Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)
Professor: Sylvio Canuto
1º semestre de 2021
Aulas:
2ª feira: 21h00 – 22h40
4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: https://zoom.us/j/198853668
Senha: 449916

- Sistema de 2 elétrons (Hélio) e estados de spin
- Momento angular total, Spin total, Autofunções de spin para sistema de muitas partículas

Sistema de 2 elétrons

· A função de onda deve ser antissimétrica

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Considere o estado fundamental do He

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0 \Rightarrow S = 0 \text{ (singleto)}$$

$\uparrow\downarrow$

$\underbrace{\varphi_1(1)\alpha(1)}_{\psi_1}$ e $\underbrace{\varphi_1(2)\beta(2)}_{\psi_2}$ mesma função espacial φ_1

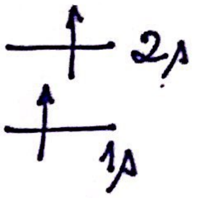
$$\psi(1,2) = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \varphi_1(1)\varphi_1(2)\alpha(1)\beta(2) - \varphi_1(1)\varphi_1(2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$= \underbrace{\varphi_1(1)\varphi_1(2)}_{\text{parte espacial simétrica}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{parte de spin antissimétrica (singleto)}}$$

Quando consideramos o átomo de He ~~no estado~~ no estado fundamental apenas $\varphi_1(1)\varphi_1(2)$ foi suficiente. Note que $\psi(1,2) = \Phi_r \cdot \Phi_{spin}$. A função de spin é irrelevante para a energia pois $\langle \Phi_r \Phi_{spin} | H | \Phi_r \cdot \Phi_{spin} \rangle$

$$= \langle \Phi_r | H | \Phi_r \rangle \cdot \underbrace{\langle \Phi_{spin} | \Phi_{spin} \rangle}_{1} = \langle \Phi_r | H | \Phi_r \rangle.$$

Agora considere o estado excitado



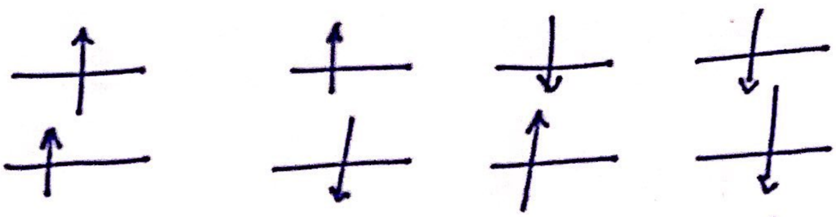
$\psi_1 = \varphi_1 \cdot \alpha$ e $\psi_2 = \varphi_2 \alpha$

$M_S = 1 \Rightarrow S = 1$ (tripleto)

Então $\psi(1,2) = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$

$$= \underbrace{[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]}_{\text{parte espacial antisimétrica}} \cdot \underbrace{\alpha(1)\alpha(2)}_{\text{parte de spin simétrica}}$$

Considere as outras possibilidades



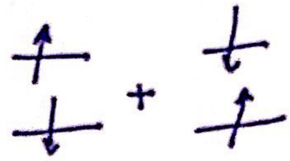
M_S 1   0   0 -1 $\Rightarrow S = 1$

$S = 0$

Consideramos $S=1$, $M=1$ notação $|S\ M\rangle$

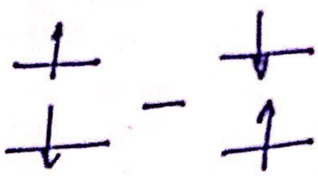
$|1\ 1\rangle = \alpha(1)\,\alpha(2)$

$|1\ 0\rangle = \ ?$ $\longrightarrow$



$|1\ {-1}\rangle = \beta(1)\,\beta(2)$

$|0\ 0\rangle = \ ?$ $\longrightarrow$



Estados $|S M\rangle$ são autofunções de spin

$S^2|1\,1\rangle = 2\hbar^2|1\,1\rangle$ lembre $\hbar^2 l(l+1)$

$S_z|1\,1\rangle = \hbar\,|1\,1\rangle$ lembre $\hbar m$.

A configuração $\begin{matrix}\uparrow\\ \downarrow\end{matrix}$ não é autofunção de spin!

A configuração $\begin{matrix}\downarrow\\ \uparrow\end{matrix}$ não é autofunção de spin!

Mas $\begin{matrix}\uparrow\\ \downarrow\end{matrix} \pm \begin{matrix}\downarrow\\ \uparrow\end{matrix}$ é autofunção de spin!

Como construir autofunções de spin?

lembre S_z e S^2 correspondem ao spin total: $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \equiv \vec{s}_1 + \vec{s}_2$

$s_z\,\alpha = \frac{1}{2}\alpha$ ou $s_z|1/2\ 1/2\rangle = \frac{1}{2}|1/2\ 1/2\rangle$ $(\hbar)$

$s_z\,\beta = -\frac{1}{2}\beta$ ou $s_z|1/2\ {-1/2}\rangle = -\frac{1}{2}|1/2\ {-1/2}\rangle$ $(\hbar)$

$\alpha \equiv |1/2\ 1/2\rangle$ e $\beta \equiv |1/2\ {-1/2}\rangle$

spin satisfaz a álgebra de momento angular que recordamos abaixo

$$L^2|lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle$$

$$L_z|lm\rangle = \hbar m|lm\rangle$$

$\vec{L}\times\vec{L} = i\hbar\vec{L}$, por exemplo $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$

É conveniente definir

$$L_+ = L_x + iL_y$$

$$L_- = L_x - iL_y$$

de onde decorre $[L_+, L_-] = 2\hbar L_z$

e $[L_+, L_z] = -\hbar L_+$

e, finalmente

$$L_+|lm\rangle = C_+|l, m+1\rangle$$

$$L_-|lm\rangle = C_-|l, m-1\rangle$$

$$C_+ = \hbar\left[l(l+1) - m(m+1)\right]^{1/2}$$

e

$$C_- = \hbar\left[l(l+1) - m(m-1)\right]^{1/2}$$

Note se $l = m \Rightarrow C_+ = 0$ ou seja $|l, m_{max}\rangle$ não sobe

se $m = -l \Rightarrow C_- = 0$ ou seja $|l, m_{min}\rangle$ não desce.

Para o caso de spin $l \to s = 1/2 \Rightarrow C_\pm = 0$ ou $C_\pm = 1$

$$s_-\alpha = \beta \; ; \; s_+\alpha = 0$$

Note que usando L_+ e L_- também decorre

$$L_+L_- = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z$$

$$L_-L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z$$

que será muito útil na sequência

Aplicações

Considere duas partículas de novo

O caso S, M_{max} é chamado caso principal

$\uparrow$ $\uparrow$ $S=1, M=1$: $|11\rangle = |\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle = \alpha(1)\alpha(2)$

Vamos obter $S=1, M=0$ o que é possível a partir de $S=1, M=1$ (por isso chamado caso principal)

$$|S=1, M=1\rangle \longrightarrow |S=1, M=0\rangle$$

$$|11\rangle = |\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$S_-|11\rangle = [\Lambda_-(1)+\Lambda_-(2)]\,\underset{(1)}{|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle}.\underset{(2)}{|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle}$$

$$\sqrt{2}|10\rangle = \underset{\beta}{|\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle}.\underset{\alpha}{|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle} + \underset{\alpha}{|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle}.\underset{\beta}{|\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle}$$

Então finalmente

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle.|\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle + |\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle.|\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle\right]$$

Na linguagem anterior

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right]$$

$\downarrow\uparrow$ + $\uparrow\downarrow$ tem $|S=1, M=0\rangle$

Igualmente.

$$S_-|10\rangle \longrightarrow |1\,-1/2\rangle \qquad |1\,-1\rangle$$

Vamos verificar se realmente

$|10\rangle$ é autofunção de S^2 e S_z.

Ou seja $\quad S^2|10\rangle = 2\hbar^2|10\rangle$

$S_z|10\rangle = 0.$

Então $|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}[|1/2\ 1/2\rangle|1/2\ -1/2\rangle + |1/2\ -1/2\rangle.|1/2\ 1/2\rangle]$

a) $S_z|10\rangle = [s_z(1) + s_z(2)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)\right.$

$\left. - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) + \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)\right] = 0$

$$\boxed{S_z|10\rangle = 0}$$

b) $S^2|10\rangle$ $\quad$ considere $S^2 = S_+S_- + S_z^2 - \hbar S_z$

então $S^2|10\rangle = S_+S_-|10\rangle$

$\cdot \ S_-|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[s_-(1) + s_-(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(1)\beta(2) + \beta(1)\beta(2)]$

$S_-|10\rangle = \sqrt{2}\,\beta(1)\beta(2)$

Portanto

$$S^2|10\rangle = S_+ S_- |10\rangle$$

$$= \sqrt{2}\, S_+ \beta(1)\beta(2)$$

$$= \sqrt{2}\left[s_+(1) + s_+(2)\right] \beta(1)\beta(2)$$

$$= \sqrt{2}\left[\underbrace{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}_{\sqrt{2}|10\rangle}\right]$$

$$S^2|10\rangle = 2\hbar^2 |10\rangle$$

$S_- \rightarrow \hbar$

$S_+S_- \rightarrow \hbar^2$

Portanto é de fato autofunção.

Se temos $|SM\rangle$ com M máximo podemos obter todos os outros estados por aplicação de S_-.

Daí $|SM_{max}\rangle$ é chamado de caso principal.

Considere 3 partículas

$$\begin{array}{c}\uparrow\\ \uparrow\downarrow\end{array} \Rightarrow S = 1/2 \text{ e } M = 1/2,\ -1/2 \qquad \begin{array}{c}\downarrow\\ \uparrow\downarrow\end{array}$$

$M = 1/2$ $\qquad$ $M = -1/2$

considere no geral

Temos $N^3 = 2^3 = 8$ possibilidades

e esperamos $\underbrace{\underbrace{1/2 \quad 1/2}_{S=1,\,0} \quad 1/2}_{3/2 \quad 1/2 \quad 1/2}$

1 quarteto
2 dubletos

$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	M_S
$3/2$	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-3/2$	

$S = \frac{3}{2},\ M = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$

$S = \frac{1}{2},\ M = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

$S = \frac{1}{2},\ M = 1/2, -1/2$

Caso principal $S = \frac{3}{2},\ M = \frac{3}{2}$

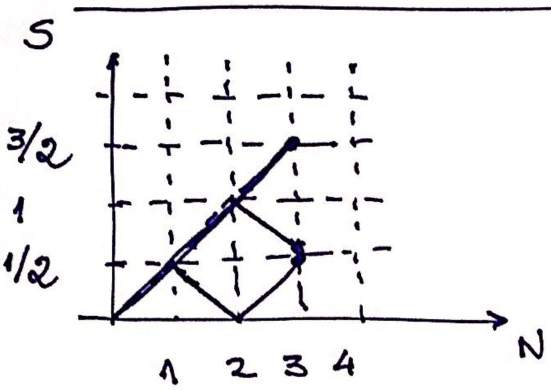
$|3/2\ 3/2\rangle = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) = |1/2\ 1/2\rangle |1/2\ 1/2\rangle |1/2\ 1/2\rangle$

Você consegue obter um dos dois estados $|1/2\ 1/2\rangle$? Young Tableaux (standard!)

$\begin{array}{c}\alpha\\ \beta\end{array}$ $\quad \begin{array}{|c|c|c|}\hline 1 & 2 & 3\\ \hline\end{array} \quad \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2\\ \hline 3 & \\ \cline{1-1}\end{array}$ e $\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3\\ \hline 2 & \\ \cline{1-1}\end{array} \Longrightarrow [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\alpha(3)$

tem $S = 1/2,\ M = 1/2$.

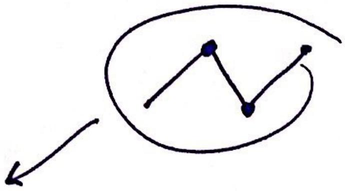
Diagrama de bifurcação



N = 3

$S=\frac{3}{2}$ (A)

$S=\frac{1}{2}$ (B)



$S=\frac{1}{2}$ (C)

(C) $\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right]\alpha(3) = |1/2 \ 1/2\rangle$

(B) $\alpha(1)\left[\alpha(2)\beta(3)-\alpha(3)\beta(2)\right] = |1/2 \ 1/2\rangle$

(C) $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) = |3/2 \ 3/2\rangle$

O diagrama de bifurcação nos dá o número de estados (caso principal) e uma maneira de escrever os estados de spin.

Exemplo: se N=4, quantos estados?

$2^4 = 16$ ⇒ obteremos 1 quintato $S=2$ 5
3 tripletos $S=1$ 9
2 singletos $S=0$ 1
———
16