bem... então não sabe me dizer qual a componente x do spin?" Não é possível pois, se S_x e S_z fossem ambos bem definidos, o princípio da incerteza seria violado.

Neste ponto, o cientista pega o tubo de ensaio e mede a componente x do spin. Suponha que ele obtém $+\hbar/2$. "Aha"(ele exclama). "Você mentiu! Esta partícula tem um valor de S_x bem definido e vale $\hbar/2$." Sim, claro... ela possui este valor *agora* mas isso não significa que ela possuía este valor antes de fazermos esta medida. "O que aconteceu com seu princípio da incerteza? Agora sei S_x e S_z simultaneamente." Me desculpe, mas você não sabe! Durante a sua medida você alterou o estado da partícula; agora ela se encontra no estado $\chi_+^{(x)}$ e, apesar de você agora saber o valor de S_x , você não sabe mais o valor de S_z . "Mas eu tomei muito cuidado para não perturbar o estado de S_x durante as minhas medidas!" Muito bem, se você não acredita em mim, verifique. Meça novamente S_z . (É claro que ele pode obter $\hbar/2$, o que seria extremamente constrangedor para mim mas, se ele repetir este cenário várias vezes, irá obter $-\hbar/2$ em metade delas.)

Para um leigo, um filósofo ou um físico clássico, o argumento de que uma certa partícula não tem um momento ou uma posição bem definidos parece vago, incompetente ou (pior do que tudo) profundo. Não é nada disso. Mas, o verdadeiro significado desta afirmação é praticamente incompreensível para alguém que não tenha estudado mecânica quântica com pelo menos um certo nível de profundidade. Se eventualmente você ficar com dúvidas com relação a isso (se você *não* ficar, então provavelmente não entendeu o problema), retorne para o caso do spin 1/2: é o caso mais simples e elegante para se pensar nos paradoxos da mecânica quântica.

4.2 Elétron em um campo magnético

Uma partícula carregada rotacionando em torno de si mesma constitui um dipolo magnético. O seu **momento de dipolo magnético** μ é proporcional ao spin \mathbf{S} :

$$\mu = \gamma \mathbf{S} \quad (172)$$

A constante de proporcionalidade, γ , é chamada de **fator giromagnético**. Quando um dipolo magnético é submetido a um campo magnético \mathbf{B} , ele sofre um torque $\mu \times \mathbf{B}$ cuja tendência é alinhar o dipolo paralelo ao campo (como a agulha de uma bússola). A energia associada a esse torque é:

$$H = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad (173)$$

Portanto, a Hamiltoniana de uma partícula carregada, em repouso,⁸ em um campo magnético \mathbf{B} é:

$$H = -\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (174)$$

Exemplo: precessão de Larmor - Imagine uma partícula de spin 1/2 em repouso em um campo magnético uniforme que aponta na direção z :

$$\mathbf{B} = B_0 \hat{k} \quad (175)$$

A Hamiltoniana (equação 174), em notação matricial, se torna então:

$$\mathbf{H} = -\gamma B_0 \mathbf{S}_z = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (176)$$

Os autoestados de \mathbf{H} são os mesmos de \mathbf{S}_z :

$$\begin{cases} \chi_+, & \text{para energia } E_+ = -(\gamma B_0 \hbar)/2 \\ \chi_-, & \text{para energia } E_- = +(\gamma B_0 \hbar)/2 \end{cases} \quad (177)$$

Evidentemente, a energia é mínima quando o dipolo está paralelo ao campo, da mesma forma que na mecânica clássica.

A equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = \mathbf{H} \chi \quad (178)$$

Como a Hamiltoniana não depende do tempo, a solução desta equação pode ser expressa em termos de estados estacionários:

$$\chi(t) = a\chi_+ e^{-iE_+t/\hbar} + b\chi_- e^{-iE_-t/\hbar} = \begin{pmatrix} a e^{i\gamma B_0 t/2} \\ b e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \quad (179)$$

As constantes a e b são determinadas pela normalização ($|a|^2 + |b|^2 = 1$) e pelas condições iniciais:

$$\chi(0) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (180)$$

Sem perda de generalidade⁹, irei escrever $a = \cos(\alpha/2)$ e $b = \sin(\alpha/2)$, onde α é um ângulo físico cujo significado físico irá aparecer em instantes. Assim:

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \quad (181)$$

⁸Se a partícula pudesse se mover, teríamos também que considerar a energia cinética. Além disso, ela estaria sujeito a força de Lorentz ($q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$) que não pode ser derivada de uma função de energia potencial e portanto, não pode ser escrita na equação de Schrödinger da forma que a formulamos.

⁹Isso assume que a e b são reais. Você pode tentar fazer o caso geral se quiser. A única diferença é que isso irá adicionar uma constante ao t .

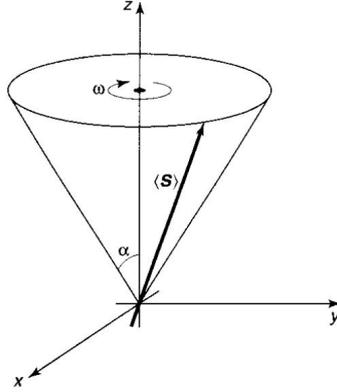


Figura 11: Precessão do spin em um campo magnético uniforme.

Para entender melhor o que está acontecendo, vamos calcular o valor esperado de \mathbf{S} como uma função do tempo:

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \chi(t)^\dagger \mathbf{S}_x \chi(t) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2)e^{-i\gamma B_0 t/2} & \sin(\alpha/2)e^{i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &\times \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2)e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2)e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t) \end{aligned} \quad (182)$$

De forma análoga:

$$\langle S_y \rangle = \chi(t)^\dagger \mathbf{S}_y \chi(t) = -\frac{\hbar}{2} \sin \alpha \sin(\gamma B_0 t) \quad (183)$$

E também:

$$\langle S_z \rangle = \chi(t)^\dagger \mathbf{S}_z \chi(t) = \frac{\hbar}{2} \cos(\alpha) \quad (184)$$

Ou seja, é evidente que $\langle \mathbf{S} \rangle$ está deslocado de um ângulo constante α em relação ao eixo z e está precessionando ao redor do campo magnético, análogo a forma clássica, com a **frequência de Larmor** (figura 11):

$$\omega = \gamma B_0 \quad (185)$$

Isso não é uma surpresa: o teorema de Ehrenfest (exercício 1(b) da primeira lista de exercícios) garante que $\langle \mathbf{S} \rangle$ irá evoluir de acordo com as leis da mecânica clássica. Mas mesmo assim, é interessante ver como isso acontece neste caso específico.

Exemplo: experimento de Stern-Gerlach - Quando imersos em campos magnéticos não uniformes, dipolos magnéticos não sofrem apenas um

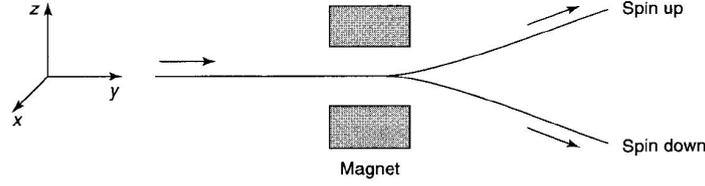


Figura 12: Aparatus de Stern-Gerlach.

torque devido ao campo mas também uma *força*:

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (186)$$

Esta força pode ser usada para separar partículas com diferentes orientações de spin da seguinte forma: imagine um feixe de átomos pesados e neutros,¹⁰ viajando ao longo da direção y e atravessando uma região com um campo magnético não homogêneo (figura 12). Por exemplo:

$$\mathbf{B}(x, y, z) = -\alpha x \hat{i} + (B_0 + \alpha z) \hat{k}, \quad (187)$$

onde B_0 é um campo magnético forte e a constante α descreve uma pequena variação da homogeneidade. Na verdade, seria interessante termos apenas a componente z mas isso seria impossível pois violaria a equação $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$. Assim, quer queiram quer não, uma componente x continuará a existir. A força que este campo produz no átomo é então:

$$\mathbf{F} = \gamma \alpha (-S_x \hat{i} + S_z \hat{k}) \quad (188)$$

Mas, devido a precessão de Larmor em torno de B_0 , S_x oscila muito rapidamente e *em média* é zero. Ou seja, a força *resultante* na direção z é:

$$F_z = \gamma \alpha S_z \quad (189)$$

Isso significa que o feixe será defletido para cima ou para baixo dependendo da componente z do spin. O feixe irá se dividir em $2s + 1$ feixes separados de átomos demonstrando de forma muito elegante a quantização do momento angular. Usando por exemplo átomos de prata, todos os elétrons internos estão empareados de tal forma que os momentos de spin e orbitais se cancelam. Assim, o spin resultante é apenas o spin do elétron da camada mais externa que está sozinho na camada. Ou seja, $s = 1/2$ e portanto o feixe se dividirá em dois.

¹⁰É interessante que eles sejam neutros para evitar deflexões em larga escala que resultariam da força de Lorentz. E, escolhemos eles pesados para que possamos construir pacotes de onda localizados e tratarmos o movimento usando a teoria clássica para a trajetória de partículas. Na prática o experimento de Stern-Gerlach não funciona para, por exemplo, um feixe de elétrons.

Bem, até agora os argumentos para este experimento foram puramente clássicos: *força* não é um conceito na mecânica quântica. É portanto mais apropriado a seguinte solução para o mesmo problema. Examinamos o processo a partir de um sistema de referências que se move junto ao feixe. Neste sistema, a Hamiltoniana é inicialmente nula, passa a ter um valor não nulo por um instante T enquanto a partícula passa pela região com campo e depois volta a ser zero:

$$H(t) = \begin{cases} 0, & \text{para } t < 0, \\ -\gamma(B_0 + \alpha z)S_z, & \text{para } 0 \leq t \leq T, \\ 0, & \text{para } t > T, \end{cases} \quad (190)$$

(Nesta equação ignoramos a parte em x do campo magnético pois, como já discutimos acima, ela é irrelevante ao problema.) Suponha que o átomo tenha spin $1/2$ e comece no estado:

$$\chi(t) = a\chi_+ + b\chi_-, \quad \text{para } t \leq 0 \quad (191)$$

Enquanto a Hamiltoniana atuar, $\chi(t)$ irá evoluir da forma usual:

$$\chi(t) = a\chi_+e^{-iE_+t/\hbar} + b\chi_-e^{-iE_-t/\hbar}, \quad \text{para } 0 \leq t \leq T \quad (192)$$

Da equação 176 temos que:

$$E_{\pm} = \mp\gamma(B_0 + \alpha z)\frac{\hbar}{2} \quad (193)$$

Assim, chegamos a:

$$\chi(t) = \left(ae^{i\gamma TB_0/2}\chi_+ \right) e^{i(\alpha\gamma T/2)z} + \left(be^{-i\gamma TB_0/2}\chi_- \right) e^{-i(\alpha\gamma T/2)z}, \quad \text{para } t \geq T \quad (194)$$

Ambos os termos agora carregam consigo *momento* na direção z pois, apesar de não ter sido demonstrado, é possível mostrar que a componente z do momento (p_z) pode ser escrita como:

$$p_z = \pm \frac{\alpha\gamma T\hbar}{2}, \quad (195)$$

para spin up e spin down respectivamente. Este é exatamente o termo que está nas exponenciais da equação acima. Assim, as partículas com spin up irão se mover na direção positiva de z ao passo que as partículas com spin down na direção negativa de z . Ou seja, o feixe se divide em dois assim como antes.

O experimento de Stern-Gerlach teve um papel importante no desenvolvimento da filosofia da mecânica quântica. Nós temos a tendência de assumir que o estado inicial de uma partícula é neutro e usamos a equação de Schrödinger para avaliar como este estado vai evoluir. Mas, é natural se

perguntar como que podemos levar um sistema até um determinado estado. Bem, se você quiser preparar um feixe de átomos com uma configuração de spin específica, passe um feixe não polarizado por um imã de Stern-Gerlach e selecione o feixe resultante que desejar. Ou também, caso você queira medir a componente z do spin de um átomo, faça-o atravessar um imã de Stern-Gerlach e meça em qual posição ele sai. Não estou dizendo que esta seja a forma mais fácil e prática de se fazer isso mas, conceitualmente, ela é bastante simples.

4.3 Adição de momento angular

Suponha que tenhamos duas partículas com spin $1/2$. Por exemplo, um elétron e um próton no estado fundamental do átomo de hidrogênio.¹¹ Cada partícula pode ter spin up ou spin down e portanto existem quatro possibilidades no total

$$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow \quad (196)$$

Neste caso a primeira flecha se refere ao elétron e a segunda ao próton. *Pergunta:* qual o momento angular total do átomo? Seja:

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)} \quad (197)$$

Todos os quatro estados possíveis são autoestados de S_z e portanto as componentes z podem ser somadas de forma simples:

$$\begin{aligned} S_z \chi_1 \chi_2 &= (S_z^{(1)} + S_z^{(2)}) \chi_1 \chi_2 = (S_z^{(1)} \chi_1) \chi_2 + \chi_1 (S_z^{(2)} \chi_2) \\ &= (\hbar m_1 \chi_1) \chi_2 + \chi_1 (\hbar m_2 \chi_2) = \hbar(m_1 + m_2) \chi_1 \chi_2 \end{aligned}$$

Note que $\mathbf{S}^{(1)}$ age apenas em χ_1 e $\mathbf{S}^{(2)}$ apenas em χ_2 . Portanto m , o número quântico do sistema composto, é apenas $m_1 + m_2$:

$$\begin{aligned} \uparrow\uparrow: & m = 1; \\ \uparrow\downarrow: & m = 0; \\ \downarrow\uparrow: & m = 0 \\ \downarrow\downarrow: & m = -1 \end{aligned}$$

A primeira vista, isso não parece estar correto: m deveria supostamente avançar em passos inteiros, indo de $-s$ até s , neste caso para $s = 1$. Mas, existe um estado a mais com $m = 0$. Uma das formas de se livrar deste problema é aplicar o operador de abaixamento $S_- = S_-^{(1)} + S_-^{(2)}$ ao estado $\uparrow\uparrow$ usando a equação 162:

$$S_-(\uparrow\uparrow) = (S_-^{(1)} \uparrow) \uparrow + \uparrow (S_-^{(2)} \uparrow) = (\hbar \downarrow) \uparrow + \uparrow (\hbar \downarrow) = \hbar(\downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow)$$

¹¹É mais conveniente que eles estejam no estado fundamental para que não precisemos se preocupar com o momento angular orbital.

Evidentemente, os três estados com $s = 1$ são (na notação $|sm\rangle$):

$$\left\{ \begin{array}{l} |11\rangle = \uparrow\uparrow \\ |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1-1\rangle = \downarrow\downarrow \end{array} \right\} \quad s = 1 \text{ (triplete)} \quad (198)$$

Para verificar se acertamos, tente aplicar o operador de abaixamento ao estado $|10\rangle$. O que você *esperaria* obter? Esta combinação é chamada de um triplete (por razões óbvias). Enquanto isso, o estado ortogonal com $m = 0$ carrega consigo $s = 0$:

$$\left\{ |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \right\} \quad s = 0 \text{ (singleto)} \quad (199)$$

Se você aplicar os operadores de abaixamento e levantamento a este estado, obterá sempre zero.

Assim, estamos afirmando que a combinação de duas partículas com spin $1/2$ pode carregar consigo spin total 1 ou 0 dependendo do estado que ela ocupa; singleto ou triplete. Para *confirmar* isso, é necessário provarmos que os estados triplete são autovetores de S^2 com autovalores $2\hbar^2$ e que o estado singleto é autovetor de S^2 com autovalor 0. Pois bem:

$$S^2 = (\mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)}) \cdot (\mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)}) = (S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + 2\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)} \quad (200)$$

Usando as equações 159 e 198 temos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)}(\uparrow\downarrow) &= (S_x^{(1)} \uparrow)(S_x^{(2)} \downarrow) + (S_y^{(1)} \uparrow)(S_y^{(2)} \downarrow) + (S_z^{(1)} \uparrow)(S_z^{(2)} \downarrow) \\ &= \left(\frac{\hbar}{2} \downarrow\right) \left(\frac{\hbar}{2} \uparrow\right) + \left(\frac{i\hbar}{2} \downarrow\right) \left(\frac{-i\hbar}{2} \uparrow\right) + \left(\frac{\hbar}{2} \downarrow\right) \left(\frac{-\hbar}{2} \uparrow\right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2}(2 \downarrow\uparrow - \uparrow\downarrow) \end{aligned}$$

De forma análoga:

$$\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)}(\downarrow\uparrow) = \frac{\hbar^2}{4}(2 \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

Segue então que:

$$\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)}|10\rangle = \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\sqrt{2}}(2 \downarrow\uparrow - \uparrow\downarrow + 2 \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) = \frac{\hbar^2}{4}|10\rangle \quad (201)$$

Analogamente:

$$\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)}|00\rangle = \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\sqrt{2}}(2 \downarrow\uparrow - \uparrow\downarrow - 2 \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) = -\frac{3\hbar^2}{4}|00\rangle \quad (202)$$

Voltando para a equação 200 (e usando a equação 155) concluímos que:

$$S^2|10\rangle = \left(\frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} + 2\frac{\hbar^2}{4} \right) |10\rangle = 2\hbar^2|10\rangle \quad (203)$$

Portanto, $|10\rangle$ realmente é autoestado de S^2 com autovalor $2\hbar^2$. Da mesma forma:

$$S^2|00\rangle = \left(\frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} - 2\frac{\hbar^2}{4} \right) |00\rangle = 0 \quad (204)$$

Isso mostra que $|00\rangle$ também é autovetor de S^2 com autovalor 0.

O que acabamos de fazer – combinar spin $1/2$ com spin $1/2$ para ficarmos com spin 1 – é o caso mais simples de um problema muito mais complexo. Se você combina um spin s_1 com um spin s_2 , qual o spin total s que você obtém?¹² A resposta é que você terá todos os spins, desde $(s_1 + s_2)$ até $|(s_2 - s_1)|$, em passos inteiros:

$$s = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), (s_1 + s_2 - 2), \dots, |s_1 - s_2| \quad (205)$$

Falando de forma simplista, o estado de maior spin ocorre quando todos os spins estão alinhados paralelos uns aos outros e o estado de menor spin quando eles estão antiparalelos. Por exemplo, caso combine um spin $3/2$ com um spin 2, seria possível obter um spin total de $7/2$, $5/2$, $3/2$ ou $1/2$, dependendo da configuração dos spins individuais. Outro exemplo: se um átomo de hidrogênio está no estado ψ_{nlm} , o momento angular total do elétron (spin + momento orbital) será $l + 1/2$ ou $l - 1/2$. Se você incluir o spin do próton então as possíveis configurações passarão a ser $l + 1$, l e $l - 1$ (onde o valor l pode ser obtido de duas maneiras diferentes: quando o elétron esta com $1/2$ e o próton com $-1/2$ e vice-versa).

O estado combinado $|sm\rangle$ com spin total s e componente z total m será uma combinação linear dos estados compostos $|s_1m_1\rangle|s_2m_2\rangle$:

$$|sm\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} C_{m_1m_2m}^{s_1s_2s} |s_1m_1\rangle|s_2m_2\rangle \quad (206)$$

(Como a componente z se soma, os únicos estados compostos que irão contribuir serão os tais que $m_1 + m_2 = m$.) As equações 198 e 199 são casos especiais dessa forma geral.¹³ As constantes $C_{m_1m_2m}^{s_1s_2s}$ são chamadas de **coeficientes de Clebsch-Gordon**. Alguns dos casos mais simples estão listados na figura 13. Por exemplo, a coluna sublinhada na tabela 2x1 diz que:

$$|21\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|22\rangle|1-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|21\rangle|10\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|20\rangle|11\rangle \quad (207)$$

Em particular, se duas partículas com spin 2 e spin 1 estão em repouso numa caixa com spin total é 2 e componente z , 1, então uma medida de $S_z^{(1)}$ poderia retornar o valor $2\hbar$ (com probabilidade de $1/3$), ou \hbar (com probabilidade de $1/6$), ou 0 (com probabilidade $1/2$). Note que a soma das probabilidades retorna 1 como esperado (a soma dos quadrados de qualquer coluna na tabela de Clebsch-Gordon retorna 1).

¹²Estamos falando aqui sobre spins mas podíamos estar discutindo, de forma absolutamente análoga, o momento angular orbital.

¹³Lembrem-se que $\uparrow = |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ e $\downarrow = |\frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle$.

Figura 13: Tabela com os coeficientes de Clebsh-Gordon.

Estas tabelas tão podem ser usadas para obter o resultado inverso:

$$|s_1 m_1\rangle |s_2 m_2\rangle = \sum_s C_{m_1 m_2 m}^{s_1 s_2 s} |s m\rangle \quad (208)$$

Por exemplo, a linha sublinhada na tabela $3/2 \times 1$ diz que:

$$|\underline{\frac{3}{2} \frac{1}{2}}\rangle |10\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} |\underline{\frac{5}{2} \frac{1}{2}}\rangle + \sqrt{\frac{1}{15}} |\underline{\frac{3}{2} \frac{1}{2}}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |\underline{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}\rangle \quad (209)$$

Se você puser partículas de spin $3/2$ e spin 1 em uma caixa, e se souber que a primeira tem $m_1 = 1/2$ e a segunda tem $m_2 = 0$ (e portanto $m = 1/2$), e se você medir o spin total s , você poderá obter $5/2$ com probabilidade $3/5$, $3/2$ com probabilidade $1/15$ e $1/2$ com probabilidade $1/3$. Novamente, a soma das probabilidades é 1 .

Se você acha que isso está começando a soar como algum tipo de numerologia mística, não o culpamos. Nós não usaremos muito a tabela de Clebsh-Gordon ao longo do curso mas gostaríamos que soubesse em que situações ela se enquadra caso, por ventura, você eventualmente precise delas. Matematicamente falando, esta teoria é basicamente **teoria de grupo** aplicada – o que estamos discutindo é a decomposição do produto direto entre duas representações irredutíveis do grupo de rotação em uma soma direta de representações irredutíveis (você pode mencionar essa frase para impressionar os seus amigos).