

O spin do elétron

Vimos, na aula 2, que Goudsmit e Uhlenbeck propõem uma variável, quantizada, com 2 valores, com propriedades de momento angular.

Analogia com o momento angular orbital $\Rightarrow \begin{cases} L^2 \rightarrow \hbar^2 \ell(\ell + 1) & \text{e} & L_z \rightarrow \hbar m_\ell \\ S^2 \rightarrow \hbar^2 s(s + 1) & \text{e} & S_z \rightarrow \hbar m_s. \end{cases}$

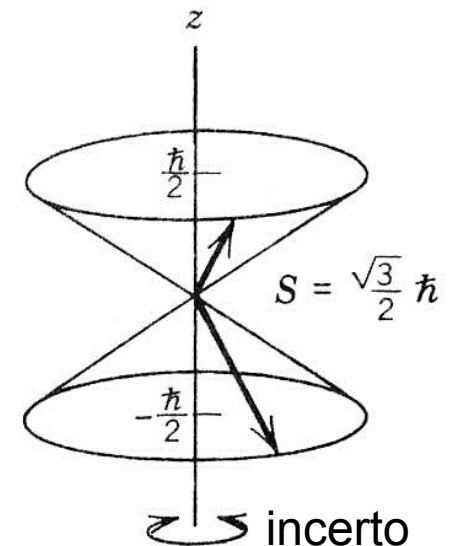
$S_z = \hbar m_s$ com $m_s = -s, \dots, s$ e foram observadas 2 manchas $\Rightarrow$ 2 valores de m_s . Como $\Delta m_s = 1 \Rightarrow m_s = \pm 1/2$. Assim, o momento angular de spin é dado:

$$S_z = \hbar m_s = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \text{e} \quad S^2 = \hbar^2 s(s + 1) = \frac{3}{4} \hbar^2$$

Temos também o aparecimento de um momento de dipolo magnético devido ao momento angular de spin:

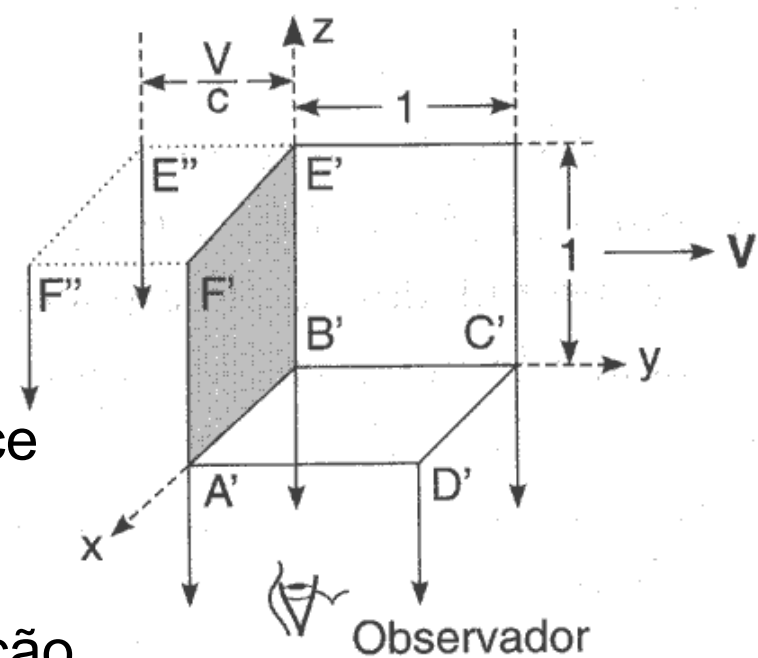
$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \quad \text{e} \quad \mu_{s_z} = -g_s \mu_b m_s$$

com $g_s = 2$

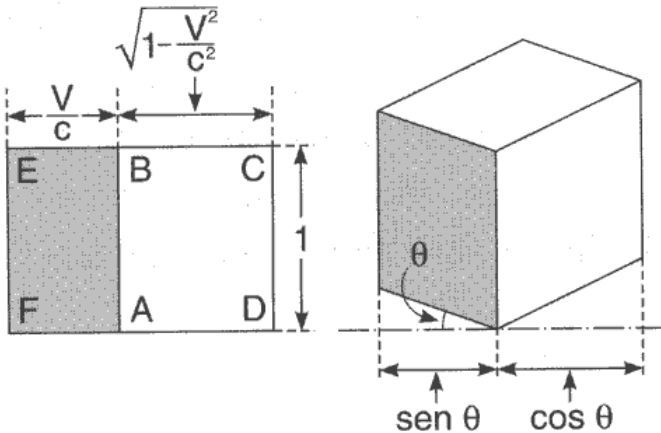
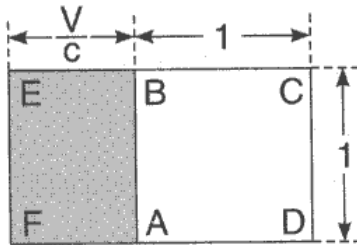


Spin e relatividade

Os fótons que deixam um objeto em movimento com uma dada velocidade e chegam a um observador, partem de pontos diferentes.



A forma do objeto parece distorcida para esse observador; o efeito é equivalente a uma rotação.



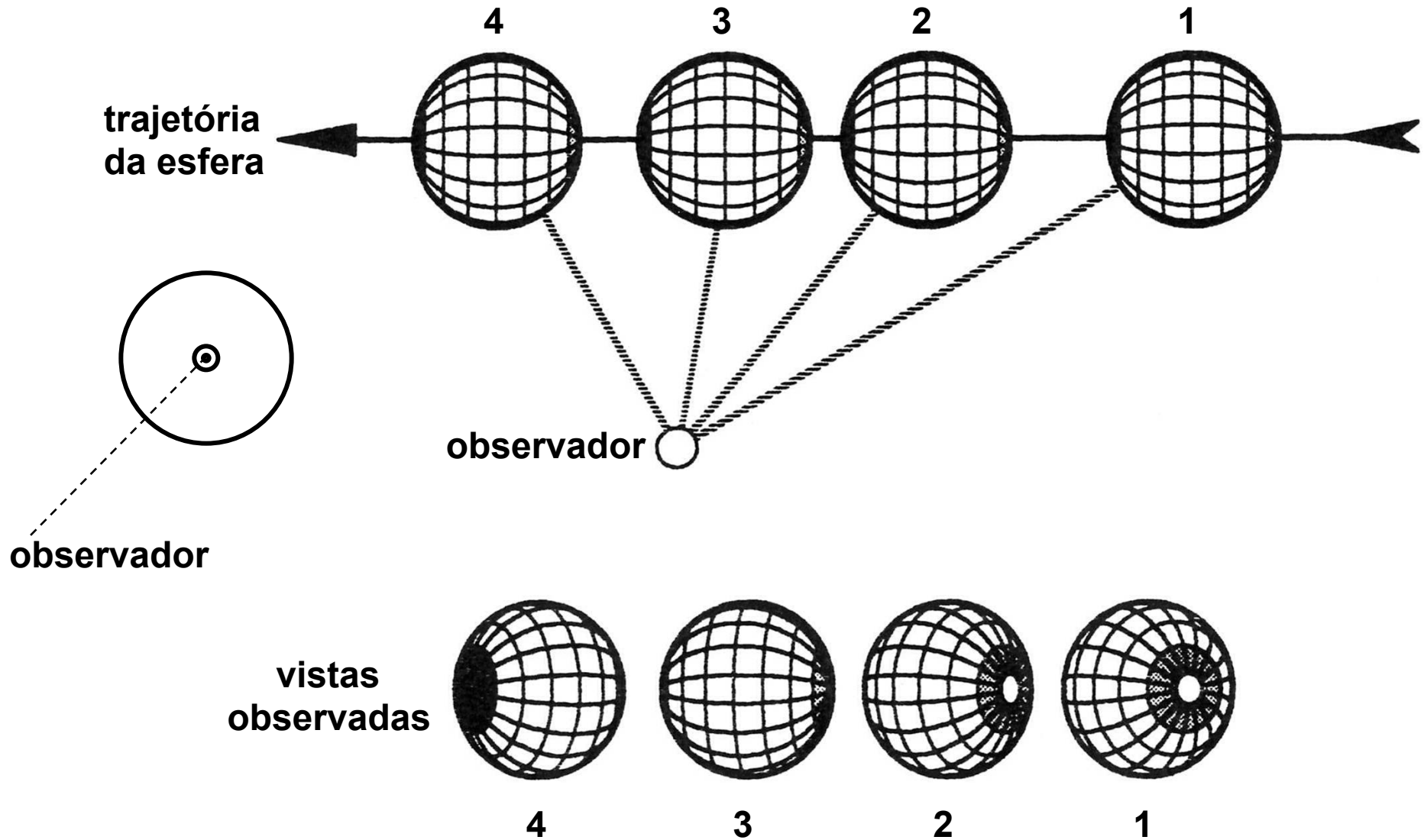
$$\sin \theta = V/c \quad \text{e}$$

$$\cos \theta = \sqrt{1 - V^2/c^2}$$

Observadores que se movessem em relação ao primeiro, registrariam rotações diversas (em particular, aquele que se movesse com a mesma velocidade do objeto não registraria nenhuma rotação). Assim, ao movimento de uma partícula que passa por um observador está associado um momento angular.

(H.M. Nussenzveig, Vol. 4, pg. 194).

Spin – um efeito quântico-relativístico



Interação spin-órbita

Pausa para estudar soma de momentos angulares: definimos o momento angular total do átomo, pela soma dos vetores momento angular orbital e de spin: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Análogo ao momento angular combinado de um corpo clássico que tenha movimentos orbital e de rotação em torno de seu eixo, exceto pelo fato de que, no caso clássico, os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ podem ter quaisquer magnitude e direção, resultando em uma soma com módulo entre os limites:

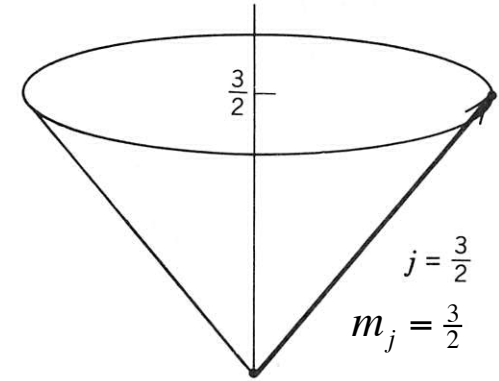
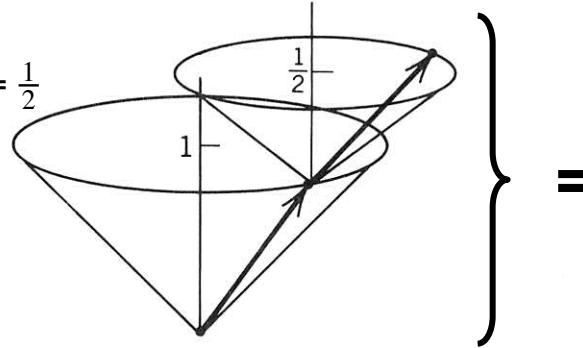
$$\left| |\vec{L}| - |\vec{S}| \right| \leq |\vec{L} + \vec{S}| \leq |\vec{L}| + |\vec{S}|$$

No caso quântico, a combinação é entre vetores que têm módulo e orientação quantizados. O vetor soma resultante, $\vec{J}$, também é um momento angular quântico, portanto as grandezas J^2 e J_z devem obedecer as mesmas regras que suas similares L e S obedecem. Assim: $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ e $J_z = \hbar m_j$ sendo j o número quântico associado ao momento angular total e $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$. A definição de J implica em: $m_j = m_\ell + m_s$, uma vez que $J_z = L_z + S_z$. Isso, por sua vez, implica em que m_j deve ser semi-inteiro, pois m_ℓ é inteiro e m_s é semi-inteiro. Assim, $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ e, no caso $\ell = 0 \Rightarrow j = \frac{1}{2}$.

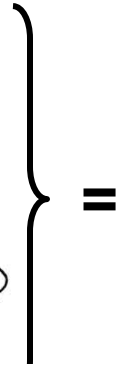
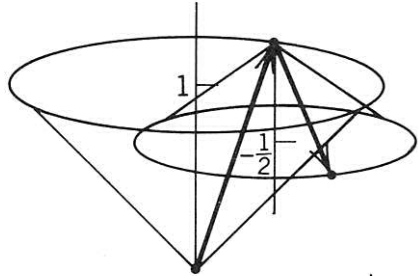
A adição dos 2 vetores quantizados, $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$, para produzir $\mathbf{J}$, fornece apenas 2 possibilidades para j : $j = \ell + \frac{1}{2}$ ou $j = \ell - \frac{1}{2}$

Caso $\ell = 1$:

$$m_\ell = 1 \text{ e } m_s = \frac{1}{2}$$



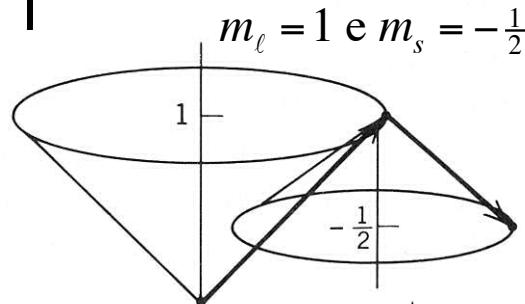
$$m_\ell = 1 \text{ e } m_s = -\frac{1}{2}$$



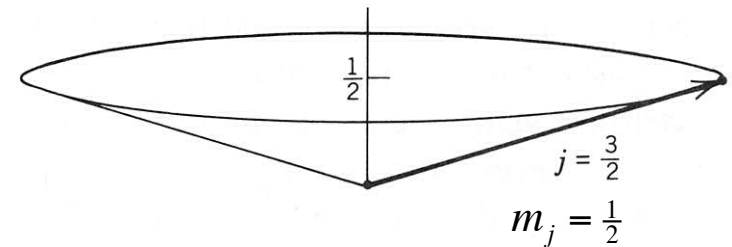
$$j = \frac{1}{2} \quad m_j = \frac{1}{2}$$



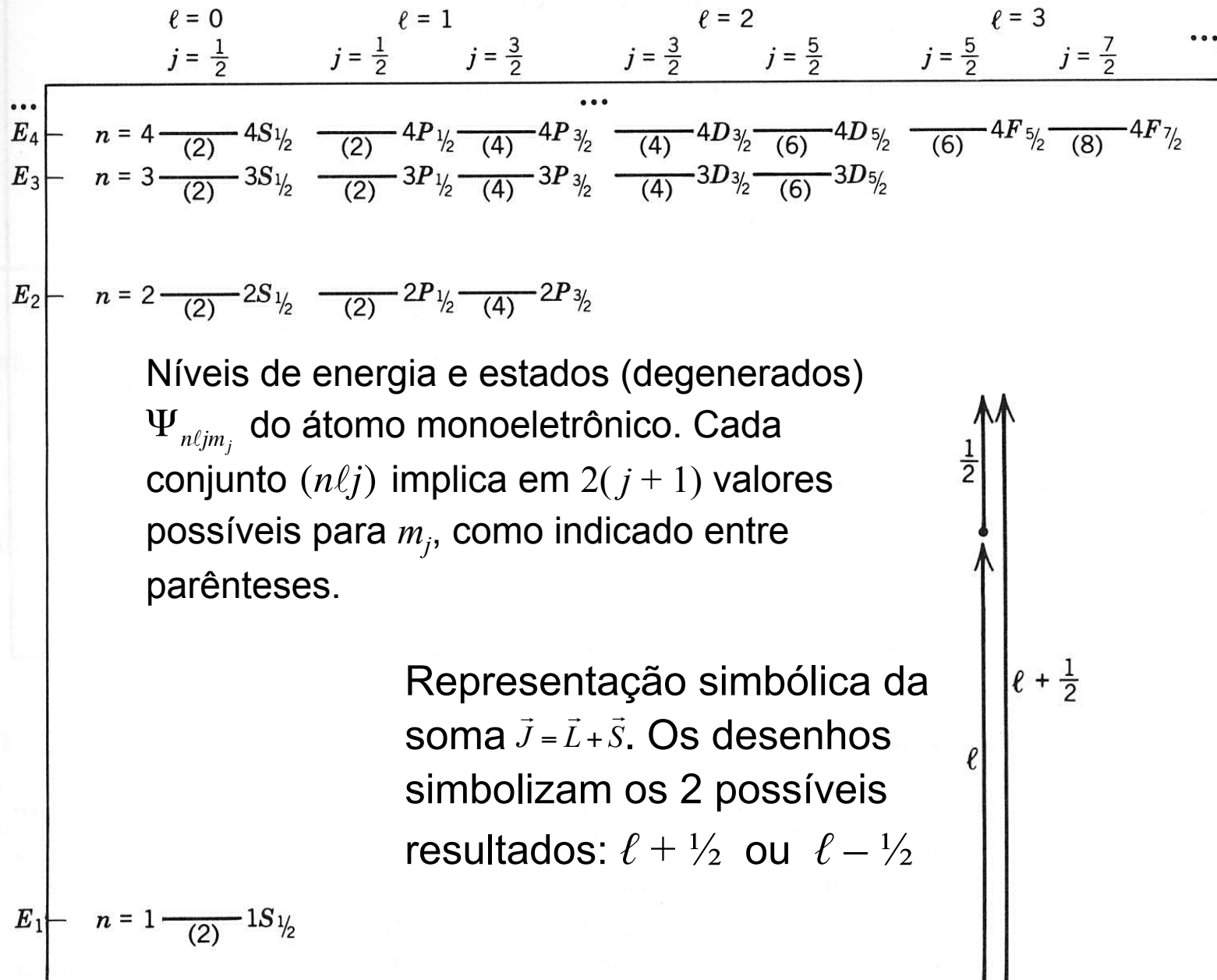
$$m_\ell = 0 \text{ e } m_s = \frac{1}{2}$$



(c)

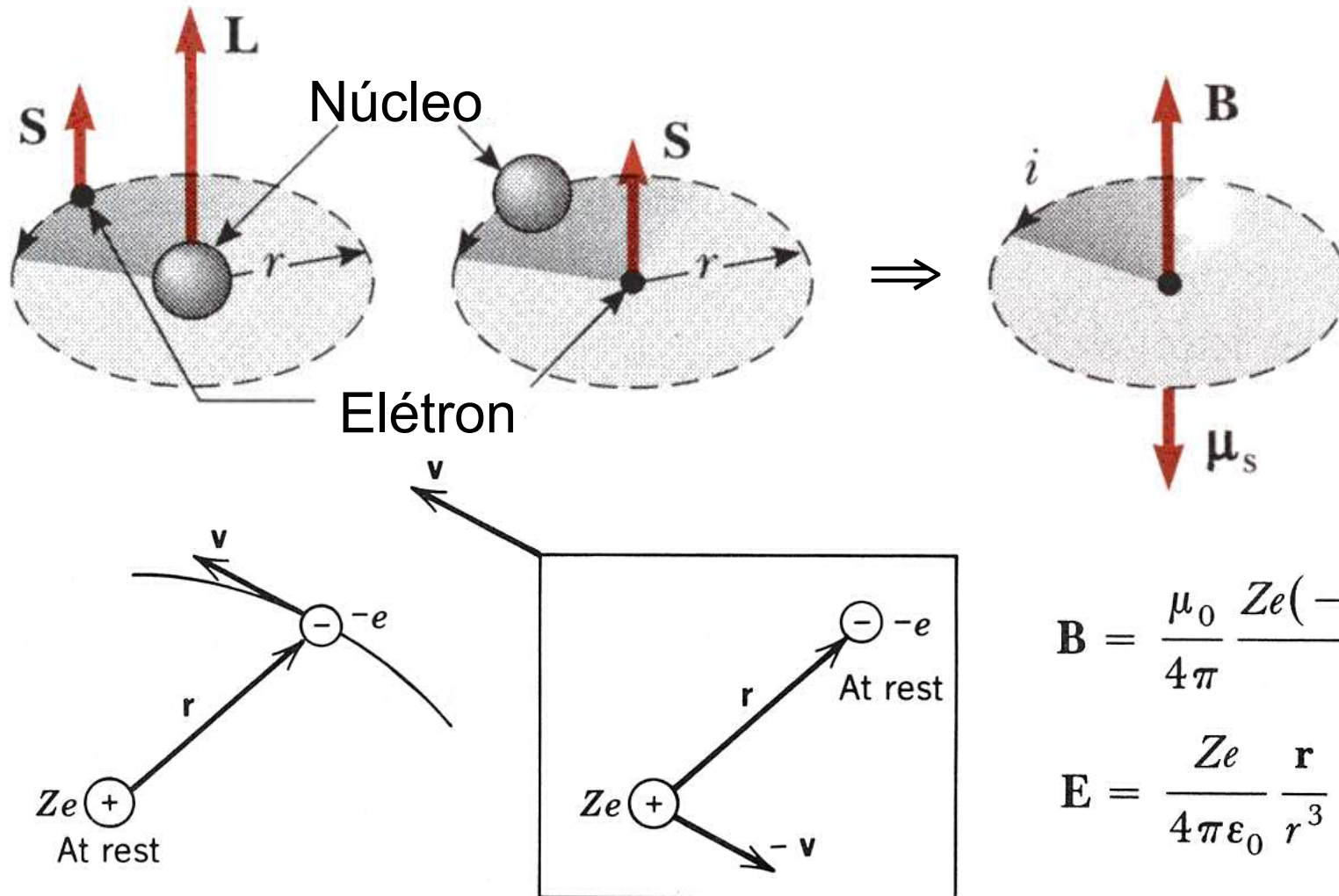


$$m_\ell = 0 \text{ e } m_s = \frac{1}{2}$$



Voltando à interação spin-órbita

Interação entre o momento de dipolo magnético intrínseco do elétron (spin) e o campo magnético produzido pelo movimento orbital.



$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze(-\mathbf{v}) \times \mathbf{r}}{r^3}$$

$$\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \Rightarrow$$

lembrando que $\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{c^2} \Rightarrow \mathbf{B} = -\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2}$

Voltando à expressão para o campo magnético:

$$\mathbf{B}_{\text{internal}} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{c^2 r^3} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{L}}{m_e c^2 r^3}$$

Ou seja, um campo magnético é gerado, na posição do elétron, pelo seu movimento orbital. Como o elétron tem um momento de dipolo magnético de spin, aparece uma energia de interação entre eles. Podemos definir a energia potencial magnética como: $V_{SL} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_{\text{internal}}$

Substituindo os valores para $\boldsymbol{\mu}_S$ e para $\mathbf{B}$, teremos:

$$V_{SL} = \left(+g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \mathbf{L} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{Substituindo os valores de } \mu_B \text{ e } g_S, \text{ obtemos: } V_{SL} &= \left(\frac{e}{m_e} \mathbf{S} \right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \mathbf{L} \right) \\ &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{m_e^2 c^2 r^3} \end{aligned}$$

Aí temos que voltar para o referencial do CM e isso requer mais uma transformação relativística, que introduz um fator $\frac{1}{2}$ (precessão de Thomas).

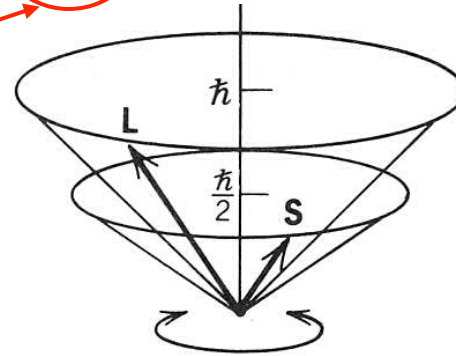
Assim, ficamos:

$$V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{2m_e^2 c^2 r^3}$$

Podemos também escrever em termos do potencial coulombiano:

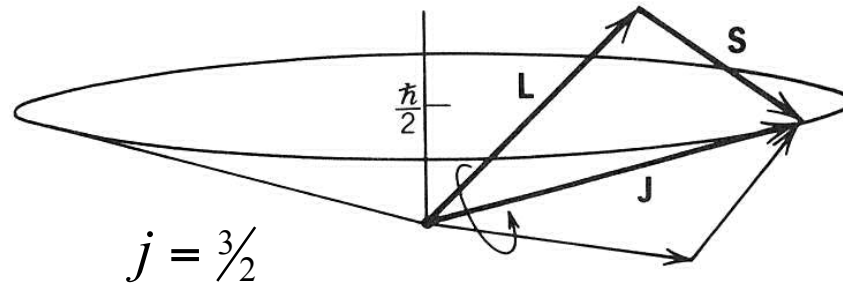
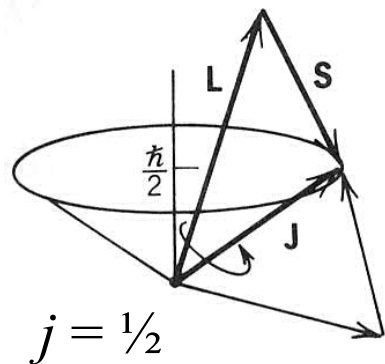
$$V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{1}{r} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{2m_e c^2} = \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

Bons números quânticos:



Estado com $\ell = 1$ e $m_\ell = 1$, com os vetores $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ orientados ao acaso e no qual m_ℓ e m_s são bons números quânticos.

O acoplamento spin-órbita faz com que os vetores $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ precessionem em torno de $\mathbf{J}$. Nesse caso, os bons números quânticos passam a ser j e m_j .



Energia de interação spin-órbita e os níveis de energia do H

Vimos que:
$$V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{2m_e^2 c^2 r^3}$$

Lembrando da constante de estrutura fina: $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ podemos reescrever:

$$V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{2m_e^2 c} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{r^3}$$

Lembrando também que: $J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = L^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + S^2$

Temos: $V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m_e^2 c} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{r^3}$, de forma que o valor esperado dessa grandeza, para um estado $\Psi_{n\ell jm_j}$, fica:

$$\langle V_{SL} \rangle = Z\alpha \frac{\hbar}{4m_e^2 c} \hbar^2 \left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

Vimos também (Aula 1), que:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

Lembrando que o raio de Bohr pode ser escrito em termos da constante de estrutura fina, ficamos com:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 m_e} = \frac{\hbar}{Z\alpha m_e c}$$

$$\begin{aligned}\langle V_{SL} \rangle &= Z\alpha \frac{\hbar^3}{4m_e^2 c} \left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right] \left(\frac{Z\alpha m_e c}{\hbar n} \right)^3 \frac{2}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \\ &= \frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} m_e c^2 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}.\end{aligned}$$

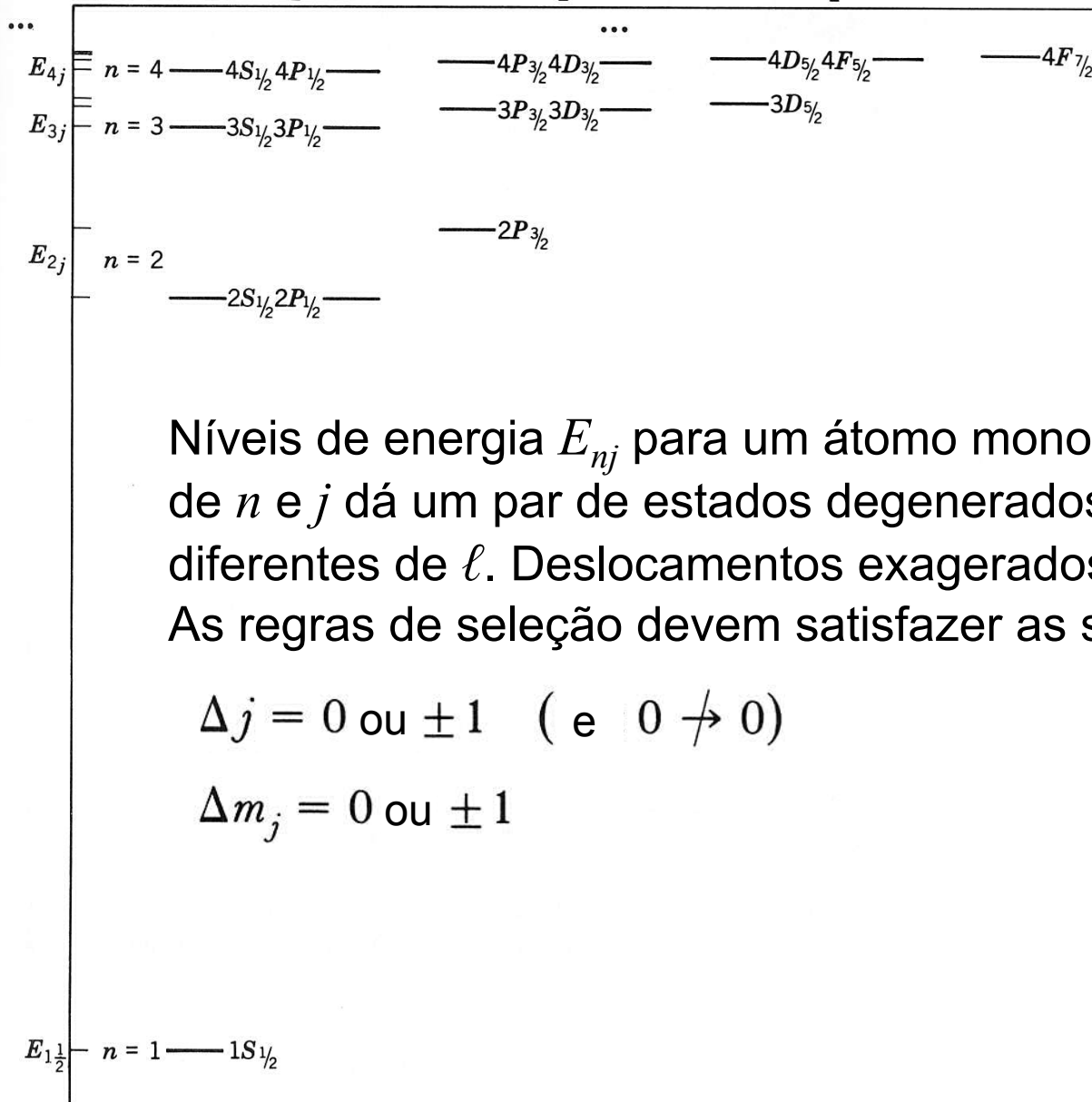
Podemos também usar a energia de Rydberg: $E_0 = \frac{\alpha^2}{2} m_e c^2$

E obtemos:
$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_0 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

A diferença de energia entre estados com $j = \ell + \frac{1}{2}$ ou com $j = \ell - \frac{1}{2}$ é:

$$\delta E_{SL} = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 (2\ell+1)} \left(\frac{1}{\ell+1} + \frac{1}{\ell} \right) = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 \ell(\ell+1)}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \ell = 0 & \ell = 1 & \ell = 1 & \ell = 2 & \ell = 2 & \ell = 3 & \ell = 3 & \dots \\ & j = \frac{1}{2} & & j = \frac{3}{2} & & j = \frac{5}{2} & & j = \frac{7}{2} \end{array}$$



Níveis de energia E_{nj} para um átomo mono-eletrônico. Cada escolha de n e j dá um par de estados degenerados nL_j com 2 valores diferentes de ℓ . Deslocamentos exagerados!

As regras de seleção devem satisfazer as seguintes condições:

$$\Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1 \quad (e \quad 0 \not\rightarrow 0)$$

$$\Delta m_j = 0 \text{ ou } \pm 1$$

Efeito Zeeman – final

Vimos que um campo magnético externo $\mathbf{B}$ interage com o momento de dipolo magnético do átomo: $V_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

Mas tanto o momento de dipolo magnético orbital quanto o de spin contribuem para o total:

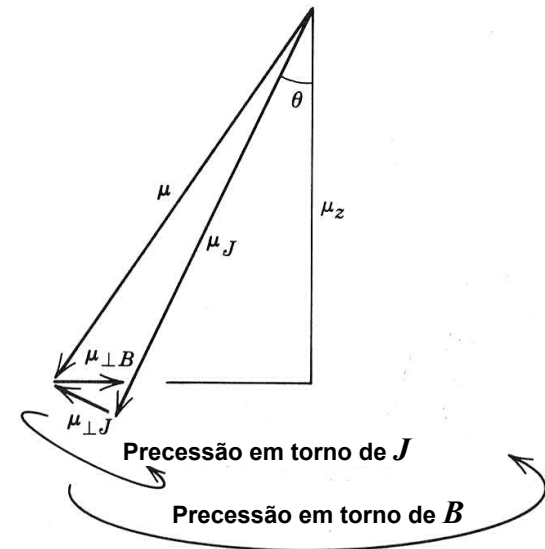
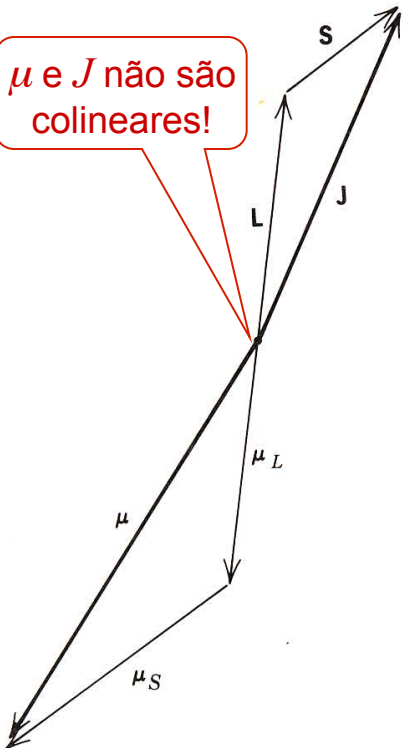
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\ell + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_b}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

g_ℓ e g_s são diferentes!

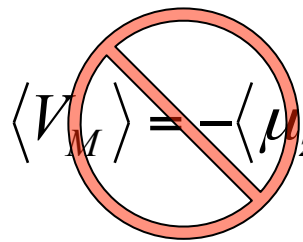
O deslocamento em energia de um particular estado atômico é dado pelo valor esperado:

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B$$

Essa expressão assume a escolha usual para o eixo z coincidindo com $\mathbf{B}$, mas isso exige que se avalie $\langle \mu_z \rangle$ nesse referencial. Aí aparecem os problemas.



Efeito Zeeman – final



$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B \Rightarrow \mu_z \rightarrow \mu_J \cos \theta = J_z \frac{\mu_J}{J}$$

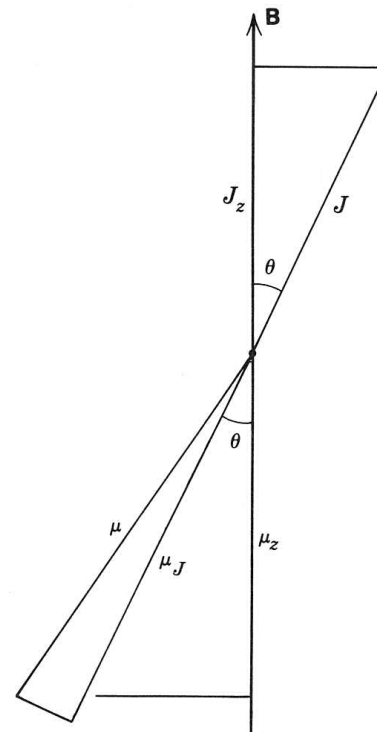
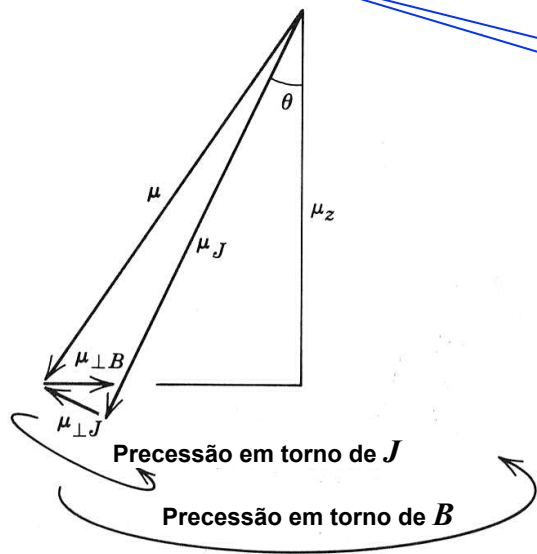
(B&M, pgs. 425-431)

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{\mu_B}{2\hbar} \frac{3j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{j(j+1)} \langle J_z \rangle$$

$$= -g\mu_B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar}$$

com $g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$

Fator g de Lande



Efeito Zeeman – final

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$$

Note que, se $s = 0$, temos $g = 1 = g_L$. No caso, $s = 1/2$, e o fator g de Lande, para o átomo monoelétrônico, fica:

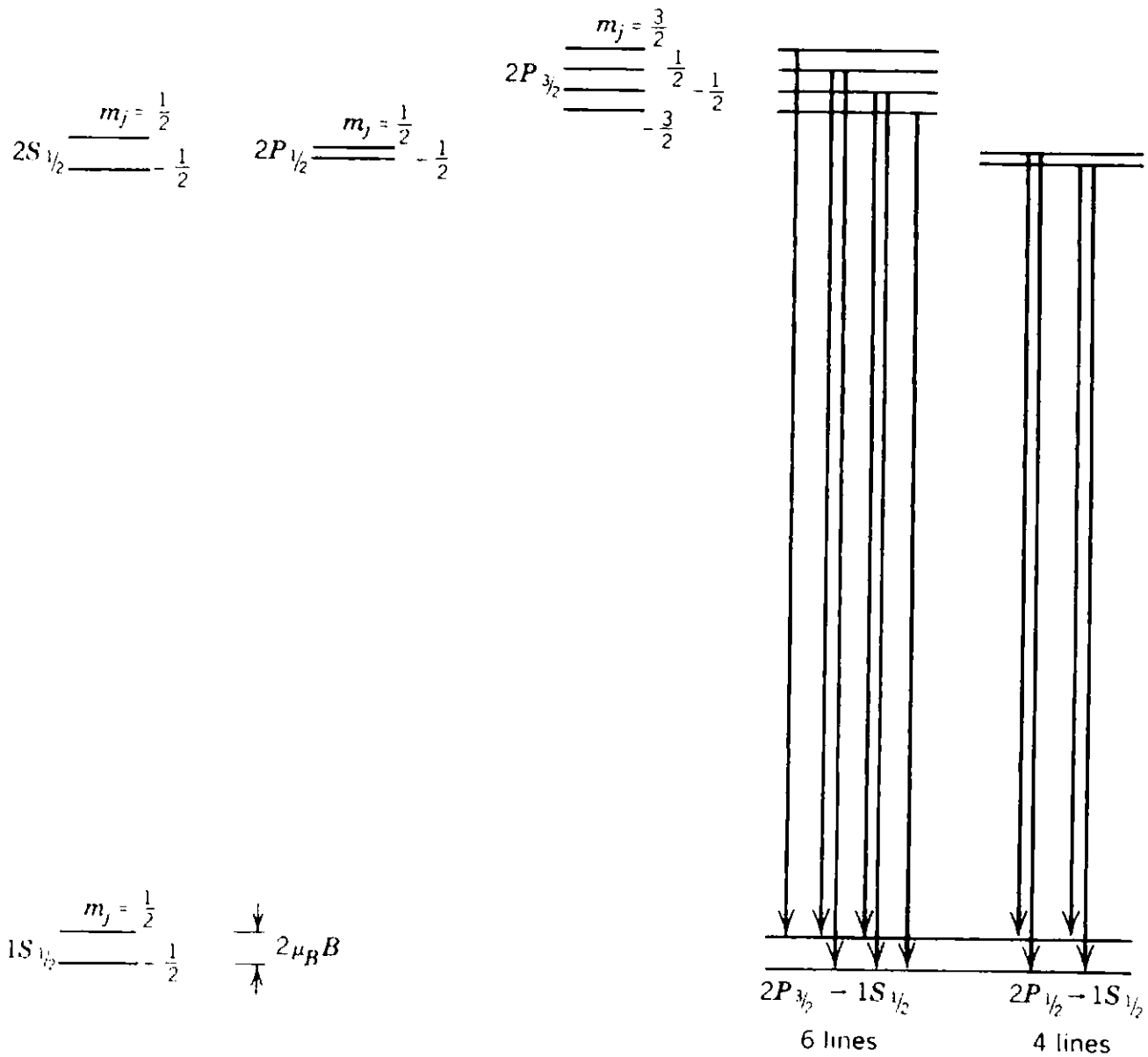
$$g = 1 + \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)}$$

Note que, se $\ell = 0$, temos $j = 1/2$ e o fator g de Lande reproduz o $g_S = 2$.

Assim, o deslocamento em energia pelo efeito Zeeman, fica:

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B = +g\mu_B B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar} . \text{ Como } \langle J_z \rangle = \hbar m_j \Rightarrow \langle V_M \rangle = g\mu_B B m_j$$

Assim, os níveis de energia e as transições possíveis ficam conforme a figura:



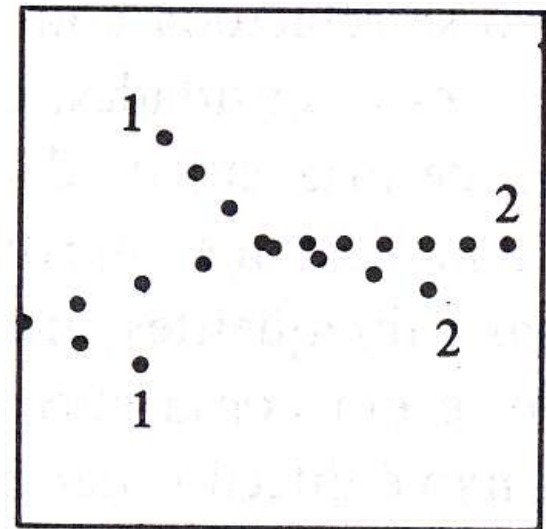
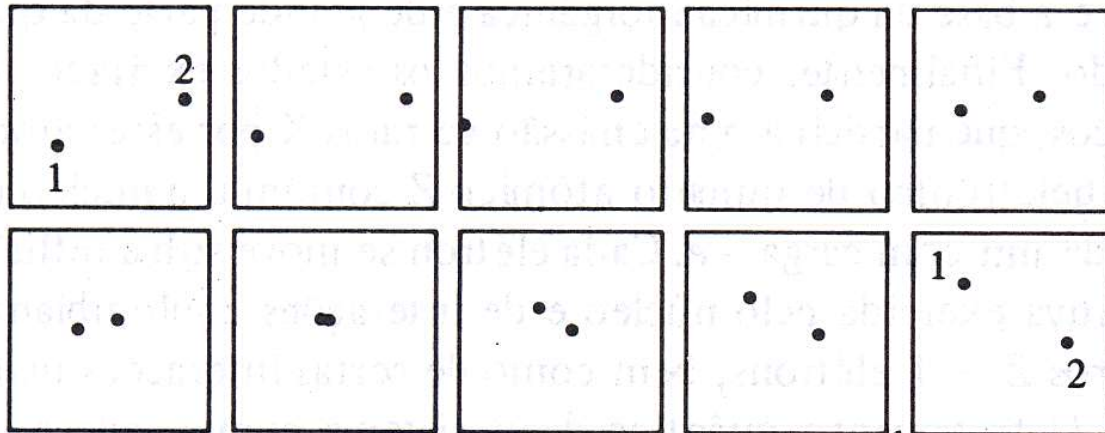
Átomos multi-eletrônicos

Tratamento de um sistema composto por um núcleo com carga Ze , envolvido por Z elétrons. Cada e^- move-se atraído pelo núcleo e repelido pelos $(Z - 1)$ outros e^- , além de sofrer outras interações mais fracas, devidas aos momentos angulares, campos magnéticos, etc. ...

Vamos ver como tratar isso, mas há uma novidade que precisa ser resolvida primeiro: o tratamento quântico de partículas idênticas (e próximas).

Indistinguibilidade

Consideremos 2 partículas idênticas em 1 caixa infinitamente rígida (potencial ∞), sem interação entre elas. Classicamente: trajetórias bem definidas $\Rightarrow$ observação contínua permite identificar as partículas em qualquer instante.



Na física clássica, os procedimentos para identificar as partículas não afetam seus comportamentos. Na física quântica, o princípio da incerteza impede a observação sem que o comportamento das partículas seja alterado. Um filme, por exemplo $\Rightarrow$ fótons $\Rightarrow$ interação. Portanto, qualquer tentativa de as distinguir $\Rightarrow$ alteração do comportamento.

Funções de onda têm extensão finita $\Rightarrow$ superposição $\Rightarrow$ indistinguibilidade. No átomo de He, por exemplo: os e^- apresentam funções de onda muito superpostas. Não se pode saber qual é qual.

O tratamento quântico exige uma formulação na qual a indistinguibilidade apareça explicitamente. Assim:

Resultados de observáveis obtidos por cálculos de MQ não podem depender da possibilidade de identificação de partículas idênticas.

Vamos considerar o caso das 2 partículas idênticas na caixa. Elas são descritas por suas coordenadas espaciais e a orientação de seus spins: $(\mathbf{r}_1, S_{z1})$ e $(\mathbf{r}_2, S_{z2})$. O potencial é independente do tempo, podemos trabalhar com a eq. de Schrödinger independente do tempo. Para facilitar, usamos uma notação abreviada para descrever a autofunção: $\psi(\mathbf{r}_1, S_{z1}, \mathbf{r}_2, S_{z2}) = \psi(1, 2)$. Os possíveis estados do sistema são descritos pelas autofunções, identificadas por um índice: $\psi_\alpha(1)$ indica que a partícula 1 está no estado α .

Partículas não interagem $\Rightarrow$ movimento independente $\Rightarrow$ energia potencial total (V_T) é a soma das energias potenciais de cada partícula: $V_T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)$. Portanto, usando separação de variáveis, a autofunção total pode ser escrita como: $\psi_T(\mathbf{r}_1, S_{z1}, \mathbf{r}_2, S_{z2}) = \psi(\mathbf{r}_1, S_{z1}) \psi(\mathbf{r}_2, S_{z2}) = \psi(1) \psi(2)$. Se o sistema tem 2 estados distintos possíveis, α e β , podemos ter: a partícula 1 no estado α e a 2 no estado β ou vice-versa. Temos, então, 2 situações possíveis:

caso A: $\psi_T(1, 2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$; e

caso B: $\psi_T(1, 2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$.

Essas autofunções devem satisfazer a eq. de Schrödinger independente do

tempo:
$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi_T(1,2) + V_T\psi_T(1,2) = E_T\psi_T(1,2)$$

onde ∇_1^2 representa o laplaciano tomado sobre as coordenadas da partícula 1

Devemos verificar se essa forma de escrever as autofunções preserva a indistinguibilidade, ou seja, se os resultados dependem dos índices que identificam as partículas. Para fazer isso devemos calcular a densidade de probabilidade em ambos os casos: $|\psi_T(1, 2)|^2$.

Caso A: $|\psi_T(1,2)|^2 = \psi_T^*(1,2)\psi_T(1,2) = \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$

Caso B: $|\psi_T(1,2)|^2 = \psi_T^*(1,2)\psi_T(1,2) = \psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$

Como as partículas são idênticas e deveriam ser indistinguíveis $\Rightarrow$ podemos trocar $1 \leftrightarrow 2$ sem que o resultado seja alterado. Vejamos o caso A:

$$\psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \xrightarrow{1 \rightarrow 2 \text{ e } 2 \rightarrow 1} \psi_\alpha^*(2)\psi_\beta^*(1)\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$$

Não funciona! O resultado depende da rotulação. Acontece o mesmo com B. Para conseguirmos algo que funcione, precisamos exigir que:

$$|\psi_T(1,2)|^2 = |\psi_T(2,1)|^2 \Rightarrow \psi_T(1,2) = \pm \psi_T(2,1)$$

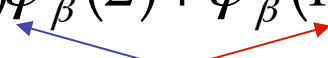
Para isso, vamos fazer combinações lineares dos 2 estados:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \quad (\text{simétrica})$$

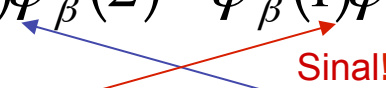
$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \quad (\text{antissimétrica})$$

$\psi_T(1,2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ e $\psi_T(1,2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ são soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo para a energia total E_T . Como a eq. é linear em ψ_T , ψ_S e ψ_A também são soluções (degeneradas). O fator $1/\sqrt{2}$ garante a normalização.

Degenerescência de troca! (a diferença entre as autofunções está relacionada com a troca das coordenadas das partículas). Trocando $1 \leftrightarrow 2$, temos:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow{1 \rightarrow 2 \text{ e } 2 \rightarrow 1}$$


$$\psi_S(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_S(1,2)$$

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow{1 \rightarrow 2 \text{ e } 2 \rightarrow 1}$$


$$\psi_A(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_A(1,2)$$

No entanto, as densidades de probabilidade não se alteram com a troca de partículas: $|\psi_S(1,2)|^2 = |\psi_S(2,1)|^2$ e $|\psi_A(1,2)|^2 = |\psi_A(2,1)|^2$

Qualquer outra quantidade mensurável tem o mesmo comportamento. Assim, embora os índices 1 e 2 apareçam nas autofunções, isso não viola os requisitos de indistinguibilidade, pois o valor de qualquer quantidade mensurável obtida a partir dessas autofunções mostra-se independente desses índices.