Química Teórica e Estrutural: Aula 6

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

November 9, 2012

Momento Angular I

Momento angular orbital

- Em mecânica clássica o momento angular orbital tem um papel relevante em muitos sistemas físicos.
- O princípio da conservação do momento angular é uma ferramenta essencial na descrição de orbitas planetárias, satélite, giroscópios.
- O momento angular clássico, $\vec{L}$, de uma partícula com um momento linear $\vec{p}$ e uma posição instantânea $\vec{r}$ é dado por:

$$\begin{aligned}\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} &= \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ &= (yp_z - zp_y)\hat{i} + (zp_x - xp_z)\hat{j} + (xp_y - yp_x)\hat{k} \\ &= L_x\hat{i} + L_y\hat{j} + L_z\hat{k}\end{aligned}$$

- Magnitude do valor do momento angular orbital:

$$\vec{L}\vec{L} = L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Momento angular orbital: medições

- Usando os postulados da mecânica quântica...

$$\hat{L} = -i\hbar\vec{r} \times \hat{\nabla}$$

- A componente $\hat{L}_z$ vem dada por:

$$\hat{L}_z = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right) - y\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

- Permutação cíclica $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$.
- Sabendo que $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ e $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$, concluí-se que $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$ não comutam, logo não as conseguimos medir simultâneamente.
- E $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$? Sim...

Momento angular: Formalismo genérico

- Existem dois tipos de momento angular em mecânica quântica: orbital **L** e de spin **S**. Como têm propriedades em comum vamos definir um momento angular generalizado **J**.
- Como $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$, $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] \neq 0$, $[\hat{J}_y, \hat{J}_z] \neq 0$ e $[\hat{J}_z, \hat{J}_x] \neq 0$
  - Existe um conjunto de funções próprias comum a $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$.
  - Entre as componentes não existe esse conjunto, mas cada uma comuta com $\hat{J}^2$, escolhemos $\hat{J}_z$.
- Seja $|\alpha, \beta\rangle$ a função própria de $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$, então, procuramos soluções simultâneas de:

$$\hat{J}^2|\alpha, \beta\rangle = \hbar^2\alpha|\alpha, \beta\rangle$$

$$\hat{J}_z|\alpha, \beta\rangle = \hbar\beta|\alpha, \beta\rangle$$

  $\hbar$ foi colocado para que α e β venha adimensional e L_z tenha unidades de energia×tempo.
- assumindo que os estados são ortonormais $\langle\alpha, \beta|\alpha, \beta\rangle = \delta_{\alpha',\alpha}\delta_{\beta',\beta}$.

Momento angular: operadores escada

- Definam-se dois operadores escada:

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$$
$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

- Desta definição vem que:

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{J}_+ + \hat{J}_-\right)$$
$$\hat{J}_y = \frac{1}{2i}\left(\hat{J}_+ - \hat{J}_-\right)$$
$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hbar\hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z$$
$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hbar\hat{J}_z = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z$$
$$\hat{J}^2 = \frac{1}{2}\left(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+\right) + \hat{J}_z^2$$

Momento angular: valores próprios

- Como $\hat{J}_\pm$ não comuta com $\hat{J}_z$, $|\alpha, \beta\rangle$ não é função própria de $\hat{J}_\pm$.
- Dado que

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle = \hbar(\beta \pm 1)|\hat{J}_\pm \alpha, \beta\rangle$$

  logo $\hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle$ é função própria de $\hat{J}_z$.
- Como $\hat{J}_z$ comuta com $\hat{J}^2$ e $[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0$, temos

$$\hat{J}^2 (\hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle) = \hbar^2 \alpha (\hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle)$$

- Das duas equações anteriores, concluímos que:

$$\hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle = C^\pm_{\alpha\beta} |\alpha, \beta \pm 1\rangle$$

  PORQUÊ?

Momento angular: valores próprios (cont)

- Dado que $\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2$ é positivo (mostrar que!) concluí-se que $\alpha \geq \beta^2$, ou seja, existe um β_{max}.
- Para o estado com um valor próprio β_{max}, o operador subida é nulo: $\hat{J}_+|\alpha, \beta_{\text{max}}\rangle = 0$.
- Aplicando $\hat{J}_-\hat{J}_+$ ao estado $|\alpha, \beta_{\text{max}}\rangle$ concluí-se que:

$$\alpha = \beta_{\text{max}}(\beta_{\text{max}} + 1)$$

- Após aplicar o operador escada descida n vezes ao estado $|\alpha, \beta_{\text{max}}\rangle$, obtém-se o estado mínimo $|\alpha, \beta_{\text{min}}\rangle$, o qual é o limite mínimo:

$$\hat{J}_-|\alpha, \beta_{\text{min}}\rangle = 0$$

- Por analogia, aplicando $\hat{J}_+$, podemos escrever

$$\alpha = \beta_{\text{min}}(\beta_{\text{min}} - 1)$$

Momento angular: valores próprios (cont)

- Por $\alpha = \beta_{\text{max}}(\beta_{\text{max}} + 1)$ e $\alpha = \beta_{\text{min}}(\beta_{\text{min}} - 1)$, concluí-se:

$$\beta_{\text{max}} = -\beta_{\text{min}}$$

- Como aplicámos n vezes o operador descida para obter $|\alpha, \beta_{\text{min}}\rangle$:

$$\beta_{\text{max}} = \beta_{\text{min}} + n = \frac{n}{2}$$

- Designando $j = \beta_{\text{max}} = n/2$ e $m = \beta$, o valor próprio de $\hat{J}^2$ será:

$$\alpha = j(j + 1)$$

- Como $\beta_{\text{min}} = -\beta_{\text{max}}$ e n é positivo:

$$-j \geq m \geq j$$

Momento angular: valores próprios (cont)

- Resumindo:

$$\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j,m\rangle$$
$$\hat{J}_z|j,m\rangle = \hbar m|j,m\rangle$$

- Ou seja, o espectro do momento angular está quantizado!