



Departamento de Física
Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Juiz de Fora

NOTAS DE AULAS DE
ESTRUTURA DA MATÉRIA

Prof. Carlos R. A. Lima

Edição de 2005

CAPÍTULO 9 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA E SPIN

ÍNDICE

- 9-1- Momento de Dipolo Magnético Orbital
- 9.2- Interação com um Campo Magnético Externo
- 9.3- Experiência de Stern-Gerlach e Spin do Elétron
- 9.4- Momento Angular Total
- 9.5- Interação Spin-Órbita
- 9.6- Correção da Teoria Quântica Relativística
- 9.7- Efeito Zeeman
 - 9.7.1- Introdução
 - 9.7.2- Efeito Zeeman Normal
 - 9.7.3- Efeito Zeeman Anômalo – Facultativo
- 9.8- Estrutura Hiperfina - Facultativo

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 9

INTERAÇÕES MAGNÉTICAS & SPIN

9.1. Momento de dipolo magnético Orbital.

Continua-se aqui a análise de átomos de um elétron, buscando-se agora experi-
ências sobre a medida do momento angular \vec{L} do elétron no átomo. Na verdade, as experi-
ências não medem diretamente o valor de \vec{L} ,
mas sim uma grandeza a ele associada, denomi-
nada de momento de dipolo magnético orbital $\vec{\mu}_L$,
resultante de uma interação magnética no átomo.
Devido a essa interação, verifica-se que os
elétrons tem um momento angular intrínseco
denominado "spin"

Utiliza-se aqui uma combinação de eletromag-
netismo elementar, modelo de Bohr e
mecânica quântica de Schrödinger. Não
será apresentada uma formulação totalmen-
te quântica, pois isso exigiria um conhe-
cimento teórico avançado de eletrodinâmi-
ca quântica, que vai além dos objetivos
deste curso. A teoria de Bohr nem sempre
conduz a resultados quantitativamente
corretos, mas isso não ocorrerá aqui.

Considere-se então um elétron de massa m e carga $-e$, movendo-se com velocidade v numa órbita de Bohr circular de raio r . Aqui não se adotará a noção de massa reduzida μ , pois os resultados desejados não farão distinção entre a massa m do elétron e a massa reduzida μ , do ponto de vista experimental. A carga circulante na órbita de Bohr gera uma corrente elétrica i , dada por

$$i = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (9.1)$$

onde T é o período da órbita e $v = 2\pi r/T$. Da teoria eletromagnética, essa corrente circulante produz um campo magnético \vec{B} a grandes distâncias, equivalente a um campo gerado por um dipolo magnético localizado no centro da órbita e orientado perpendicularmente ao seu plano, como mostra a Fig. 9.1.

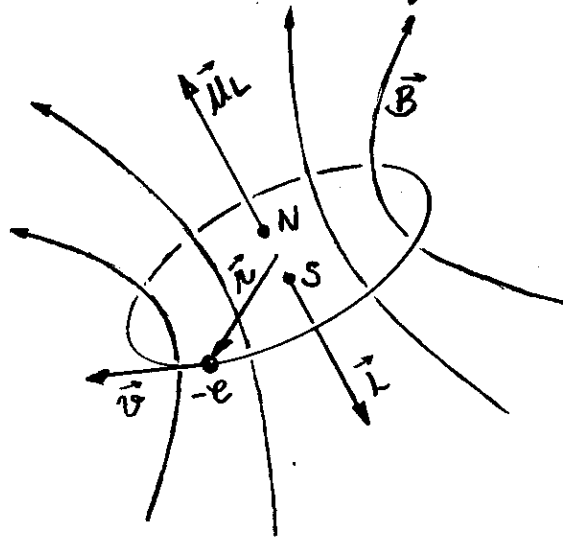


Fig. 9.1. Momento angular \vec{L} e momento de dipolo magnético orbital μ_L de um elétron numa órbita de Bohr.

Se a órbita circular tem área $A = \pi r^2$, o módulo do momento de dipolo magnético orbital μ_L , será dado por

$$\mu_L = iA = i\pi r^2 \quad (9.2)$$

e a direção é perpendicular ao plano da órbita. Como o elétron tem uma carga negativa, seu momento de dipolo magnético μ_L é antiparalelo a seu momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, cujo módulo é

$$L = r p = m v r \quad (9.3)$$

e cuja direção está indicada na Fig. 9.1. Relacionando-se as eqs. (9.1), (9.2) e (9.3), obtém-se

$$\mu_L = i\pi r^2 = \frac{e v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{e}{2m} m v r = \frac{e}{2m} L \quad (9.4)$$

ou, em termos vetoriais:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (9.5)$$

A proporcionalidade entre $\vec{\mu}$ e \vec{L} é uma propriedade geral de cargas em rotação. Para uma distribuição de cargas Q de massa M em rotação, o momento magnético $\vec{\mu}$ e o momento angular \vec{L} satisfazem a seguinte relação geral:

$$\vec{\mu} = g \frac{Q}{2M} \vec{L} \quad (9.6)$$

onde g é um fator que é determinado pelos detalhes da distribuição de cargas em movimento. Nessa notação, a eq. (9.5) pode ser reescrita como,

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2m} \vec{L} \quad (9.7)$$

onde,

$$g_L = 1 \quad (9.8)$$

é o fator g orbital. O fato da razão μ_L/L ser totalmente independente dos detalhes da órbita (circular, elíptica, ou outra qualquer), sugere que seu valor não depende da mecânica usada para determiná-lo. Determinando μ_L a partir da mecânica quântica (o que não dá para ser feito aqui por ser muito elaborada a teoria necessária) e dividindo-se pela expressão quântica,

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

obtem-se o mesmo valor obtido acima para a razão entre μ_L e L . A partir deste fato, conclui-se que as expressões quânticas corretas para a intensidade e componente z do momento de dipolo magnético orbital são, respectivamente

$$\mu_L = g_L \frac{e}{2m} \sqrt{l(l+1)} \hbar = g_L \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (9.9)$$

e,

$$\mu_{Lz} = -g_L \frac{e}{2m} L_z = -g_L \frac{e}{2m} m_l \hbar = -g_L \mu_B m_l \quad (9.10)$$

onde, o sinal (-) na última equação é por causa do antiparalelismo entre $\vec{\mu}_L$ e \vec{L} , o índice l em m_l é para ressaltar a dependência de m_l com o número quântico orbital l , e

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5,788 \times 10^{-9} \text{ eV/G} \quad (9.11)$$

é uma constante denominada de magneton de Bohr. As dimensões de μ_B são as mesmas que a de μ_L , indicando que μ_B serve como uma unidade natural para o momento magnético do átomo.

9.2. Interação com um campo magnético externo.

Pode-se usar a relação entre $\vec{\mu}$ e \vec{L} para determinar o comportamento clássico de $\vec{\mu}$ na presença de um campo externo \vec{B} . De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, na presença de um campo magnético \vec{B} , um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, experimenta um torque $\vec{\tau}$, dado por

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (9.12)$$

A Fig. 9.2 mostra o comportamento dos vetores, $\vec{\mu}_L$, \vec{B} e $\vec{\tau}$ no caso da "espira" representada pela órbita eletrônica de Bohr.

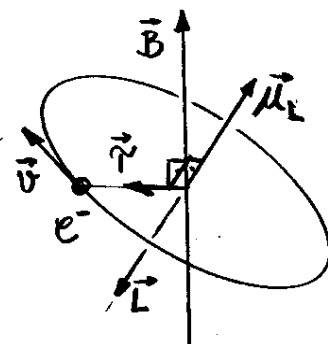


Fig. 9.2 - Comportamento do torque sobre a órbita eletrônica de Bohr.

A eq. (9.12) pode ser representada em termos do momento angular \vec{L} como segue:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (9.13)$$

ou, utilizando-se a eq. (9.7) da representação do momento de dipolo magnético orbital μ_L , obtêm-se

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -g_L \frac{e}{2m} \vec{L} \times \vec{B} = g_L \frac{e}{2m} \vec{B} \times \vec{L} = \vec{\omega}_L \times \vec{L} \quad (9.14)$$

onde,

$$\vec{\omega}_L = g_L \frac{e}{2m} \vec{B} \quad (9.15)$$

O efeito descrito pela eq. (9.14) é conhecido como a precessão de Larmor, sendo $\vec{\omega}_L$ denominado de frequência de Larmor. Este efeito é semelhante à precessão do momento angular de um pião no campo gravitacional. De fato, a eq. (9.14) é idêntica, em forma, à equação de um pião.

A Fig. 9.3 ilustra as propriedades físicas dos vetores $\vec{\mu}_L$ e \vec{L} , destacando a precessão de Larmor.

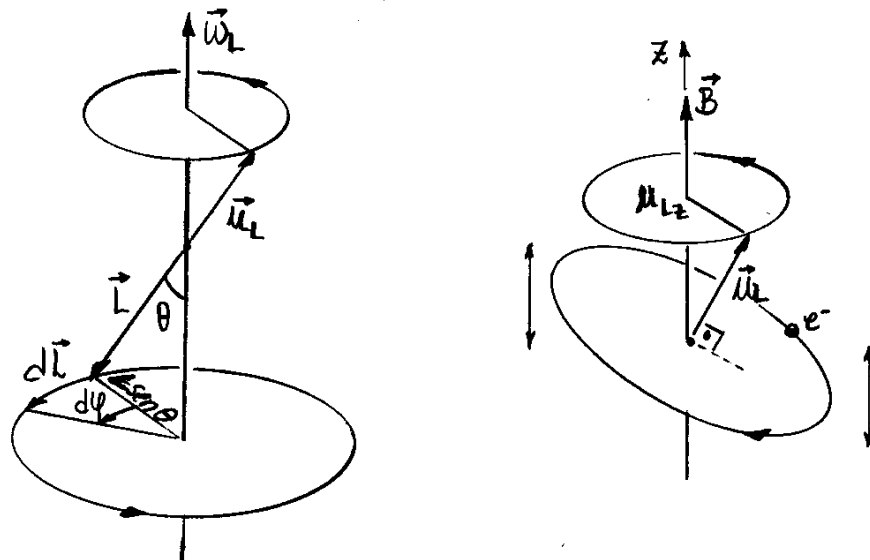


Fig. 9.3 - Ilustração da precessão de Larmor do momento magnético em torno de um campo magnético externo.

Observa-se que o módulo do momento angular L é constante, pois

$$\frac{dL^2}{dt} = \frac{d}{dt} \vec{L} \cdot \vec{L} = \frac{d\vec{L}}{dt} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = 2\vec{L} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt}$$

ou, da eq. (9.14),

$$\frac{dL^2}{dt} = 2\vec{L} \cdot (\vec{\omega}_L \times \vec{L}) = 0 \quad (9.16)$$

já que o vetor \vec{L} é normal ao vetor $\vec{\omega}_L \times \vec{L}$. Assim, somente a direção de \vec{L} varia no tempo, como é evidente na Fig. 9.3.

Considerando um intervalo de tempo dt , e um correspondente incremento angular azimutal,

$$d\varphi = \frac{dL}{L \sin\theta} \Rightarrow \frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{L \sin\theta} \frac{dL}{dt} \quad (9.17)$$

de acordo com a Fig. 9.3. Além disso, da eq. (9.14), o módulo do vetor $d\vec{L}/dt$ é, $dL/dt = \omega_L L \sin\theta$, logo, o módulo da velocidade angular precessional de \vec{L} ou \vec{u}_L , pode ser calculada, por

$$\omega_L = \frac{d\varphi}{dt} \quad (9.18)$$

A precessão de \vec{u}_L em torno do campo \vec{B} , faz com que a órbita eletrônica funcione como uma espira que se movimenta no campo \vec{B} , como evidenciado no segundo desenho da Fig. 9.3.

9.3. Experiência de Stern-Gerlach e Spin do elétron.

A medida dos valores possíveis de μ_z em átomos de prata, foi realizada pela primeira vez em 1922 por O. Stern e W. Gerlach.

A experiência de Stern-Gerlach explora a dinâmica do dipolo magnético formado pelo átomo na presença de um campo magnético externo não uniforme, como mostrado na Fig. 9.4.

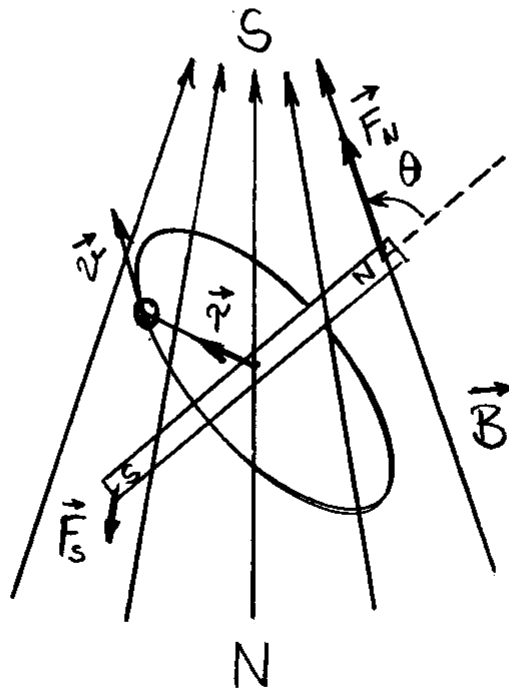


Fig. 9.4 - Comportamento de um dipolo magnético na presença de um campo magnético não uniforme.

Por causa da não uniformidade do campo magnético externo, nota-se a presença de forças de diferentes intensidades em cada polo magnético.

Além de deslocar o átomo no interior do campo magnético \vec{B} , a força resultante diferente de zero também muda a orientação θ do dipolo relativamente à direção do vetor \vec{B} .

Da eq. (9.12) o trabalho realizado sobre o sistema necessário para que o ângulo varie de $d\theta$, é dado por

$$dW = \tau d\theta = \mu B \sin\theta d\theta = d(-\mu B \cos\theta) = d(-\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

Como o trabalho realizado sobre o sistema (e não por ele), é exatamente igual a energia potencial V adquirida, então

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (9.19)$$

Sabe-se que, por definição, a força resultante \vec{F} que atua sobre o sistema, é

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V \quad (9.20)$$

Assim, para o caso de um campo magnético

externos com variações espaciais somente na direção do eixo z , tem-se

$$F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} = \mu_{Lz} \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (9.21)$$

A Fig. 9.5 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental utilizada por Stern e Gerlach.

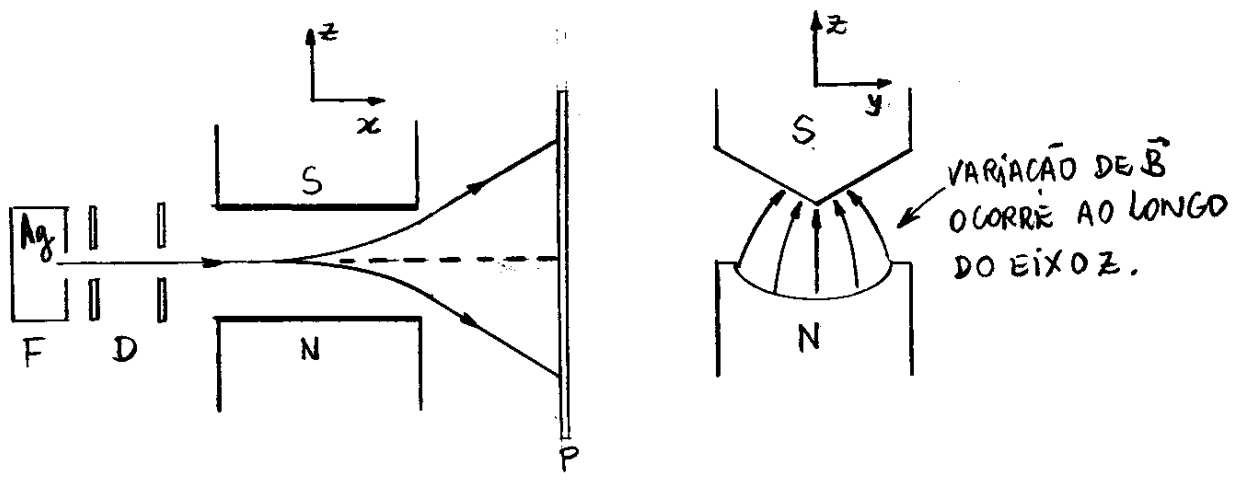


Fig. 9.5- Montagem experimental para a medida da componente z do momento de dipolo magnético de um átomo.

Um feixe de átomos neutros é gerado por evaporação de Ag num forno F. O feixe é colimado por diafragmas D e passa numa região entre os polos N e S de um ímã. Um corte transversal do ímã mostra que ele produz um campo \vec{B} com uma variação dominante na direção do eixo z . Como os átomos são neutros, a única força presente é F_z dada pela eq. (9.21).

Os átomos defletidos atingem uma placa metálica P, sobre a qual se condensam, deixando marcas visíveis.

Do ponto vista clássico, μ_z poderia ter qualquer valor entre $-\mu_L$ e $+\mu_L$. Entretanto, do ponto de vista quântico, de acordo com a eq. (9.10)

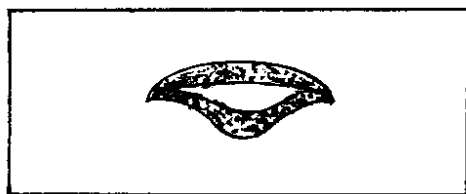
$$\mu_z = -g_L \mu_B m_l \quad (9.22)$$

poderá ter somente valores discretos, com

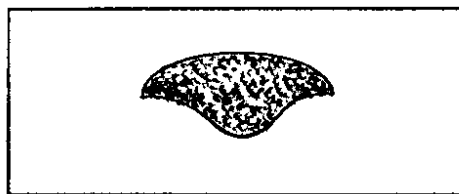
$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l-1, +l \quad (9.23)$$

Assim, a teoria clássica prevê que os feixes defletidos registrará uma faixa vertical contínua na placa P, enquanto que a teoria quântica prevê o registro de marcas discretas alinhadas verticalmente.

Os resultados experimentais de Stern e Gerlach mostraram que o feixe de átomos de Ag separaram-se em duas componentes discretas. A Fig. 9.6(a) mostra uma imagem do registro obtido por Stern e Gerlach, e a Fig. 9.6(b), mostra o que se esperaria do ponto de vista da teoria clássica.



(a)



(b)

fig. 9.6 - Imagem registrada na placa P, do ponto de vista da, (a) Teoria quântica e, (b) Teoria clássica.

A presença dessas componentes discretas é, por si só, uma evidência experimental da quantização espacial. Todavia, os resultados de Stern Gerlach não estão em acordo, qualitativamente, com a eq. (9.22). De acordo com esta equação, a quantidade de valores possíveis de m_z deveria ser um número ímpar ($2l+1$). Assim, o fato do feixe de átomos de Ag separar-se em apenas duas componentes, implica que a teoria quântica de Schrödinger tem alguma falha, ou está incompleta.

Na verdade, a teoria quântica de Schrödinger não tem nenhuma falha, mas tem limites de aplicação. Isso ficou evidenciado na repetição da experiência de Stern Gerlach por Phipps e Taylor em 1927, utilizando um feixe de átomos de hidrogênio. A importância do hidrogênio é que a teoria quântica de Schrödinger faz previsões completas a respeito deste átomo. De acordo com esta teoria, no estado fundamental, o hidrogênio tem números quânticos $l=0$ e $m_l=0$. Neste caso, $m_z=0$, e nenhuma deflexão deveria ser observada na presença de um campo \vec{B} não uniforme. Entretanto, duas componentes simétricas, como da Fig. 9.6(a), foram observadas. Assim, deve existir algum tipo de momento magnético no átomo que não foi considerado, por causa da forma como a teoria de Schrödinger foi abordada em nosso contexto.

Uma possibilidade seria a influência de um momento de dipolo magnético devido à rotação do núcleo carregado em torno do seu próprio eixo. Tal momento de dipolo seria da ordem do denominado magneton nuclear, dado por

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M} \quad (9.24)$$

que corresponde ao magneton de Bohr $\mu_B = e\hbar/2m$, com a troca da massa eletrônica m pela massa nuclear M . Entretanto, o momento de dipolo medido experimentalmente, a partir da separação entre as duas componentes registradas, é da ordem do valor μ_B , que é 1000 vezes maior que μ_N . Logo, o elétron, e não o núcleo, deve ser responsável pela deflexão do feixe atômico. Como esse efeito deve ser independente do movimento orbital do elétron, um novo momento de dipolo magnético μ_S , devido a um momento angular intrínseco \vec{S} denominada "spin", deve ser atribuído ao elétron. O "spin" do elétron é uma propriedade puramente quântica que não tem nenhum similar clássico, e é previsto a partir de um tratamento relativístico da teoria quântica de Schrödinger.

Similarmente ao caso do momento angular \vec{L} do elétron, escolhe-se a direção do eixo z para considerar estados do elétron com componentes S_z conhecidas com incerteza nula.

Os autovalores de S_z serão dados em termos de um novo número quântico m_s como,

$$S_z = m_s \hbar \quad (9.25)$$

O vetor \vec{S} deve ser tratado quanticamente como o vetor \vec{L} . Sabe-se que L_z tem $2l+1$ autovalores discretos para qualquer escolha do número quântico l . Assim, deve existir um número quântico s tal que m_s tenha $2s+1$ valores permitidos, isto é

$$m_s = -s, \dots, +s$$

Como m_s deve assumir apenas dois valores, diferindo por um número inteiro unitário como sugere a experiência de Stern Gerlach, a única possibilidade é que este assumam os seguintes valores semi-inteiros:

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad (9.26)$$

de modo que,

$$s = \frac{1}{2} \quad (9.27)$$

Essa regra de quantização requer que o vetor \vec{S} tenha um módulo único, dado pelo autovalor

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar \quad (9.28)$$

As propriedades do "spin" do elétron, de acordo com as relações anteriores, são ilustradas na Fig. 9.7.

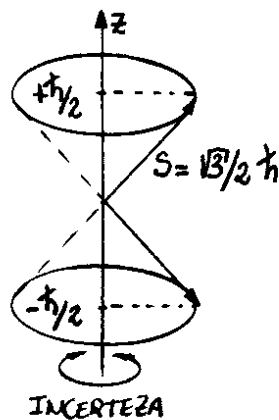


Fig. 9.7 - Quantização do momento angular de spin.

A figura nos mostra que somente a componente S_z de \vec{S} pode ser especificada com certeza absoluta, como deve ser o caso para qualquer vetor momento angular. As duas orientações de \vec{S} descrevem os denominados, estados "spin-up" e "spin-down" do elétron. Refere-se ao elétron como sendo uma partícula de spin- $\frac{1}{2}$ para resumir suas propriedades de quantização contidas nessa descrição.

Agora que adotou-se o símbolo m_s para definir os valores discretos de S_z , pode-se retornar ao capítulo anterior para refinamento das notações dos estados quânticos do elétron atômico. Um estado estacionário de um átomo mono-elétrônico será então, descrito por um conjunto de 04 números quânticos (n, l, m_l, m_s), para a determinação completa da configuração desses sistemas quânticos.

As funções de onda correspondente $\Psi_{n\ell m_\ell m_s}$ para os estados de energia do átomo, com seus orbitais e orientações do spin do elétron, definidos no espaço, serão dados por

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) e^{-iE_n t/\hbar} (\uparrow \text{ ou } \downarrow) \quad (9.29)$$

onde o símbolo \uparrow denota "spin-up", e corresponde a $m_s = +1/2$, e o símbolo \downarrow denota "spin-down", e corresponde a $m_s = -1/2$. A Fig. 9.8 mostra os níveis de energia que dependem somente do número quântico n , e o número de estados previstos de acordo com a eq. (9.29). O número de degenerescências do estado de energia E_n será agora igual a $2n^2$, ou seja, o dobro do caso quando não se considera o spin do elétron.

	$l=0$ (\uparrow ou \downarrow)	$l=1$ (\uparrow ou \downarrow)	$l=2$ (\uparrow ou \downarrow)	$l=3$ (\uparrow ou \downarrow)	CAMADAS	ESTADOS
\vdots						
E_4	$n=4$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 4s$	$\frac{(3 \times 2)}{(3 \times 2)} 4p$	$\frac{(5 \times 2)}{(5 \times 2)} 4d$	$\frac{(7 \times 2)}{(7 \times 2)} 4f$	N	32
E_3	$n=3$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 3s$	$\frac{(3 \times 2)}{(3 \times 2)} 3p$	$\frac{(5 \times 2)}{(5 \times 2)} 3d$		M	18
E_2	$n=2$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 2s$	$\frac{(3 \times 2)}{(3 \times 2)} 2p$			L	08
		$\downarrow l=1 \Rightarrow m_\ell = -1, 0, +1$				
E_1	$n=1$ $\frac{(1 \times 2)}{(1 \times 2)} 1s$				K	02

Fig. 9.8 - Níveis de energia E_n e estados degenerados $\Psi_{n\ell m_\ell m_s}$ para átomos mono-elétrônicos.

Lembrando-se que o momento angular \vec{L} é obtido no limite clássico ($\hbar \rightarrow 0$), para l e m_l muito grandes. O regime de grandes números quânticos não existe no caso do spin do elétron, pois este só tem duas orientações quantizadas. Segue que \vec{S} simplesmente desaparece no limite $\hbar \rightarrow 0$, o que demonstra a naturza puramente quântica do spin, sem qualquer similar clássico. Por causa deste fato, não se pode comparar o "spin" quântico com a rotação de planetas em torno do seu eixo.

A experiência de Stern Gerlach mostra que os momentos angulares \vec{L} e \vec{S} tem seus próprios e únicos momentos de dipolo magnéticos e respectivos fator- g . Como na eq. (9.7) para \vec{L} , o momento de dipolo magnético para \vec{S} , será

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (9.30)$$

e portanto,

$$\mu_s = g_s \frac{e}{2m} \sqrt{l(l+1)} \hbar = g_s \mu_B \sqrt{\frac{1}{2}(l+1)} = g_s \mu_B \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (9.31)$$

$$\mu_{sz} = -g_s \frac{e}{2m} S_z = -g_s \frac{e\hbar}{2m} m_s = -g_s \mu_B m_s \quad (9.32)$$

Além disso, como na eq. (9.21), a força F_z atuante sobre o momento de dipolo magnético de spin μ_{sz} , devido a presença de um campo \vec{B} não uniforme no eixo z , será

$$F_z = \mu_{sz} \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (9.33)$$

ou, de acordo com a eq. (9.32),

$$F_z = -\frac{\partial B_z}{\partial z} g_s \mu_B m_s \quad (9.34)$$

Medindo-se a separação entre as feixes de hidrogênio defletidos na experiência de Stern Gerlach, é possível calcular F_z pela dinâmica do problema.

De posse deste valor e da taxa magnética $\partial B_z / \partial z$ gerado pelo imã, dentro da precisão experimental, obtém-se

$$g_s m_s = \pm 1$$

Como $m_s = \pm 1/2$, conclui-se que

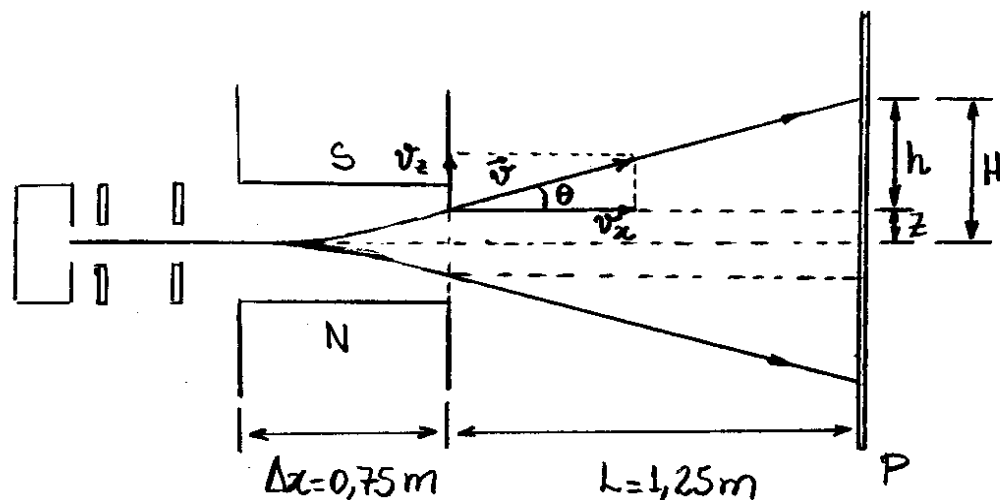
$$g_s = 2 \quad (9.35)$$

Um valor correspondente exatamente ao dobro do fator-g orbital do elétron. O valor $g_s = 2$ para o fator-g do spin, é previsto pela teoria quântica relativística.

Exemplo 9.1

Numa experiência de Stern-Gerlach, com átomos de hidrogênio no respectivo estado fundamental, a velocidade dos átomos é $v_z = 14,5 \text{ km/s}$. O campo magnético está na direção z e o seu gradiente máximo é dado por $\partial B_z / \partial z = 600 \text{ T/m}$.

(a) Achar a aceleração máxima dos átomos de hidrogênio. (b) Se a região do campo magnético estender-se sobre a distância $\Delta x = 75 \text{ cm}$, e se, além da borda do campo, houver uma distância adicional de $1,25 \text{ m}$ até a placa coletora P, achar a distância máxima entre as duas linhas formadas sobre esta placa.



Como $g_s = 2$, $m_s = \pm 1/2$, o módulo da força $|F_z|$, de acordo com a eq. (9.34), será

$$|F_z| = \frac{\partial B_z}{\partial z} g_s \mu_B |m_s| = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_B = 600 \times 9,27 \times 10^{-24}$$

$$\Rightarrow |F_z| = 5,56 \times 10^{-21} \text{ N}$$

Como a massa do átomo de hidrogênio é,

$$M_H = M + m \approx M = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

então,

$$|a_z| = \frac{|F_z|}{M} \Rightarrow |a_z| = 3,32 \times 10^6 \text{ m/s}^2$$

(b) Se $v_x = 14,5 \text{ km/s} = 14500 \text{ m/s}$, o tempo Δt gasto para atravessar a região do campo, será

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\Delta v} = \frac{0,75}{14500} = 5,17 \times 10^{-5} \text{ s}$$

assim, em módulo, a distância vertical z percorrida durante o processo de aceleração, será

$$z = \frac{1}{2} a_z \Delta t^2 = 0,00444 \text{ m}$$

e a velocidade vertical final v_z será dada, por

$$v_z = a_z \Delta t = 172 \text{ m/s}$$

A altura h pode ser calculada utilizando o ângulo θ como segue:

$$\frac{h}{L} = \tan \theta = \frac{v_z}{v_x} = \frac{172}{14500} = 0,01186 \Rightarrow h = 0,0148 \text{ m}$$

O valor da distância H será, portanto

$$H = h + z = 0,0193 \text{ m}$$

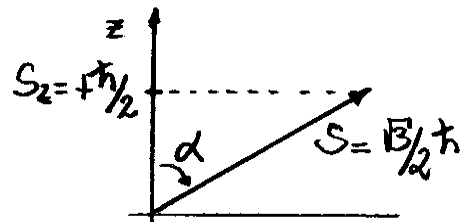
logo, a distância $2H$ entre as duas linhas, será

$$2H = 3,86 \text{ cm}$$

Exemplo 9.2 - Exemplo do Mullin.

(a) Determine o ângulo fixo α que o vetor de "Spin" \vec{S} faz com o eixo z . (b) Calcule o módulo do momento de dipolo magnético de Spin μ_S em termos do magneton de Bohr μ_B , e compare os possíveis valores com momentos de dipolo magnético orbital μ_L .

(a) Da figura nota-se, que



$$\cos \alpha = \frac{S_z}{S} = \frac{h/2}{\sqrt{3}/2 h} = 1/\sqrt{3}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha \approx 54,7^\circ}$$

(b) Como $g_s = 2$, da eq. (8.31), tem-se

$$\mu_S = g_s \mu_B \frac{\sqrt{3}}{2} = \sqrt{3} \mu_B$$

Os valores de μ_L , são

$$\mu_L = g_L \mu_B \sqrt{l(l+1)} = 0, \sqrt{2} \mu_B, \sqrt{6} \mu_B, \dots$$

Assim, conclue-se, que

$$\mu_L/\mu_S = 0, \sqrt{2}/\sqrt{3}, \sqrt{6}/\sqrt{3}, \dots$$

ou,

$$\boxed{\mu_L/\mu_S = 0, \sqrt{3}/2, \sqrt{2}, \dots}$$

9.4. Momento Angular Total.

O momento angular de um átomo mono-elétrônico deve incluir o movimento orbital e o spin do elétron. Cada contribuição está associada a um respectivo momento de dipolo magnético, e portanto, a uma interação peculiar com campos magnéticos. Da experiência de Stern-Gerlach com átomos mono-elétrônicos no estado fundamental ($l=0, m_l=0$), viu-se que é possível isolar a contribuição do spin do elétron da contribuição do seu momento angular orbital. Entretanto, se o átomo estiver num estado quântico genérico, os vetores momento angular orbital \vec{L} e o spin \vec{S} do elétron devem ser considerados na formação de um vetor momento angular total \vec{J} , dado por

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (9.36)$$

Assim como \vec{L} e \vec{S} , o vetor \vec{J} é um momento angular quântico, e portanto as quantidades J e J_z devem obedecer regras de quantização similares a \vec{L} e \vec{S} . Então, deve existir um número quântico j tal que os autovalores de J , sejam

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (9.37)$$

A cada valor do número quântico j do momento angular total, deve estar associado $(2j+1)$ números quânticos m_j dados, por

$$m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j \quad (9.38)$$

e correspondentes autovalores de J_z dados, por

$$J_z = m_j \hbar \quad (9.39)$$

Da eq. (9.36) tem-se, $J_z = L_z + S_z$, de modo que $m_j \hbar = m_l \hbar + m_s \hbar$, ou

$$m_j = m_l + m_s \quad (9.40)$$

Como o maior valor de m_l é l , e de m_s é $s = 1/2$, então o maior valor de m_j , será

$$(m_j)_{\max} = l + 1/2 \quad (9.41)$$

cuja comparação com a eq. (9.38) indica, que

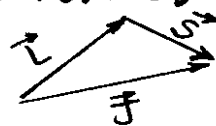
$$j = l + 1/2 \quad (9.42)$$

Esse é, na verdade, o valor máximo de j , já que o valor de l é dado a priori como o estado quântico máximo do sistema, e $1/2$ é o valor fixo de s .

Como qualquer número quântico, os valores de j devem diferir de um número inteiro, sendo portanto membros de uma série decrescente do tipo:

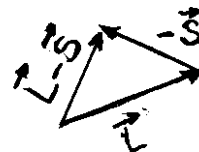
$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, l - \frac{5}{2}, \dots \quad (9.43)$$

Para determinar o limite dessa série, pode-se usar a desigualdade entre os módulos dos vetores \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \geq |\vec{L} - \vec{S}|$



A igualdade ocorre quando $L=0$ ($l=0$). Evidentemente, $S \neq 0$ pois $s = \frac{1}{2}$. Assim

$$\sqrt{j(j+1)} \hbar \geq |\sqrt{l(l+1)} \hbar - \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+l)} \hbar|$$



ou ainda,

$$j(j+1) \geq (\sqrt{l(l+1)} - \sqrt{3/2})^2 \quad (9.44)$$

Essa inequação pode ser testada para cada termo da série (9.43), considerando-se cada um dos valores possíveis de $l=0, 1, 2, 3, \dots$

Para $l=0$, a ineq. (9.44) resulta: $j(j+1) \geq 3/4$. O primeiro termo da série (9.43), com $l=0$, é o único que satisfaz a essa desigualdade, isto é

$$j = \frac{1}{2} \text{ para } l=0 \quad (9.45)$$

Por outro lado, para $l=1, 2, 3, \dots$, conclui-se que somente os dois primeiros termos da série (9.43)

satisfaz a desigualdade (9.44), isto é

$$j = l + 1/2, l - 1/2 \text{ para } l \neq 0 \quad (9.46)$$

O conteúdo das regras de quantização (9.38), (9.45) e (9.46) pode ser formalmente representado pelas regras da adição vetorial, cujos comprimentos dos vetores são proporcionais aos valores dos números quânticos l, s e j .

Como exemplo, considere-se o estado quântico $l=2$. Nesse caso, da regra dada na eq. (9.46), tem-se

$$j = 5/2, 3/2$$

$$\text{Para } j = 5/2 \Rightarrow m_j = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$$

$$\text{Para } j = 3/2 \Rightarrow m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$$

Os diagramas da adição vetorial para os dois valores de j são mostrados na Fig. 9.9.

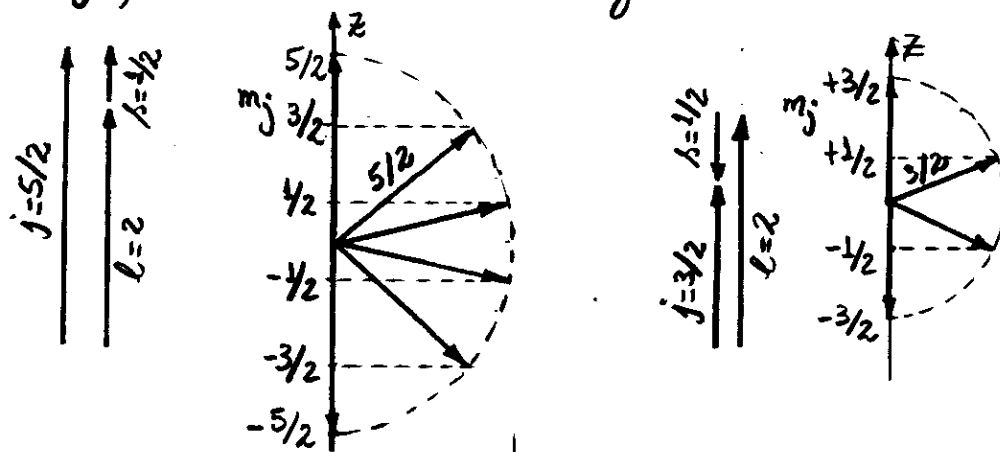


Fig. 9.9 - Diagramas da adição vetorial para os números quânticos, $l=2, s=1/2$.

Esses diagramas representam apenas regras que podem ser utilizadas para se adicionar os números quânticos l e s e obter os números quânticos j e m_j . Eles nada tem a ver com o comportamento espacial dos vetores momento angular \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , que está ilustrado na Fig. 9.10 para o caso particular de $m_j = 3/2$. Nota-se que os vetores \vec{L} e \vec{S} precessionam em torno do vetor \vec{J} que, por sua vez, precessiona em torno do eixo z .

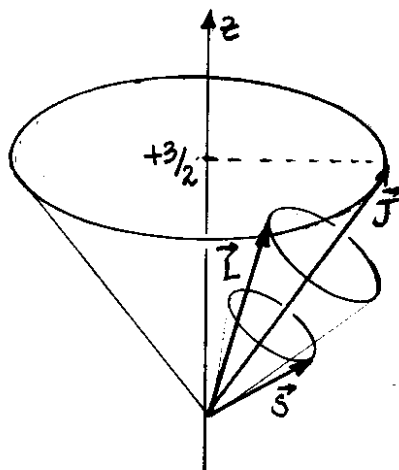


Fig. 9.10 Ilustração do comportamento espacial dos vetores momento angular \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , para $l=2$, $j=5/2$, $m_j=3/2$.

Retorne-se a representação dos estados quânticos para um átomo mono-elétrônico. Esses estados têm sido organizados pelos números quânticos (n, m_l, m_s) e sua função de onda Ψ_{n, m_l, m_s} sendo expressas pela eq. (9.29). Pode-se aqui introduzir um método alternativo de representar esses estados adotando-se os números quânticos j e m_j no lugar de m_l e m_s .

Nesse novo esquema, os estados quânticos se baseiam na construção de uma função de onda da forma,

$$\Psi_{nljm_j} \quad (9.47)$$

onde, são nivelados com valores específicos de j e m_j , obtidos como uma combinação dos estados relacionados a m_l e m_s . Observa-se que, nesse caso, para um dado nível de energia E_n , tem-se os números quânticos orbitais

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

como antes, onde cada valor de l (exceto $l=0$) permite duas escolhas possíveis para j :

$$j = l + 1/2 \text{ ou } l - 1/2$$

e cada um desses valores de j , permite $2j+1$ valores de m_j .

Nessa nova descrição, é conveniente introduzir uma nova notação espectroscópica representada, por

$$nL_j \quad (9.48)$$

onde, L denota os números quânticos orbitais pelos códigos, S p/ $l=0$; P p/ $l=1$; D p/ $l=2$; F p/ $l=3$; (9.49)
similarmente aos códigos s, p, d, f, \dots utilizado anteriormente,

A Fig. 9.11 mostra a nova representação dos níveis de energia E_n e estados degenerados Ψ_{nljm_j} para o átomo mono-elétrônico. Cada representação quântica (nlj) implica em $2j+1$ valores possíveis de m_j , como indicado nos parenteses de cada nível. Os valores possíveis de m_j fornecem um número de degenerescências, que continua sendo $2n^2$.

	l=0		l=1		l=2		l=3		CAMADAS	ESTADOS
	j=1/2	j=1/2	j=3/2	j=3/2	j=5/2	j=5/2	j=7/2			
E_4	$4S_{1/2}$ (2)	$4P_{1/2}$ (2)	$4P_{3/2}$ (4)	$4D_{3/2}$ (4)	$4D_{5/2}$ (6)	$4F_{5/2}$ (8)	$4F_{7/2}$ (8)		N	32
E_3	$3S_{1/2}$ (2)	$3P_{1/2}$ (2)	$3P_{3/2}$ (4)	$3D_{3/2}$ (4)	$3D_{5/2}$ (6)				M	18
E_2	$2S_{1/2}$ (2)	$2P_{1/2}$ (2)	$2P_{3/2}$ (4)						L	08
E_1	$1S_{1/2}$ (2)								K	02

$\rightarrow j=3/2 \Rightarrow m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$

Fig. 9.11 - Níveis de energia E_n e estados degenerados Ψ_{nljm_j} para átomos mono-elétrônicos.

Deve-se enfatizar que os níveis de energia E_n na Fig. 9.11 são ainda aqueles determinados somente pela Interação Coulombiana. Poderia-se continuar usando m_l e m_s , bem como L_z e S_z com suas características de conservação separadamente. No entanto, a necessidade do uso do esquema alternativo $(nljm_j)$ será evidente na próxima seção.

9.5. Interação Spin-Órbita.

O nível de energia dos átomos mono-elétrônicos dados na Fig. 9.11 são, na verdade, uma excelente aproximação, por causa de efeitos dinâmicos adicionais de origem relativística, que tem pouca influência se comparadas a energia potencial Coulombiana. Um desses efeitos está associado a interação entre o momento de dipolo magnético de spin do elétron e o campo magnético interno do próprio átomo monoelétrônico. Como o campo magnético interno é consequência do momento angular orbital do elétron, essa interação é conhecida como interação Spin-Órbita. Essa fonte de interação introduz uma estrutura fina nos estados degenerados da Fig. 9.11, e desdobra os níveis em multipletos de estados com energias ligeiramente diferentes. Essas estruturas de multipletos são observadas no espectro de emissão de átomos e são evidências diretas do spin do elétron.

A natureza da interação Spin-órbita pode ser entendida com a ajuda da Fig. 9.12.

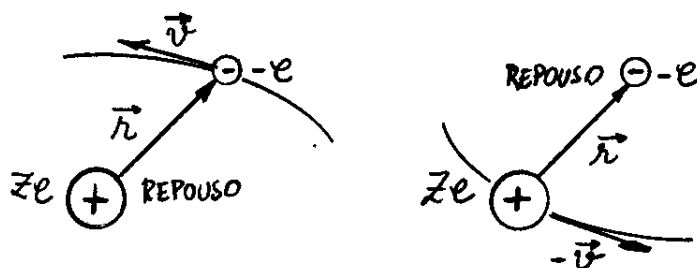


Fig. 9.12- Movimento do orbital atômico sob dois pontos de vista: do núcleo e, do elétron.

O elétron move-se em torno do núcleo fixo com uma velocidade \vec{v} . A Fig. 9.12 mostra o movimento relativo entre o elétron e o núcleo do ponto de vista de ambas as partículas. Num referencial fixo no elétron, o núcleo carregado move-se em torno do elétron com velocidade $-\vec{v}$, de modo que o elétron fica sujeito a um campo magnético \vec{B} criado pela corrente nuclear. O valor desse campo magnético pode ser calculado pela lei de Biot-Savart:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{ze(-\vec{v}) \times \vec{r}}{r^3} \quad (9.49)$$

O campo elétrico Coulombiano criado pelo núcleo é dado, por

$$\vec{E} = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (9.50)$$

ou, $\vec{r} = (4\pi\epsilon_0 r^3 / ze) \vec{E}$, cuja substituição na eq. (9.49) fornece

$$\vec{B} = -\epsilon_0 \mu_0 \vec{v} \times \vec{E}$$

ou,

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} \quad (9.51)$$

pois,

$$c^2 = 1/\mu_0\epsilon_0 \quad (9.52)$$

é o quadrado da velocidade da luz no vácuo.

A eq. (9.51) descreve um efeito relativístico no qual um elétron se move num campo eletromagnético com uma velocidade \vec{v} .

O campo magnético dado por (9.49) pode ser reescrito também em termos do momento angular orbital:

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} \quad (9.53)$$

Como

$$\vec{B} = \vec{B}_{\text{int.}} = \frac{\mu_0 z e}{4\pi} \frac{\vec{r} \times m\vec{v}}{r^3} = \frac{z e}{4\pi \epsilon_0} \frac{\vec{L}}{m c^2 r^3} \quad (9.54)$$

pois, $-\vec{v} \times \vec{r} = +\vec{r} \times \vec{v}$, e

onde usou-se $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$ dado pela eq. (9.52).

O momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_s$ de spin do elétron, interage com o campo magnético interno $\vec{B}_{\text{int.}}$ como uma precessão de Larmor, similar àquela discutida na seção 9.2. Como na eq. (9.19), a energia potencial dessa interação será dada, por

$$V_{SL} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{\text{int.}} \quad (9.55)$$

ou, de acordo com a eq. (9.30) e (9.54),

$$V_{SL} = -\left(-g_s \frac{e}{2m} \vec{S}\right) \cdot \left(\frac{z e}{4\pi \epsilon_0} \frac{\vec{L}}{m c^2 r^3}\right) = \frac{z e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{m^2 c^2 r^3} \quad (9.56)$$

onde, fez-se uso do fato que $g_s = 2$.

Deve-se enfatizar que esses cálculos são baseados num modelo clássico da precessão de Larmor, do ponto de vista de um referencial fixo no elétron. Para se transferir o formalismo para um referencial fixo no núcleo, como deve ser o caso, um termo relativístico adicional é necessário na eq. (9.56) para incluir o fato que o elétron passa a pertencer agora a um referencial acelerado. Esse ingrediente cinemático extra é conhecido como o termo da precessão de Thomas, em homenagem ao seu descobridor L.H. Thomas. Pode-se mostrar que a precessão de Larmor e a precessão de Thomas diferenciam-se somente pela presença de um fator $\frac{1}{2}$, denominado de fator de Thomas, na eq. (9.56). Assim, a forma final para a energia de interação spin-órbita, deverá ser

$$V_{sl} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{2m^2 c^2 \hbar^3} \quad (9.57)$$

Quando se considera a interação spin-órbita V_{sl} , não se pode utilizar mais os números quânticos m_l e m_s para identificar a função de onda Ψ , pois ela não é mais uma autofunção dos operadores associados às grandezas dinâmicas L_z e S_z . Isso ocorre porque, quando se aplica o operador V_{sl} , definido na eq. (9.57), na função de onda Ψ , obtém-se

$$V_{SL} \Psi \propto \vec{S} \cdot \vec{L} \Psi = (S_x L_x) \Psi + (S_y L_y) \Psi + (S_z L_z) \Psi$$

Como os operadores S_z e L_z estão acoplados, no termo $(S_z L_z) \Psi$, não se pode mais adotar as equações de autovalor

$$L_z \Psi = m_l \hbar \Psi \quad ; \quad S_z \Psi = m_s \hbar \Psi$$

No entanto, ao se perder m_l e m_s como "bons números quânticos", a alternativa é a adoção dos números quânticos j e m_j . Estes são, evidentemente, bons números quânticos, visto que J^2 e J_z têm valores de finidos $\sqrt{j(j+1)} \hbar$ e $m_j \hbar$, independentemente das indefinições associadas aos momentos angulares orbital e spin. A definição associada a J^2 e as definições associadas a L^2 e S^2 , podem ser visualizadas na ilustração da Fig. 9.9.

A interação spin-órbita é um dos efeitos relativísticos que contribuiu para a estrutura fina dos átomos. Retorne-se ao parâmetro adimensional α definido na eq. (4.60) do Capítulo 4, como

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \sim \frac{1}{137} \quad (9.58)$$

e, denominado de constante de estrutura fina. Substituindo $e^2/4\pi\epsilon_0 = \hbar \alpha c$ da eq. (9.58) na eq. (9.57), tem-se

$$V_{SL} = Z \alpha \frac{\hbar}{2m^2 c} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3} \quad (9.59)$$

Da relação,

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = L^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + S^2$$

tem-se

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (9.60)$$

de modo que a eq. (9.59) pode ser reescrita, como

$$V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m^2c} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{\hbar^3} \quad (9.61)$$

Calculando-se o valor esperado dessa quantidade, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle V_{SL} \rangle &= \int \Psi_{nljm}^* V_{SL} \Psi_{nljm} d\tau = \\ &= Z\alpha \frac{\hbar}{4m^2c} \hbar^2 \left[j(j+1) - l(l+1) - 3/4 \right] \left\langle \frac{L}{\hbar^3} \right\rangle \end{aligned} \quad (9.62)$$

pois, $J^2 \Psi = j(j+1)\hbar^2 \Psi$, $L^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi$ e $S^2 \Psi = 3/4 \hbar^2 \Psi$.
O valor esperado $\langle V_{SL} \rangle$ é interpretado como sendo um "shift" ou, desvio, dos níveis de energia representados na Fig. 9.11. Note que o termo entre colchetes na eq. (9.62), se anula para o estado $l=0$, pois, nesse caso, $j=1/2$ e portanto, $j(j+1) = 3/4$. O que significa que, nesse estado, a interação spin-órbita não traz influência à energia do sistema. Por outro lado, se $l \neq 0$, $j=l+1/2$ ou, $l-1/2$, leva a um desdobramento de cada nível de energia em dois outros.

A partir da eq. (8.96) para $\langle 1/r^3 \rangle$, e do parâmetro de comprimento atômico, em termos do raio de Bohr a_0

$$a = \frac{m a_0}{\mu Z} \approx \frac{a_0}{Z} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z e^2 m} = \frac{\hbar}{Z \alpha m c} \quad (9.63)$$

dado na eq. (8.6), considerando-se $m/\mu \approx 1$ e o fato que $e^2/4\pi\epsilon_0 = \hbar \alpha c$ de acordo com a eq. (9.58), tem-se

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)} = \left(\frac{Z \alpha m c}{\hbar n} \right)^3 \frac{2}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \quad (9.64)$$

para estados $\ell \neq 0$. Substituindo-se a eq. (9.64) na eq. (9.62), e assumindo-se a unidade de energia de Rydberg,

$$E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 m c^2 = 13,6 \text{ eV} \quad (9.65)$$

dada na eq. (4.59), obtém-se

$$\langle V_{sl} \rangle = \frac{Z^4}{n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \alpha^2 E_0 \quad (9.66)$$

para qualquer estado com $\ell \neq 0$. A formulação (9.66) dá o "shift" do nível de energia, devido a interação spin-órbita, em termos da escala natural de energia E_0 para átomos. A energia spin-órbita é proporcional a $\alpha^2 E_0$, que é a menor correção para qualquer nível de energia.

Assim, o acoplamento de \vec{L} e \vec{S} causa uma subida nos níveis de energia relacionados aos estados $nL_{l+1/2}$, e uma descida nos níveis de energia relacionados aos estados $nL_{l-1/2}$. Isso resulta num dublete de estados com os mesmos n e l como mostra a Fig. 9.13.

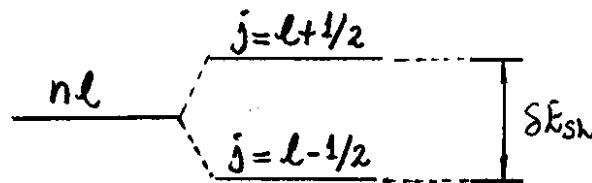


Fig. 9.13. Desdobramento spin-órbita nos estados nL_j em átomos mono-elétrônicos.

Exemplo 9.3 - Exemplo de Mullin

Determine as energias dos subníveis $j=l+1/2$ e $j=l-1/2$, associados aos desdobramentos spin-órbita, correspondentes ao estado 2P do átomo de hidrogênio. A partir desses valores, calcule o desvio δE_{sl} relacionado a esses desdobramentos.

Nesse caso, $Z=1$ e, como $n=2$ e $l=1$, $j=1/2$ ou, $3/2$. Assumindo esses dados na eq. (9.66), tem-se:

$$\langle V_{sl} \rangle = \frac{1}{8} \frac{15/4 - 2 - 3/4}{1 \times 2 \times 3} \alpha^2 E_0 = \frac{1}{48} \alpha^2 E_0 \quad \text{p/ } j=3/2$$

A eq. (9.66) pode ser aplicada a todos os estados com $l \neq 0$ no diagrama mostrado na Fig. 9.10. Nota-se que os valores dos números quânticos (n, l, j) são indicados em cada nível de energia nesse diagrama, e que j é igual a $l + 1/2$ ou, $l - 1/2$ para cada n e l selecionado. Assim, de acordo com a eq. (9.66), para os estados com $j = l + 1/2$, tem-se

$$j(j+1) - l(l+1) - 3/4 = l$$

e desdobra, em

$$\langle V_{sl} \rangle = \frac{Z^4}{n^3(l+1)(2l+1)} \alpha^2 E_0 \quad (9.67)$$

Enquanto que para os estados com $j = l - 1/2$, tem-se

$$j(j+1) - l(l+1) - 3/4 = - (l+1)$$

e desdobra, em

$$\langle V_{sl} \rangle = - \frac{Z^4}{n^3 l(2l+1)} \alpha^2 E_0 \quad (9.68)$$

Os desvios dos níveis de energia δE_{sl} devido a interação spin-órbita são obtidos pela diferença entre as eqs (9.67) e (9.68), isto é

$$\begin{aligned} \delta E_{sl} &= \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3(2l+1)} \left(\frac{1}{l+1} + \frac{1}{l} \right) = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3(2l+1)} \left[\frac{l+l+1}{(l+1)l} \right] \\ &= \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3(2l+1)} \left[\frac{2l+1}{(l+1)l} \right] = \frac{Z^4}{n^3 l(l+1)} \alpha^2 E_0 \end{aligned} \quad (9.69)$$

e)

$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{1}{8} \frac{3/4 - 2 - 3/4}{1 \times 2 \times 3} \alpha^2 E_0 = -\frac{1}{24} \alpha^2 E_0 \quad \text{p/ } j = 1/2$$

O desvio δE_{SL} para, então

$$\delta E_{SL} = \alpha^2 E_0 \left(\frac{1}{48} + \frac{1}{24} \right) = \frac{\alpha^2 E_0}{16} = \frac{13,6 \text{ eV}}{16(137)^2} = 4,53 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

onde usou-se o fato que $\alpha = 1/137$. A influência da interação spin-órbita é menor para valores grandes de l e n em átomos mono-elétrônicos.

9.6 - Correções da teoria quântica relativística.

Na seção anterior estimou-se o deslocamento na energia de um nível típico do átomo de hidrogênio, devido a interação spin-órbita, como sendo da ordem de 10^{-4} vezes a energia do nível, como evidência o exemplo 9.3. Na seção 4.6 do Capítulo 4, estimou-se o deslocamento na energia de tal nível, devido a dependência da massa relativística com a velocidade, como sendo também da ordem de 10^{-4} vezes a energia do nível. Portanto, os deslocamentos devidos a efeitos relativísticos são comparáveis à interação spin-órbita. O tratamento completo dos efeitos relativísticos é feito por meio da teoria quântica de Dirac, mas resultados quase

completos podem ser obtidos com a teoria de Schrödinger, tratando-se as correções relativísticas como termos adicionais de perturbação.

O ponto de partida da mecânica quântica na formulação de Schrödinger consiste em escrever a expressão clássica para E , como

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (9.70)$$

onde, a energia E exclue a energia de repouso mc^2 e a energia cinética varia em termos de um momento p não-relativístico. Relativisticamente, a energia E deve ser dada, por

$$E = K + mc^2 = [(pc)^2 + (mc^2)^2]^{1/2}$$

ou,

$$K = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}\right)^{1/2} - mc^2 = mc^2 \left[\left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^4 c^4} + \dots\right) - 1 \right]$$

ou,

$$K = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots \quad (9.71)$$

onde, usou-se a expansão binomial

$$(1 + \xi)^n = 1 + n\xi + \frac{n(n-1)}{2!} \xi^2 + \dots \quad (9.72)$$

Deve-se reconhecer o primeiro termo na eq. (9.71) como a energia cinética não-relativística, e o segundo como uma primeira correção relativística. Adota-se essa primeira correção para aplicações em átomos, isto é

$$K_{rel} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \quad (9.73)$$

É fácil verificar que essa correção é da ordem de v^2/c^2 em relação ao termo clássico $p^2/2m$. A eq. (9.73) pode ser reescrita, como

$$K_{rel} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 = -\frac{1}{2mc^2} (E - V)^2$$

Sendo, $(E - V)^2 = E^2 - 2EV + V^2$, o valor esperado de K_{rel} , será

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{1}{2mc^2} (\langle E^2 \rangle - 2\langle VE \rangle + \langle V^2 \rangle) \quad (9.74)$$

que deve ser calculado a partir do estado estacionário,

$$\Psi = \psi_{nljm_j} e^{-iE_n t/\hbar} \quad (9.75)$$

de modo, que

da identificação da energia $E \rightarrow i\hbar \partial/\partial t$, e das discussões do cap. 6, $i\hbar \partial/\partial t \Psi = E_n \Psi$, tem-se

$$\langle VE \rangle = \int \Psi^* V i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi d\tau = E_n \int \Psi^* V \Psi d\tau = E_n \langle V \rangle \quad (9.76) *$$

e,

$$\langle E^2 \rangle = \int \Psi^* (i\hbar \frac{\partial}{\partial t})^2 \Psi d\tau = E_n^2 \quad (9.77) *$$

Além disso, do cap. 08, tem-se

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a} \frac{Z}{n^2} \quad (9.78)$$

e,

$$\langle V^2 \rangle = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 Z^2 \frac{1}{a^2} \frac{2}{n^3(2l+1)} \quad (9.79)$$

ou, como $e^2/4\pi\epsilon_0 = \alpha \hbar c$ e, $a = \hbar / Z\alpha mc$, de acordo com as eqs. (9.58) e (9.63),

$$\langle V \rangle = -\alpha \hbar c \frac{Z\alpha mc}{\hbar} \frac{Z}{n^2} = -\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{n^2} \quad (9.80) *$$

e,

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \alpha^2 \hbar^2 c^2 Z^2 \left(\frac{Z^2 \alpha^2 m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \frac{2}{n^3(2l+1)} \\ &= 2 \frac{Z^4 \alpha^4 m^2 c^4}{n^3(2l+1)} \quad (9.81) * \end{aligned}$$

A energia de um átomo monoelétrico num nível n , é dada pela fórmula de Bohr,

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_0 = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2 \quad (9.82) *$$

onde usou-se a relação $E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$, dada na eq. (9.65).

Substituindo-se as eqs. (9.80), (9.81) e (9.82) na eq. (9.74), resulta

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{1}{2mc^2} \left[\frac{Z^4 \alpha^4 mc^4}{4n^4} - 2 \left(-\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{2n^2} \right) \left(-\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{n^2} \right) + 2 \frac{Z^4 \alpha^4 mc^4}{n^3(2l+1)} \right]$$

ou,

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4 mc^2}{n^3} \left(\frac{1}{8n} - \frac{1}{2n} + \frac{1}{2l+1} \right)$$

ou ainda,

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4 mc^2}{n^3} \left(\frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right) \quad (9.83)$$

Em termos da energia de Rydberg $E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$, tem-se

$$\langle K_{rel} \rangle = -2 \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right) \alpha^2 E_0 \quad (9.84) *$$

Podem-se determinar o desdobramento da estrutura fina total na energia para qualquer estado $l \neq 0$, pela adição da contribuição spin-órbita, dada pela eq. (9.66), com a contribuição relativística, dada pela eq. (9.84). Fazendo-se este procedimento, tem-se

$$\langle V_{SL} \rangle + \langle K_{rel} \rangle = \frac{Z^4}{n^3} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} - 2 \left(\frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right) \right] \alpha^2 E_0$$

ou, após uma cuidadosa manipulação matemática

$$\langle V_{SL} \rangle + \langle K_{rel} \rangle = - \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right) \alpha^2 E_0 \quad (9.85)$$

O estado $l=0$ requer uma manipulação especial. No entanto, as correções relativísticas desses estados ocorrem de uma forma que dá a mesma conclusão final representada pela eq. (9.85). Pode-se então adicionar a energia de Bohr E_n para obter a fórmula final para a energia em qualquer estado de um átomo mono-elétrico:

$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (9.86)$$

O diagrama de níveis correspondentes é mostrado na Fig. 9.14.

$$j = l + 1/2 ; l - 1/2$$

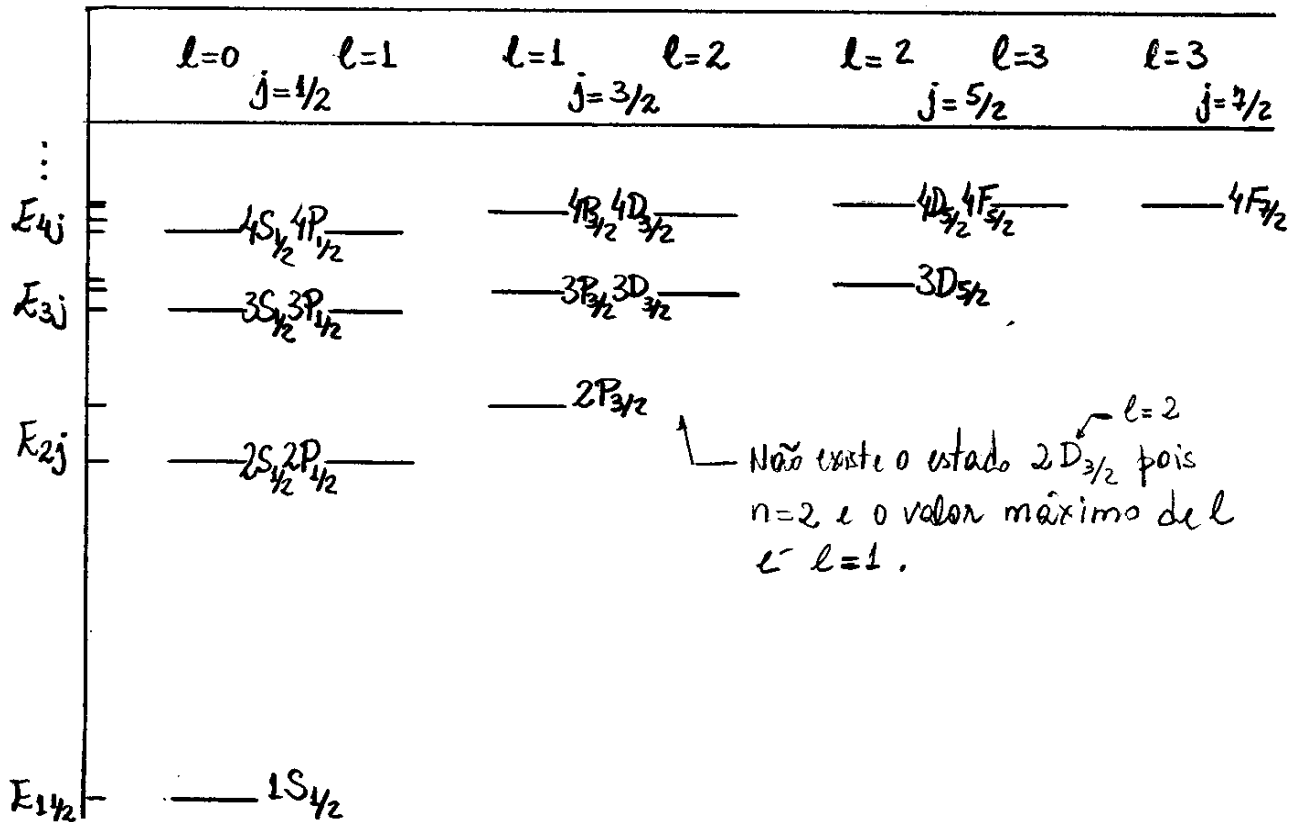


Fig. 9.14 - Níveis de energia E_{nj} para átomos mono-elétrônicos.

Ampliou-se os pequenos efeitos da estrutura fina para que se possa perceber a emergência de par de estados degenerados. Observa-se que as energias dos estados nL_j dependem dos valores de n e j , mas não do valor de l . A degenerescência resultante aparece como par de estados $(2S_{1/2}, 2P_{1/2})$, $(3S_{1/2}, 3P_{1/2})$, ..., onde cada par tem uma certa energia para cada valor de n e j , com diferentes valores de l . Assim, observa-se que algumas degenerescências foram removidas com o refinamento da teoria. Nota-se agora a presença de 2, e não mais $2n^2$, degenerescência para cada valor de n .

Quando se compara a eq. (9.86), resultado natural da teoria quântica de Dirac, com a eq. (4.84) do modelo de Sommerfeld, nota-se que são essencialmente os mesmos, pois tanto $j+1/2$ quanto n , são inteiros que variam de 1 a n . Como o modelo de Sommerfeld baseia-se no modelo atômico de Bohr, trata-se de uma aproximação grosseira das evidências físicas. Por outro lado, a teoria de Dirac corresponde a uma compressão refinada da realidade física. A espantosa coincidência entre essas teorias se deve a erros introduzidos no modelo de Sommerfeld se cancelarem no caso do átomo de hidrogênio. Tais erros são, a não inclusão da interação spin-órbita, e a utilização de uma teoria clássica para calcular a variação da energia devido a dependência da massa relativística com a velocidade.

A única diferença entre os resultados entre as duas teorias é que, ao contrário do modelo de Sommerfeld, o modelo de Dirac prevê a existência de uma degenerescência para a maioria dos níveis de energia. Como, em geral, existem dois valores de l para o mesmo valor de j , a teoria de Dirac prevê que a maioria dos níveis são duplos. Este resultado foi verificado experimentalmente em 1947 por Lamb.

Exemplo 9.4 - Exemplo do Mullin.

Determine a ordem de grandeza do desvio no comprimento de onda, devido a estrutura fina, na transição ($2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2}$) na série de Lyman para o átomo de hidrogênio.

Assumindo $Z=1$ na eq. (9.86), obtêm-se

$$E(2P_{3/2}) = E_2 - \frac{\alpha^2 E_0}{8} \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{8} \right) = E_2 - \frac{\alpha^2 E_0}{64}$$

$$E(1S_{1/2}) = E_1 - \alpha^2 E_0 \left(1 - \frac{3}{4} \right) = E_1 - \frac{\alpha^2 E_0}{4}$$

A energia de transição, será

$$E(2P_{3/2}) - E(1S_{1/2}) = E_2 - E_1 - \alpha^2 E_0 \left(\frac{1}{64} - \frac{1}{4} \right) = \Delta E + \frac{15\alpha^2 E_0}{64}$$

onde,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$$

denota a diferença na energia de Bohr. O comprimento de onda correspondente, será

$$\begin{aligned} \lambda(2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2}) &= \frac{hc}{E(2P_{3/2}) - E(1S_{1/2})} = \frac{hc}{\Delta E \left(1 + \frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \right)} \\ &= \frac{hc}{\Delta E} \left(1 + \frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \right)^{-1} \approx \frac{hc}{\Delta E} \left(1 - \frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \right) \end{aligned}$$

onde, usou-se o fato que $\alpha^2 \ll 1$, e que

$$(1+\xi)^n = 1 + n\xi + \frac{n(n-1)}{2!} \xi^2 + \dots \approx 1 + n\xi$$

para $\xi \ll 1$. Deve-se reconhecer o fator $hc/\Delta E$ como o comprimento de onda na série de Lyman do modelo de Bohr:

$$\frac{hc}{\Delta E} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{10,2 \text{ eV}} = 122 \text{ nm}$$

Assim, o segundo termo é responsável pelo desvio no comprimento de onda devido a estrutura fina, isto é

$$\frac{15\alpha^2 E_0}{64\Delta E} \frac{hc}{\Delta E} = \frac{15}{64} \left(\frac{1}{137}\right)^2 \cdot \frac{13,6}{10,2} (122 \text{ nm}) = 2,02 \times 10^{-3} \text{ nm}$$

Conclui-se que o comprimento de onda deve ser medido por um equipamento que resolva variações da ordem de 10^{-3} nm , para que se possa perceber a estrutura fina nos átomos mono-elétrônicos.

9.7 - Efeito Zeeman

9.7.1 - Introdução

O desdobramento de linhas espectrais de átomos por ação de campos magnético externos foi investigado sem sucesso por Faraday, previsto por Lorentz a partir de teorias clássicas e observado pela primeira vez por Zeeman que, por uma razão, ficou conhecido como Efeito Zeeman.

De acordo com a teoria quântica, a mudança da frequência associada a uma linha espectral, indica que houve uma variação do nível de energia de um dos estados, ou de ambos, envolvidas na transição.

As transições entre estados estão associados a elétrons opticamente ativos, geralmente, elétrons da última camada do átomo. Como se verá no próximo capítulo, quando mais de um elétron estão envolvidos na transição, os estados atômicos serão construídos a partir do spin total desses elétrons. Como os spins de cada elétron podem ser $\pm 1/2$, o spin total poderá assumir valores inteiro, semi-inteiro ou nulo.

Nos casos em que o spin total é nulo, o efeito Zeeman pode ser explicado por uma teoria clássica proposta por Lorentz. No entanto, nos casos em que o spin total é diferente de zero, não foi possível dar nem mesmo uma explicação qualitativa antes do desenvolvimento da teoria quântica e da introdução do spin do elétron.

Por uma razão, puramente histórica, o primeiro caso ficou conhecido como efeito Zeeman normal, e o segundo como efeito Zeeman anômalo.

9.7.2 - Efeito Zeeman Normal

No caso de estados em que o spin total dos elétrons é nulo ($\vec{S}=0$), o momento angular total \vec{J} é igual ao momento angular orbital \vec{L} .

Nesse caso, os deslocamentos de níveis de energia devido a campos magnéticos externos, estão associados somente aos momentos de dipolo magnético orbital dos elétrons opticamente ativos.

Se $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético orbital total do átomo, os níveis de energia devem variar de uma quantidade, dada por:

$$\langle V_M \rangle = \langle -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} \rangle = -\langle \mu_{Lz} \rangle B \quad (9.87)$$

onde B é o módulo de \vec{B} na direção do eixo z .

Como $\langle \mu_{Lz} \rangle = -m_L g_L \mu_B$, então

$$\langle V_M \rangle = m_L g_L \mu_B B \quad (9.88)$$

ou,

$$\langle V_M \rangle = m_L \delta E_M \quad (9.89)$$

onde,

$$\delta E_M = g_L \mu_B B = \frac{e\hbar}{2m_e} B \quad (9.90)$$

Com $g_L = 1$ e $\mu_B = e\hbar/2m_e$, é o intervalo de energia entre valores consecutivos de m_L .

Como m_L pode assumir $2l+1$ valores distintos, então cada nível de energia é desdobrado em $2l+1$ subníveis. A Fig. 9.14 mostra o desdobramento dos níveis de energia no caso de uma transição de um estado inicial $l=2$ para um estado final $l=1$. A regra de seleção $\Delta m_L = 0$ ou ± 1 , limita as transições nas nove linhas mostradas.

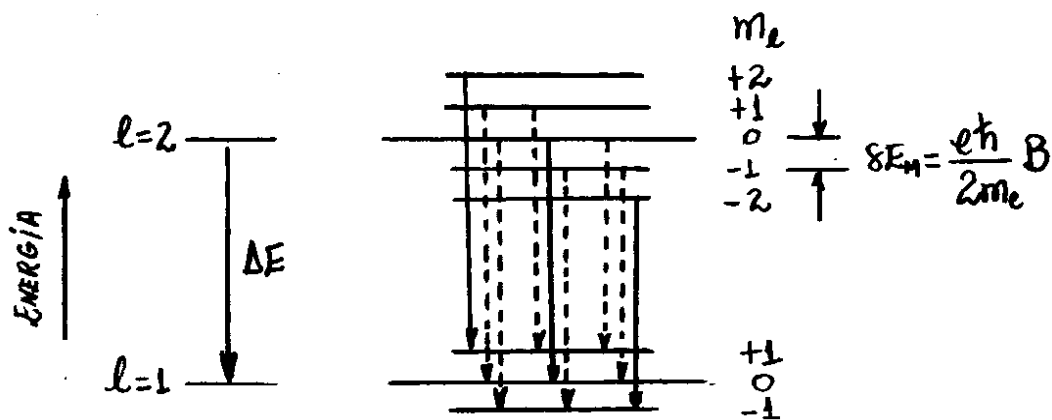


Fig. 9.14 - Desdobramento de níveis de energia devido a um campo magnético \vec{B} para uma transição de $l=2$ para $l=1$.

Como os desdobramentos do estado inicial e do estado final são os mesmos, não é difícil perceber que sempre devem existir somente três diferentes energias de transição, independentemente dos valores de l no estado inicial e final, dados por

$$\Delta E + \delta E_m, \Delta E, \Delta E - \delta E_m$$

e que correspondem às transições com $\Delta m_l = +1, 0, -1$, respectivamente, indicadas por setas contínuas na Fig. 9.14.

O espectro de frequências ν associado a tais linhas são, respectivamente

$$(\Delta E + \delta E_m)/h, \Delta E/h, (\Delta E - \delta E_m)/h \quad (9.91)$$

o que implica num deslocamento em frequência, para ambas as linhas da transição sem campo magnético $\Delta E/h$, por uma quantidade

$$\delta\nu = \frac{\delta E_M}{h} = \frac{e\hbar}{2m_e h} B = \frac{eB}{4\pi m_e} \quad (9.92)$$

Quando a frequência ν é reduzida de $\Delta E/h$ para $(\Delta E - \delta E_M)/h$, como se vê no terceiro termo em (9.91), o comprimento de onda $\lambda = hc/\Delta E$ é aumentado, para

$$\lambda + \delta\lambda = \frac{hc}{\Delta E - \delta E_M}$$

ou, assumindo-se $\Delta E \gg \delta E_M$

$$\lambda + \delta\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \left(\frac{1}{1 - \delta E_M/\Delta E} \right) = \frac{hc}{\Delta E} \left(1 - \frac{\delta E_M}{\Delta E} \right)^{-1} \approx \frac{hc}{\Delta E} \left(1 + \frac{\delta E_M}{\Delta E} \right)$$

ou ainda

$$\lambda + \delta\lambda \approx \lambda \left(1 + \frac{\delta E_M}{\Delta E} \right)$$

e, portanto

$$\delta\lambda = \lambda \frac{\delta E_M}{\Delta E} \quad (9.93)$$

Exemplo 9.5

Encontre o desvio $\delta\lambda$ no comprimento de onda λ , para uma linha da série de Balmer, de energia de transição $\Delta E = 1,89 \text{ eV}$, em um átomo monoelétrônico, devido ao efeito Zeeman normal relacionado a um campo magnético $B = 1 \text{ T}$.

O comprimento de onda λ associado a energia $\Delta E = 1,89 \text{ eV}$, é

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 651,1 \text{ nm}$$

Da eq. (9.90), tem-se

$$\delta E_n = \mu_B B = (5,788 \times 10^{-5} \text{ eV/G})(10^4 \text{ G}) = 5,788 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

Assim, a eq. (9.93) fornece

$$\delta\lambda = \lambda \frac{\delta E_M}{\Delta E} = (651,1 \text{ nm}) \frac{5,788 \times 10^{-5}}{1,89} = 0,0201 \text{ nm}$$

que é um valor muito pequeno quando se compara com o comprimento de onda λ do fóton emitido sem o campo magnético.

9.7.3 - Efeito Zeeman Anômalo - FACULTATIVO.

Como já se mencionou, o efeito Zeeman anômalo ocorre quando o spin de um dos estados, ou de ambos, envolvidos na transição é diferente de zero. Nesses casos, o momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (9.94)$$

e o momento de dipolo magnético total

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g_L \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} - g_S \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

devem ser consideradas na interação atômica. Como $g_L = 1$ e $g_S = 2$, então

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (9.95)$$

Aqui, a eq. (9.87)

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B \quad (9.96)$$

pode ser aplicada para dois casos distintos:
Um caso geral, onde o campo magnético $\vec{B} \lesssim \vec{B}_{int}$, com \vec{B}_{int} sendo o campo magnético interno associado à interação fina spin-órbita e, outro, onde $\vec{B} \gg \vec{B}_{int}$.

No caso onde $\vec{B} \ll \vec{B}_{int}$, o acoplamento spin-órbita ($\vec{S} \cdot \vec{L}$) entre os vetores \vec{S} e \vec{L} impede que as precessões de Larmor em torno de \vec{B} dos vetores momentos de dipolo magnéticos $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$ sejam independentes. Nesse caso, as interações magnéticas devem ser baseadas nos estados do átomo, definidos por j e m_j como bons números quânticos.

A Fig. 9.15 mostra representações vetoriais das grandezas \vec{J} e $\vec{\mu}$, dados nas eqs. (9.94) e (9.95).

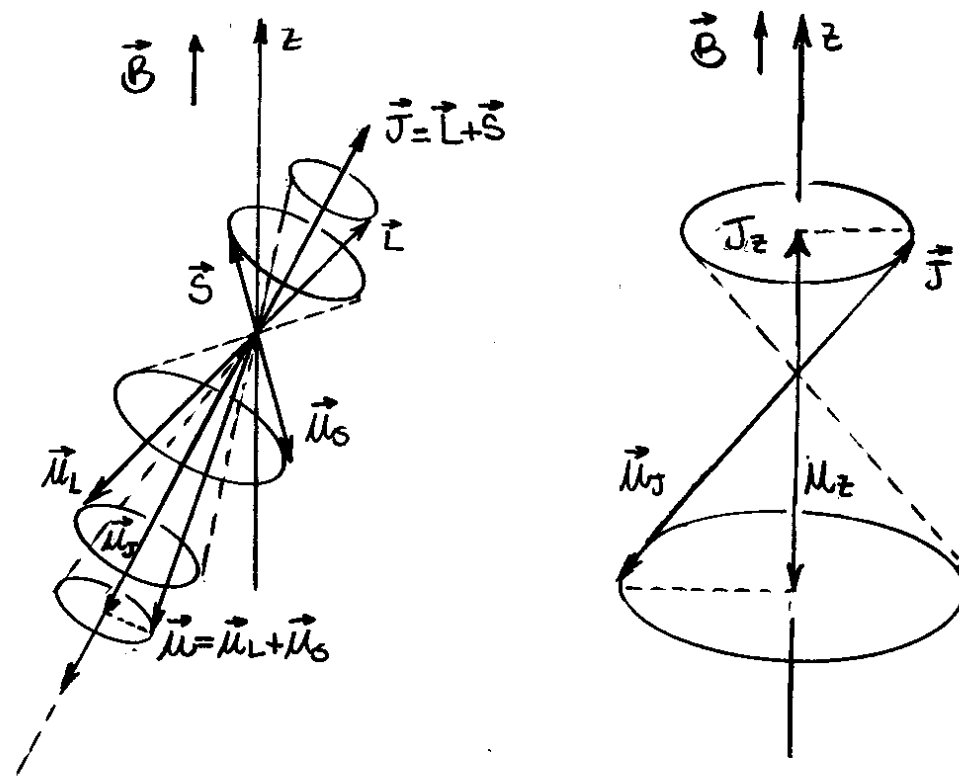


Fig. 9.15 - Representação vetorial para $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ e $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$.

A componente μ_J de $\vec{\mu}$ na direção de \vec{J} , pode ser calculada multiplicando-se μ pelo co-seno do ângulo entre $\vec{\mu}$ e \vec{J} , isto é

$$\mu_J = \mu \cos(\vec{\mu}, \vec{J}) = \mu \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{\mu J} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{J}$$

ou

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar J} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar J} (L^2 + 2S^2 + 3\vec{S} \cdot \vec{L})$$

ou ainda, como $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar J} \left[L^2 + 2S^2 + \frac{3}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \right] = -\frac{\mu_B}{2\hbar J} (3J^2 + S^2 - L^2) \quad (9.97)$$

Como $\vec{\mu}$ precessiona muito rapidamente em torno de \vec{J} do que em torno de \vec{B} , a projeção μ_z de $\vec{\mu}$ na direção de \vec{B} é, em média, igual a projeção de um vetor $\vec{\mu}_J$, de módulo μ_J , na direção de \vec{B} , isto é

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \langle \mu \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) \rangle = \langle \mu_J \cos(\vec{J}, \vec{B}) \rangle \\ &= \langle \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{JB} \rangle = \langle \mu_J \frac{J_z B}{JB} \rangle = \langle \mu_J \frac{J_z}{J} \rangle \end{aligned}$$

ou, da eq. (9.97)

$$\langle \mu_z J^2 \rangle = -\frac{\mu_B}{2\hbar} \langle J_z (3J^2 + S^2 - L^2) \rangle \quad (9.98)$$

Os dois lados dessa equação podem ser calculados para um nível nLj , onde os autovalores são especificados para observáveis J^2 , L^2 e S^2 . Tais propriedades de autovalores permitem resolver a eq. (9.98), como

$$\hbar^2 j(j+1) \langle \mu_z \rangle = \hbar^2 [3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)] \langle J_z \rangle$$

ou

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

ou ainda

$$\langle \mu_z \rangle = -g \mu_B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar} \quad (9.99)$$

onde

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (9.100)$$

é denominado de fator g de Landé, em homenagem a A. Landé, um dos pioneiros da velha teoria quântica. Deve-se observar, que

$$g = 1 = g_L \quad \text{para } s=0 \text{ e } j=l$$

e,

$$g = 2 = g_s \quad \text{para } l=0 \text{ e } j=s$$

Assim, o fator g de Landé é uma espécie de fator g variável que determina a razão entre o momento de dipolo magnético total $\langle \mu_z \rangle$ e o momento angular total $\langle J_z \rangle$ em estados onde \vec{J} é parcialmente de spin \vec{S} e parcialmente angular \vec{L} .

Das eqs. (9.96) e (9.99), o desdobramento da energia resultante do efeito Zeeman anômalo, é

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

ou, como $\langle J_z \rangle = \hbar m_j$

$$\langle V_M \rangle = g \mu_B B m_j \quad (9.102)$$

que tem uma estrutura similar a eq. (9.88) relacionada ao desdobramento da energia resultante do efeito Zeeman normal. A eq. (9.102) mostra que, num campo magnético \vec{B} , cada nível de energia $n l j$ se desdobrará em $2j+1$ componentes, um para cada valor de m_j . A magnitude do desdobramento será diferente para níveis com diferentes fator g de Landé.

No caso em que $\vec{B} \gg \vec{B}_{int}$, pode-se desprezar o acoplamento $(\vec{S} \cdot \vec{L})$ entre os vetores \vec{S} e \vec{L} , tal que os momentos de dipolo magnético $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$ executem precessão de Larmor independentes em torno de \vec{B} . Assim, as interações magnéticas podem ser baseadas nos estados dos átomos definidos por m_L e m_S como bons números quânticos. Usa-se então a função de onda Ψ_{n, m_L, m_S} , para obter os valores esperados:

$$\langle L_z \rangle = \hbar m_l \quad \text{e} \quad \langle S_z \rangle = \hbar m_s$$

Combinando-se a eq. (9.95) com a eq. (9.96), obtém-se

$$\langle V_M \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z + 2S_z \rangle B = \mu_B B (m_l + 2m_s) \quad (9.103)$$

Neste caso, o desdobramento é semelhante ao que ocorre no efeito Zeeman normal e apenas três linhas são observadas. Este comportamento em campos magnéticos elevados é conhecido como efeito Paschen-Back em homenagem a seus descobridores, F. Paschen e E. Back.

A Fig. 9.16 mostra os desdobramentos dos níveis de energia produzidos por um campo magnético \vec{B} no caso dos níveis $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ e $^2S_{1/2}$ do sódio, mostrando o efeito Zeeman anômalo para $\vec{B} \ll \vec{B}_{int.}$ e, para $\vec{B} \gg \vec{B}_{int.}$, onde observa-se o efeito Paschen-Back. Nesse caso, o campo \vec{B} é tão intenso que o desdobramento Zeeman é maior que o desdobramento associado a interação spin-órbita e, apenas três linhas espectrais são observadas, como no efeito Zeeman normal. Cada uma das linhas observadas é na realidade um dubleto constituído por duas linhas muito próximas.

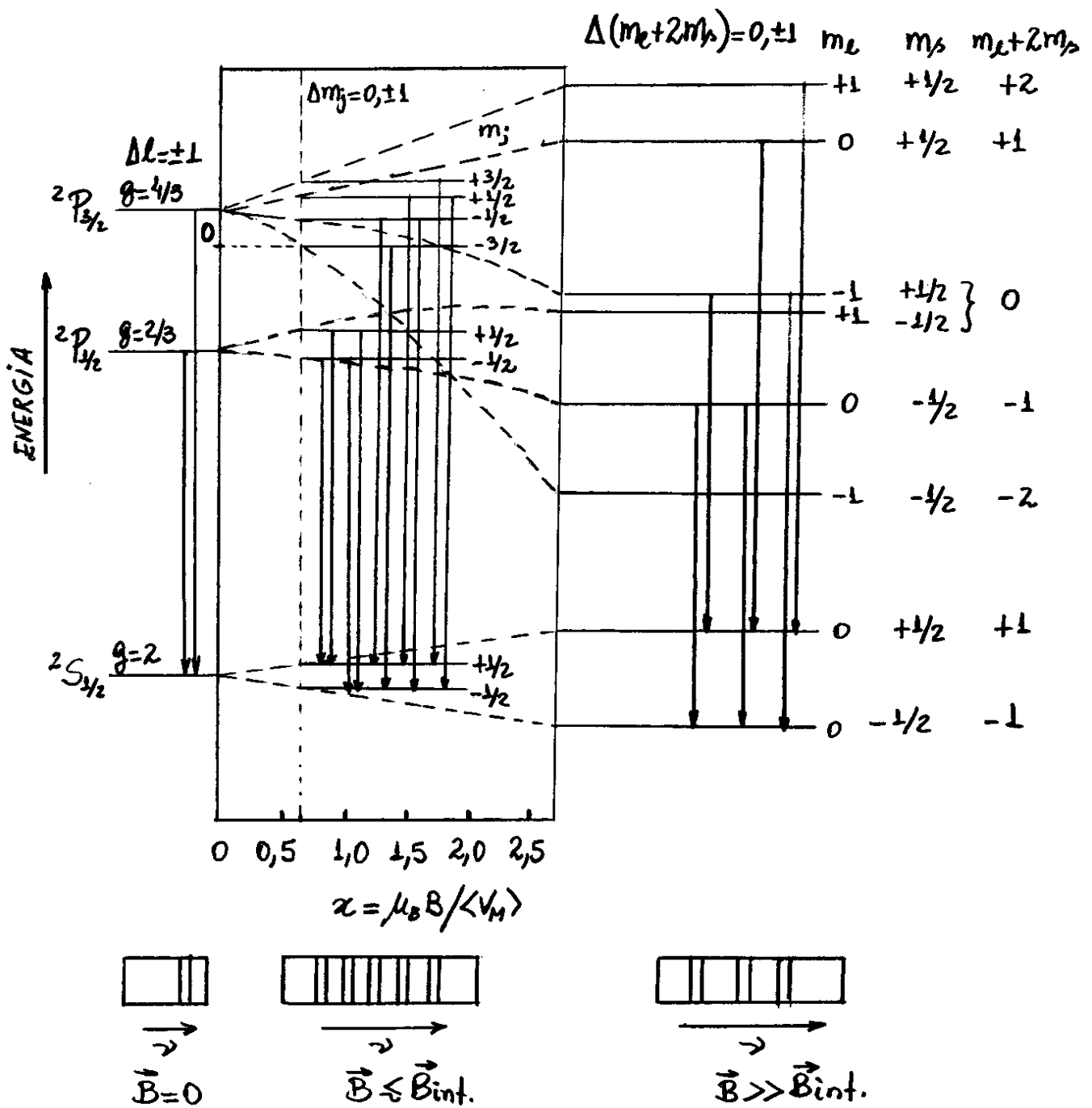


Fig. 9.16 - Desdobramentos dos nívéis de energia produzidos por um campo magnético \vec{B} no caso dos nívéis $2P_{3/2}$, $2P_{1/2}$ e $2S_{1/2}$ do sódio, mostrando o efeito Zeeman anômalo para $\vec{B} \leq \vec{B}_{int.}$ e, para $\vec{B} \gg \vec{B}_{int.}$, onde observa-se o efeito Paschen-Back.

Exemplo 9.6

Os campos magnéticos do sol e das estrelas podem ser estimados medindo-se o desdobramento Zeeman das linhas espectrais. Suponha que a linha D_2 do sódio de comprimento de onda $589,8 \text{ nm}$, emitida na transição $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$, numa certa região do disco solar, apresente um desdobramento em quatro componentes por causa do efeito Zeeman anômalo, como mostrado na Fig. 9.16. Qual é a intensidade do campo magnético solar nesta região se a diferença entre a linha de maior comprimento de onda e a linha de menor comprimento de onda é $0,022 \text{ nm}$?

O fator g de Landé para o nível $3^2P_{3/2}$, é

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - 1(1+1)}{2(\frac{1}{2})(\frac{1}{2}+1)} = 2/3$$

e para o nível $3^2S_{1/2}$, é

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - 0}{2(\frac{1}{2})(\frac{1}{2}+1)} = 2$$

Os desdobramentos dos níveis de energia podem ser calculados a partir da eq. (9.102):

Para o nível $3^2P_{4/2}$, tem-se

$$\begin{aligned}\langle V_M \rangle &= g \mu_B B m_j = (2/3)(5,79 \times 10^{-9} \text{ eV/Gauss}) B (\pm 1/2) \\ &= \pm 1,93 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}\end{aligned}$$

e, para o nível $3^2S_{4/2}$, tem-se

$$\langle V_M \rangle = 2(5,79 \times 10^{-9} \text{ eV/Gauss}) B (\pm 1/2) = \pm 5,79 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}$$

O desdobramento da linha de maior comprimento de onda, é

$$-1,93 \times 10^{-9} B - 5,79 \times 10^{-9} B = -7,72 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}$$

e o de menor comprimento de onda, é

$$1,93 \times 10^{-9} B + 5,79 \times 10^{-9} B = 7,72 \times 10^{-9} B \text{ (eV)}$$

A diferença de energia δE entre os dois fótons, é

$$\delta E = -1,54 \times 10^{-8} B \text{ (eV)}$$

Como $\lambda = h\nu = hc/E$, então

$$d\lambda/dE = -hcE^{-2}$$

ou,

$$\delta\lambda \approx -\frac{hc\delta E}{E^2} \quad (9.104)$$

ou ainda, como $\delta\lambda = 0,022 \text{ nm}$

$$\begin{aligned}\delta E &= -(0,022 \text{ nm}) \left(\frac{E^2}{hc} \right) = -1,54 \times 10^{-8} \text{ B (eV)} \\ &= -1,54 \times 10^{-8} \text{ B} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ (J)} = -2,464 \times 10^{-27} \text{ B (J)}\end{aligned}$$

Assim, como $E = hc/\lambda = hc/589,9 \text{ nm}$, a eq. (9.104) resulta

$$\delta\lambda \left[\frac{hc}{589,9 \times 10^{-9} \text{ m}} \right]^2 = hc(2,464 \times 10^{-27} \text{ B}) \text{ (J)}$$

ou, como $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ e $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

$$B = 0,51 \text{ T} = 5100 \text{ Gauss}$$

Para comparação, o campo magnético da terra é da ordem de 0,5 Gauss.

9.8 - Estrutura Hiperfina - FACULTATIVO.

Assim como o elétron, o próton é uma partícula de spin $\frac{1}{2}$ que possui um momento de dipolo magnético próprio. Assim, todos os núcleos atômicos possuem um spin resultante e são dotados de uma magnetização intrínseca que, por sua vez, promove uma interação Zeeman fraca com o momento de dipolo magnético do elétron. Essa interação adicional no interior do átomo, identificada por um acoplamento entre o spin nuclear e o spin eletrônico, é denominada de interação hiperfina.

Tal interação é detectada observando-se desdobramentos de níveis de energia atômicos, que são ordens de grandezas menores do que os desdobramentos spin-órbita associadas à estrutura fina dos átomos.

A descrição do acoplamento spin-spin é o primeiro passo que se deve tomar para a construção da estrutura hiperfina.

Os núcleos, formados por um determinado número de prótons, tem um spin nuclear representado por um momento angular \vec{I} , cujos estados são identificadas por um número quântico de spin nuclear i , com

$$i = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad (9.105)$$

tal que

$$I = \sqrt{i(i+1)} \hbar \quad (9.106)$$

A exemplo da eq. (9.30), $\vec{\mu}_S = -g_S \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_S \mu_B \vec{S}/\hbar$, com $\mu_B = e\hbar/2m_e$, para o momento de dipolo magnético devido ao spin do elétron, existe-se uma expressão análoga para o momento de dipolo magnético devido ao spin nuclear:

$$\vec{\mu}_I = +g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (9.107)$$

onde

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m_e}{M_p} \mu_B \quad (9.108)$$

é denominado magneton nuclear, e g_I é o fator g nuclear. Para o caso especial em que $\vec{\alpha} = 1$ e $i = 1/2$, tem-se

$$g_{1/2} = 2,792847386 \quad (9.109)$$

para o valor experimental do fator g do próton.

A interação spin-spin envolve um acoplamento entre os momentos de dipolo magnéticos de spin do elétron e do núcleo.

Tal acoplamento pode ser obtido a partir do campo magnético \vec{B} gerado pelo momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}_I$ numa posição radial r , dado por

$$\vec{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\nabla} \times \left(\vec{\mu}_I \times \vec{\nabla} \frac{1}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0 c^2} \vec{\nabla} \times \left(\vec{\mu}_I \times \vec{\nabla} \frac{1}{r} \right)$$

onde adotou-se $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$. Utilizando-se a identidade vetorial

$$\vec{\nabla} \times (\vec{C} \times \vec{\nabla} f) = \vec{C} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} f) - \vec{\nabla} (\vec{C} \cdot \vec{\nabla} f)$$

onde \vec{C} é um vetor constante e f uma função escalar, pode-se mostrar que a equação anterior, torna-se

$$\vec{B} = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0 c^2} \left[\vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} - \vec{\nabla} (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}) \right] \quad (9.110)$$

A interação desse campo magnético com o spin do elétron de momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_s$, é dado por

$$V_{ss} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 c^2} \left[\vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} - (\vec{\mu}_s \cdot \vec{\nabla}) (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}) \right]$$

ou

$$V_{ss} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 c^2} \left\{ \frac{2}{3} \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} + \left[\frac{1}{3} \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} - (\vec{\mu}_s \cdot \vec{\nabla}) (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{r}) \right] \right\} \quad (9.111)$$

Pode-se mostrar que o valor esperado de V_{ss} em qualquer estado no qual $l=0$, torna-se

$$\langle V_{ss} \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \langle \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_l \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle \quad (9.112)$$

ou, como

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = -g_s \left(\frac{e}{2m_e} \right) \vec{S}$$

e

$$\vec{\mu}_l = g_l \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} = g_l \frac{m_e}{M_p} \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I} = g_l \frac{m_e}{M_p} \left(\frac{e}{2m_e} \right) \vec{I}$$

$$\langle V_{ss} \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} g_s g_l \left(\frac{e}{2m_e} \right)^2 \frac{m_e}{M_p} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle \quad (9.113)$$

O tratamento de $\vec{S} \cdot \vec{I}$ na expressão para $\langle V_{ss} \rangle$ é similar ao método aplicado a $\vec{S} \cdot \vec{L}$ no problema do acoplamento spin-órbita.

O vetor $\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I}$ é denominado de momento angular atômico "grand total" em que, para casos particulares de estados $l=0$, torna-se

$$\vec{F} = \vec{S} + \vec{I} \quad (9.114)$$

Usando-se então a relação

$$F^2 = S^2 + I^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{I}$$

na eq. (9.113), o fato que

$$\langle F^2 - S^2 - I^2 \rangle = [f(f+1) - 3/4 - i(i+1)] \hbar$$

obtem-se

$$\langle V_{SS} \rangle = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{g_S g_I}{3} \left(\frac{\hbar}{2m_e} \right)^2 \frac{m_e}{M_p} [f(f+1) - 3/4 - i(i+1)] \left\langle \frac{\nabla^2 1}{r} \right\rangle \quad (9.115)$$

Associados ao momento angular "grand total" \vec{F} , define-se então números quânticos f , tal que

$$F = \sqrt{f(f+1)} \hbar \quad (9.116)$$

Os estados da estrutura hiperfina podem assim serem especificados por um número quântico principal n , um número quântico orbital $l=0$, e um número quântico de momento angular total $j=s=1/2$, tal que, da eq. (9.114)

$$f = i + 1/2 \text{ ou } i - 1/2 \quad (9.117)$$

Esses dois valores de f referem-se a dois diferentes estados do átomo de diferentes energias, desdobrados por um pequeno efeito da interação hiperfina.

Tais desdobramentos estão presentes em todos os níveis de energia $nS_{1/2}$ e, são particularmente importantes no nível fundamental $1S_{1/2}$ do átomo de hidrogênio.

Os valores de $\langle V_{ss} \rangle$ dependem ainda do cálculo de $\langle \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle$. Para estados nos quais $l=0$, as autofunções espaciais $\psi(r)$, são dadas por

$$\psi(r) = \frac{R_{n0}(r)}{\sqrt{4\pi}}$$

Nas vizinhanças da origem ($r=0$), tem-se

$$\langle \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \psi^* \nabla^2 \frac{1}{r} \psi d\tau = \int_{r=0}^{\infty} \psi^* \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \right) \psi 4\pi r^2 dr$$

$$= 4\pi |\psi(0)|^2 \int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \right) dr$$

$$= |R_{n0}(0)|^2 \left(r^2 \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \right) \Big|_{r=0} = -|R_{n0}(0)|^2 \quad (9.118)$$

Assim, a eq. (9.115) pode ser reescrita, como

$$\langle V_{ss} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{g_s g_I}{3} \left(\frac{\hbar}{2m_e c} \right)^2 \frac{m_e}{M_p} \left[j(j+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) \right] |R_{n0}(0)|^2 \quad (9.119)$$

Para o caso particular do estado fundamental ($n=1$) de átomos monoelétrônicos, tem-se

$$|R_{10}(0)|^2 = \frac{4}{a^3} = 4 \left(\frac{Z\alpha m_e c}{\hbar} \right)^3$$

uma vez que o raio de Bohr é dado em termos da constante de estrutura fina α , por $a = \hbar / Z\alpha m_e c$. Substituindo-se esta equação na eq. (9.119) e, adotando-se a identidade $e^2 / 4\pi\epsilon_0 = \alpha \hbar c$, obtém-se

$$\langle V_{ss} \rangle = Z^3 \alpha^4 \frac{g_s g_I}{3} \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 \left[f(f+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) \right] \quad (9.120)$$

O desdobramento de energias hiperfinas depende dos valores do número quântico "grand total" f . As duas possibilidades para o termo entre colchetes na eq. (9.120), são

$$f(f+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) = \begin{cases} i & \text{para } f = i + 1/2 \\ -i - 1 & \text{para } f = i - 1/2 \end{cases}$$

A diferença em energia entre os dois estados determina o desdobramento hiperfino:

$$\delta E_{hf} = Z^3 \alpha^4 \frac{g_s g_I}{3} \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 (2i+1) \quad (9.121) \quad *$$

Pode-se comparar o fator $\alpha^4 (m_e/M_p) m_e c^2$ com o análogo $\alpha^4 m_e c^2$ na eq. (9.85), com $E_0 = 1/2 \alpha^2 m_e c^2$, para o desdobramento da estrutura fina, e concluir que este é três ordens de grandeza maior do que o desdobramento da estrutura hiperfina.

O nível fundamental $1S_{1/2}$ do hidrogênio tem número quântico de spin nuclear $i = 1/2$, uma vez que este está associado a um único próton. Nesse caso, os estados hiperfinos correspondentes são $f = i \pm 1/2 = 1, 0$ e, de acordo com a eq. (9.121), o desdobramento hiperfino, e⁻

$$\delta E_{hf} = \frac{2}{3} \alpha^4 g_s g_p \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 \quad \text{p/ } i = 1/2 \quad (9.122) *$$

ou, em termos de frequência

$$\nu_{hf} = \frac{\delta E_{hf}}{h} \approx 1,42 \text{ GHz} \quad (9.123) *$$

Correspondente a um comprimento de onda $\lambda \approx 21 \text{ cm}$. Transições como essa tem sido observadas em átomos de hidrogênio e são atribuídas à estrutura hiperfina.

Lista de Exercícios

- 1- Por que o torque que atua sobre um dipolo magnético num campo magnético faz o dipolo precessionar em torno do campo em vez de alinhá-lo ao campo?
- 2- Exatamente porque se concluiu que os números quânticos de spin são semi inteiros?
- 3- Por que a equação de Schrödinger, na forma que se considerou, não previu o spin do elétron?
- 4- Qual é a diferença entre o efeito Zeeman normal e o efeito Zeeman anômalo?
- 5- O que é o efeito Paschen – Bach no efeito Zeeman anômalo?
- 6- Calcule o campo magnético produzido por um anel circular de corrente num ponto situado sobre o eixo de simetria do anel e longe deste. Calcule em seguida o campo magnético produzido no mesmo ponto por um dipolo formado a partir de dois monopolos magnéticos separados e situados no centro do anel e ao longo do eixo de simetria deste. Mostre que os campos são os mesmos se a corrente no anel e sua área estiverem relacionadas ao momento magnético do dipolo segundo a equação $\mu_L = iA$.
- 7- (a) Calcule a razão entre o momento de dipolo magnético orbital e o momento angular orbital, μ_l/L para um elétron que se move numa órbita elíptica do átomo de Bohr - Sommerfeld. (Sugestão: A área varrida pelo vetor de comprimento r , quando a coordenada angular aumenta de um incremento $d\theta$, vale $dA = r^2 d\theta/2$. Use $L = mr^2 d\theta/dt$ para calcular $d\theta$ em termos do incremento temporal dt e faça então a integração). (b) Compare o resultado com o obtido para uma órbita circular.
- 8- Determine o gradiente de campo de um ímã de Stern-Gerlach de 50 cm de comprimento que produzirá uma separação de 1 mm na extremidade do ímã, entre as duas componentes de um feixe de átomos de prata emitidos com uma energia cinética típica de um forno a uma temperatura $T = 960^\circ\text{C}$. O momento de dipolo magnético da prata é devido a um único elétron $l = 0$, como no caso do hidrogênio.
- 9- (a) Explícite os valores possíveis de j e m_j , para os estados onde $l = 1$, e $s = 1/2$. (b) Desenhe os modelos vetoriais correspondentes. (c) Faça um desenho ilustrando os vetores momento angular para um estado típico. (d) Mostre também os vetores momento de dipolo magnético orbital e de spin e sua soma, e o vetor momento de dipolo magnético total. (e) O vetor momento de dipolo magnético total é antiparalelo ao vetor momento angular total?
- 10- Enuncie os valores possíveis de j e m_j para os estados onde $l = 3$, e $s = 1/2$.
- 11- Explique de forma simples porque um elétron num átomo de hidrogênio está submetido a um campo magnético?
- 12- Exatamente o que é uma interação spin-órbita? Como ele leva ao desdobramento de estrutura fina observada nas linhas espectrais do átomo

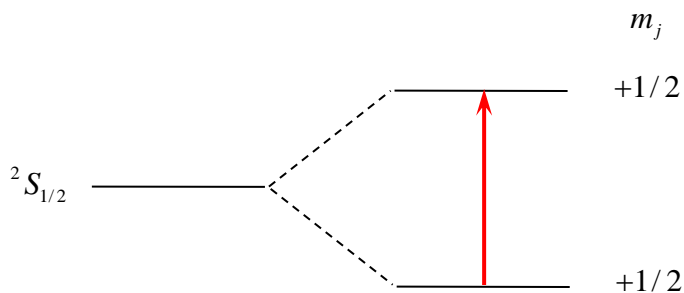
13- Quando se considera a interação spin - órbita, diz que m_l e m_s não são "bons números quânticos". Explique porque se usou essa terminologia e quais são os "bons números quânticos" apropriados para átomos monoelétrônicos.

14- Determine a energia de interação spin - órbita no estado $n=2$ e $l=1$ de um átomo muônico, definido no exemplo 4.9 do Eisberg.

15- Mostre que a correção relativística da energia cinética de uma partícula

$$K_{rel} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2, \text{ é da ordem de } \frac{v^2}{c^2} \text{ do termo clássico } \frac{p^2}{2m}.$$

16- A evidência mais fácil de interpretar quanto ao desdobramento dos níveis de energia atômicos num campo magnético externo é a **Ressonância de Spin Eletrônico**. Se átomos de ^{11}Na no estado fundamental forem colocados numa região contendo radiação eletromagnética de frequência ν e se um campo magnético de intensidade B for aplicado a essa região, haverá forte absorção de energia eletromagnética quando os fótons tiverem energia $h\nu$ idêntica à separação entre as duas componentes do desdobramento Zeeman do nível de energia do estado fundamental. A razão disso é que esses fótons podem induzir transições entre as componentes, indicadas na figura abaixo, e então são absorvidos. Numa experiência típica $\nu = 1,0 \times 10^{10} \text{ Hz}$.



Determine o valor de B para o qual a frequência definida pelo desdobramento Zeeman está em ressonância com essa frequência de microondas. (Sugestão: Note que se trata de um efeito Zeeman anômalo em que é necessária determinar o **fator g de Landé**).

CAPÍTULO 10 – ÁTOMOS COMPLEXOS

ÍNDICE

- 10-1- Introdução
- 10.2- Átomos com mais de um Elétron
- 10.3- Aproximação de Hartree – Fock e Potencial Auto - Consistente
- 10.4- Princípio de Exclusão de Pauli e Tabela Periódica
- 10.5- Processo de Excitação Atômico e Espectro de Raios X
- 10.6- Regras de Quantização e Notação Espectroscópica para Sistema Multieletrônicos
- 10.7- Átomos Alcalinos
- 10.8- Antisimetria Eletrônica
- 10.9- Átomo de Hélio
- 10.10- Interação Eletrostática Residual entre Elétrons

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 10

ÁTOMOS COMPLEXOS.

10.1 - Introdução.

A evolução da física quântica tem sido acompanhada por descobertas importantes em espectroscopia atômica. Essas descobertas forneceram evidências sobre a estrutura atômica, servindo de base para as propostas do modelo atômico de Bohr, teoria quântica de Schrödinger e conceito do spin eletrônico. Átomos monoelétrônicos mostraram-se apropriados para a verificação das previsões quânticas de sistemas atômicos. Átomos complexos, com mais de um elétron, são os sistemas atômicos que se propõe a analisar neste capítulo. Por causa do grande número de graus de liberdade, torna-se evidente que uma solução exata estará fora de questão para esses sistemas atômicos. O problema dinâmico de um sistema de várias partículas deverá estar sujeito a aproximações, que levará a previsões menos quantitativas como resultado. O conceito de partículas quânticas idênticas surge como um novo princípio físico importante quando se considera sistemas de átomos complexos.

Este conceito relaciona propriedades quânticas de partículas idênticas com o spin semi-inteiro do elétron. Essas ideias constitui-se como uma das contribuições mais relevantes de Wolfgang Pauli para a teoria atômica, e suas implicações serão amplamente discutidas neste capítulo.

Ver-se-á que os átomos complexos podem ser organizados em uma tabela periódica de elementos, e que será necessário somente um mínimo de conceitos quânticos para compreendê-la.

10.2 - Átomos com mais de um elétron.

Um átomo neutro é um sistema que contém um número Z de elétrons e uma carga nuclear Ze . Diz-se que o sistema tem um número atômico Z , cujo valor é utilizado para organizar a espécie numa tabela periódica de elementos.

É interessante retornar as características fundamentais do átomo de hidrogênio para utilizá-las como um ponto de partida. A energia potencial coulombiana e as funções de onda para estados estacionários desses átomos, são

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad ; \quad \Psi_{n\ell m_\ell m_s} = \psi_{n\ell m_\ell m_s}(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (10.1)$$

O tratamento exato da teoria de Schrödinger torna-se mais complicado quando se aplica a átomos com mais de um elétron.

O problema fica evidente mesmo com o exemplo simples do átomo de Hélio, mostrado na Fig. 10.1.

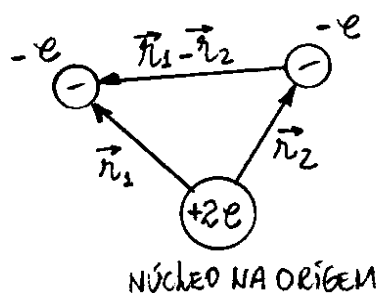


Fig. 10.1 - Interações Coulombianas num átomo de Hélio.

A energia potencial Coulombiana, para $Z=2$ de um sistema que contém dois termos de atração elétron-núcleo e um termo de repulsão elétron-elétron, será

$$V = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (10.2)$$

A auto-função $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, associada ao sistema com dois elétrons de energia E , obedece a equação de Schrödinger independente do tempo, na forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + V\psi = E\psi \quad (10.3)$$

onde m é a massa do elétron e os operadores diferenciais ∇_1^2 e ∇_2^2 referem-se aos dois conjuntos de variáveis espaciais em coordenadas esféricas (r_1, θ_1, ϕ_1) e (r_2, θ_2, ϕ_2) . Observa-se que a contribuição elétron-núcleo para V tem uma forma central e não complica a solução para ψ .

Entretanto, a contribuição elêtron-elêtron para V não tem uma forma central, e o método de separação de variáveis não pode ser aplicado aqui para obter uma solução exata.

O caso geral de um átomo com Z elétrons envolve uma autofunção $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ com Z coordenadas radiais independentes. Essa autofunção para energia E , satisfaz a equação diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2) \psi + V\psi = E\psi \quad (10.4)$$

onde a energia potencial Coulombiana contém termos central-atrativos e não central-repulsivos para todos os elétrons:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \dots + \frac{1}{r_Z} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \dots + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_Z|} + \dots + \frac{1}{|\vec{r}_{Z-1} - \vec{r}_Z|} \right)$$

ou,

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j=1}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (10.5)$$

A parte não-central de V consiste de $Z(Z-1)/2$ contribuições distintas.

10.3 - Aproximação de Hartree-Fock e Potencial Auto-Consistente.

Considere em princípio que as repulsões entre elétrons sejam deixadas de lado, de modo que, a autofunção ψ e o autovalor E possam ser encontrados, em primeira aproximação, a partir das atrações Coulombianas entre os elétrons e o núcleo do átomo.

Esse procedimento desacopla os elétrons um do outro e trata cada elétron de forma independente. Essa aproximação permite a aplicação do método de separação de variáveis e a adoção de soluções em termos das autofunções para átomos monoelétrônicos. Além disso, pode-se notar que cada elétron atômico é blindado do núcleo por outros $Z-1$ elétrons, de modo que, cada elétron deve experimentar uma atração nuclear atribuída a uma carga nuclear efetiva menor que Z .

A carga nuclear efetiva deve variar com a posição radial do elétron. Em média, essa variação deve seguir uma função energia potencial esféricamente simétrica. Assim, com essa aproximação, a autofunção para o átomo segue um modelo de elétron independente no qual cada elétron interage com um campo central de energia potencial $V_c(r)$, dado por

$$V_c(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{para } r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{para } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (10.6)$$

pois, o elétron próximo ao núcleo ($r \rightarrow 0$) experimenta uma carga nuclear Ze , e o elétron longe do núcleo ($r \rightarrow \infty$) experimenta uma carga nuclear $Ze - (Z-1)e = e$. A eq. (10.6) pode ser escrita em termos de uma carga nuclear efetiva dependente de r , como

$$V_c(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} Z_{ef}(r) \quad (10.7)$$

onde $Z_{ef}(r) \rightarrow Z$ nas proximidades do núcleo, e

$Z\gamma(r) \rightarrow 1$ a grandes distâncias do mesmo. Como $V_c(r) = f(r)/r \neq C/r$, esse potencial é central, mas não-Coulombiano.

O vetor posição \vec{r}_i é definido em coordenadas esféricas (r_i, θ_i, ϕ_i) para o i -ésimo elétron independente. A dinâmica do elétron é controlada pela energia potencial central $V_c(r_i)$. Assim, a equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i + V_c \psi_i = E_i \psi_i \quad (10.8)$$

pode ser resolvida para obter autofunções $\psi_i(\vec{r}_i)$ de energia E_i para o elétron independente.

O índice i deve atuar sobre todos os Z elétrons e a energia potencial total V , na eq. (10.4), deve ser obtida por uma soma de termos, dados por

$$V = \sum_{i=1}^Z V_c(r_i) \quad (10.9)$$

Nesse caso, a autofunção Ψ que satisfaz a eq. (10.4), pode ser escrita na forma de um produto, dado por

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_Z(\vec{r}_Z) \quad (10.10)$$

cujo autovalor de energia é dado pela soma das energias de cada elétron, isto é

$$E = \sum_{i=1}^Z E_i \quad (10.11)$$

A energia potencial V_c é central, e por isso a autofunção de um único elétron $\psi_i(\vec{r}_i)$ é separável em suas variáveis radial e angular. É comum utilizar um índice α para denotar o conjunto completo de números quânticos (n, l, m_l) para um elétron, e representar a autofunção associada, como

$$\psi_\alpha(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) (\uparrow \text{ ou } \downarrow) \quad (10.12)$$

Essa solução da eq. (10.8) para um elétron é denominada de spin orbital. A autofunção para o átomo como um todo se constrói então como um produto de um número Z de tais fatores como na eq. (10.10)

A função radial $R_{nl}(r)$ satisfaz uma equação diferencial como no caso dos átomos monoelétrônicos, dada na eq. (8.71), exceto que agora a energia potencial Coulombiana deve ser substituída pela função de campo central $V_c(r)$, tal que

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} (r R_{nl}) + V_c(r) (r R_{nl}) = E_{nl} (r R_{nl}) \quad (10.13)$$

onde

$$V_c(r) = V_c(r) + \frac{\hbar^2}{2m r^2} l(l+1)$$

e E_{nl} são os autovalores de energia que dependem da escolha do potencial central $V_c(r)$. Deve-se mencionar que a dependência da energia com n e l é uma previsão geral da teoria quântica de Schrödinger, e que a dependência exclusiva com n é um caso particular de átomos monoelétrônicos. Como se verá a seguir, a representação geral E_{nl} se fará necessária para os casos de átomos multielétrônicos.

O método discutido acima para a solução de átomos complexos foi originalmente proposto por D. R. Hartree em 1928, implementado por V. Fock e J. C. Slater, para incorporar conceitos de partículas idênticas, e ficou conhecido como a aproximação de Hartree-Fock. Tal aproximação pode ser aplicada a qualquer átomo e refere-se como um modelo de potencial central autoconsistente.

Nesse modelo adota-se um potencial $V_c(r)$ não-coulombiano como função de um número atômico efetivo $Z_{\text{ef}}(r)$ na forma da eq. (10.7), em seguida, procura-se as auto-soluções $R_{nl}(r)$ e E_{nl} da eq. (10.13) para cada elétron e, a partir disso, constrói-se o estado do átomo.

A distribuição de probabilidade $|R_{nl}|^2$ resultante para o sistema de partículas determina uma distribuição de cargas para cada elétron a partir do qual obtêm-se potenciais estatísticos clássicos. A média desses potenciais sobre o estado do átomo gera a energia potencial central $V_c(r)$ prevista. Essa energia potencial deve ser comparada com a hipótese inicial para $V_c(r)$ e o ciclo de cálculos deve ser reiterado. A autoconsistência é alcançada quando ocorre uma concordância satisfatória entre as versões de entrada e saída de $V_c(r)$.

10.4- Princípio de Exclusão de Pauli e Tabela Periódica.

O spin do elétron mostrou-se ter um papel fundamental para a compreensão da estrutura fina nos espectros de átomos monoelétrônicos. O spin do elétron também revela influência nos estados quânticos de átomos complexos.

A presença do spin do elétron impõe uma regra especial na construção de estados estacionários de átomos multieletrônicos. Essa regra se deve a uma simetria intrínseca associada a sistema de partículas idênticas, e se resume como segue:

"Dois elétrons não podem ocupar um mesmo estado quântico especificado por números quânticos (n, l, m, s)"

Refere-se a esta regra como o princípio de exclusão de Pauli, que deve ser utilizado como uma condição adicional nas soluções da equação de Schrödinger para átomos complexos.

O campo central no átomo complexo não é puramente Coulombiano. A energia de um dos elétrons deve estar relacionada portanto às coordenadas r e θ e, conseqüentemente, deve depender de ambos os números quânticos n e l . Os níveis de energia E_{nl} , denominados aqui de sub-camadas atômicas, estão relacionadas a um desdobramento dos níveis de energia de Bohr E_n , identificadas neste contexto como as camadas atômicas. As energias E_{nl} não dependem nem de m_l e nem de m_s , pois a energia potencial de cada elétron é esfericamente simétrica e independente do spin. Existem portanto, $2(2l+1)$ degenerescências de estados com mesma energia E_{nl} correspondentes aos dois possíveis valores de m_s e $2l+1$ possíveis valores de m_l . Cada um desses $2(2l+1)$ estados é um orbital atômico que pode ser ocupado por somente um elétron.

O estado fundamental de um átomo constitui-se de uma configuração de menor energia.

Tais estados, construídos a partir do modelo do campo central, são obtidos da eq. (10.23), resolvendo-a para um conjunto de autovalores de energia E_{nl} .

Deseja-se distribuir elétrons no átomo de modo que as subcamadas sejam preenchidas em ordem crescente de energia E_{nl} .
 A distribuição dos níveis e sub-níveis de energia para elétrons num potencial central não-coulombiano $V_c(r)$ de um átomo complexo no estado fundamental é mostrada na Fig. 10.2.

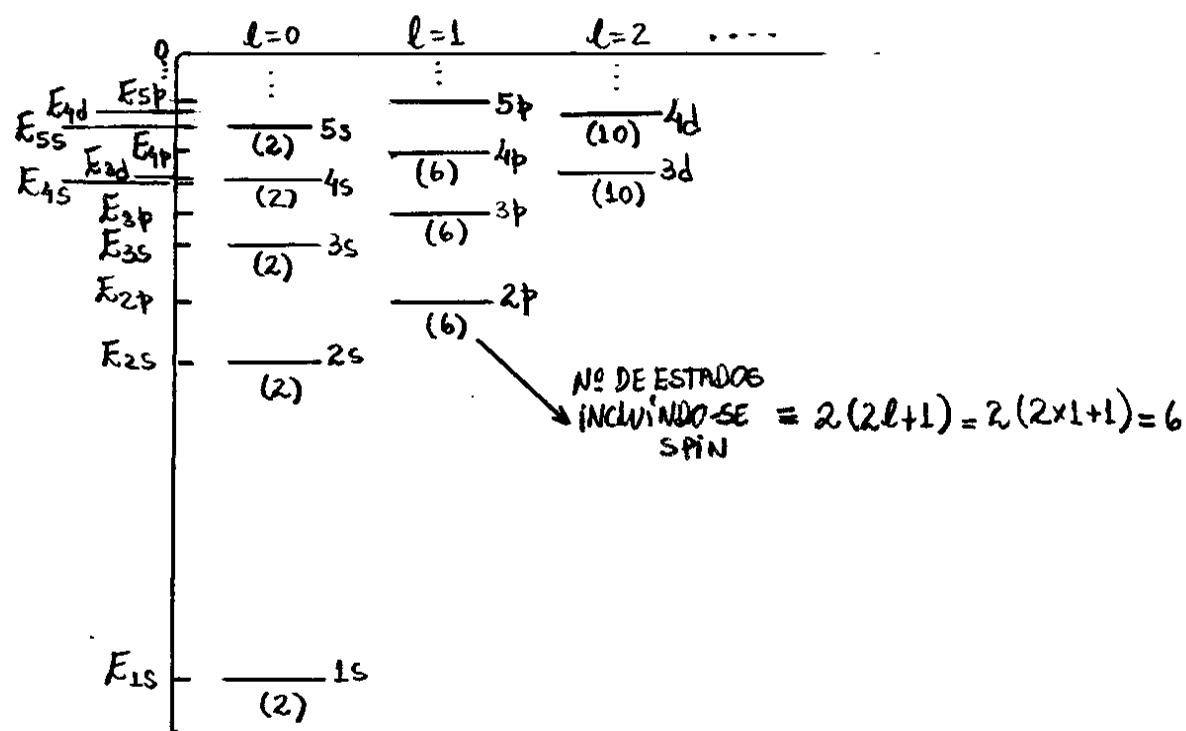


Fig. 10.2. Distribuição de níveis e subníveis de energias para elétrons para o estado fundamental de átomos complexos.

A energia E_{nl} aumenta com n para l fixo e também aumenta com l para n fixo.

A Fig. 10.3 mostra o comportamento da energia E_{ne} de um elétron em função do número atômico Z para alguns estados, obtidos de cálculos baseados no método do potencial auto-consistente.

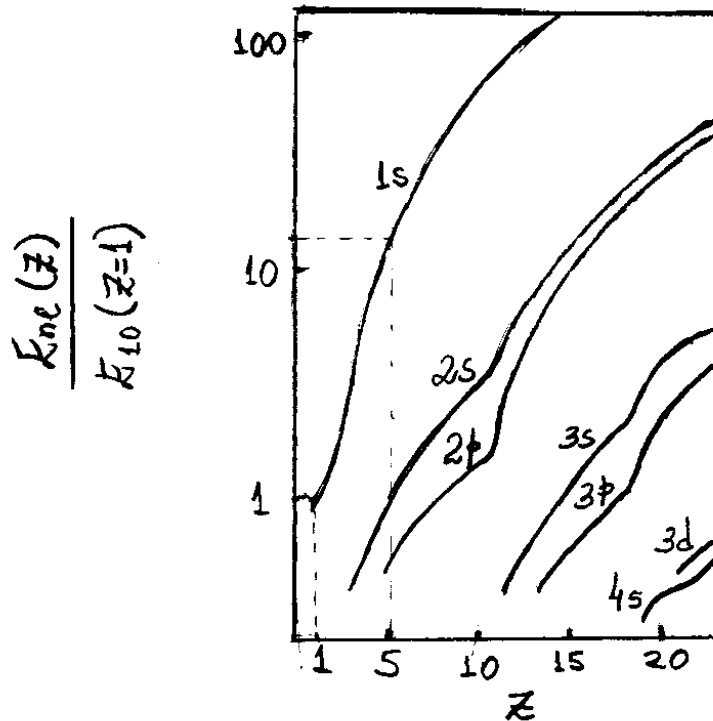


Fig. 10.3. Comportamento da energia E_{ne} em função de Z para um elétron de acordo com o método do potencial auto-consistente.

As Figs. 10.2 e 10.3 mostram que, às vezes, não é simples fazer uma ordenação correta de níveis de energia. Por exemplo, para alguns valores de Z , os subníveis $3d$ e $4s$ são tão próximos, que podem competir como estado mais baixo de energia na alocação do último elétron atômico. Uma conclusão similar pode ser tirada para os subníveis $5s$ e $4d$ e outros de mais alta energia. A partir dessas informações pode-se listar os subníveis em ordem crescente de energia, como segue

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ (4s \ 3d) \ 4p \ (5s \ 4d) \ 5p \ (6s \ 4f \ 5d) \ 6p \dots \quad (10.14)$$

onde os subníveis com energias muito próximas são colocados entre parênteses. Essa lista pode ser utilizada para se construir a configuração do estado fundamental para qualquer átomo da tabela periódica.

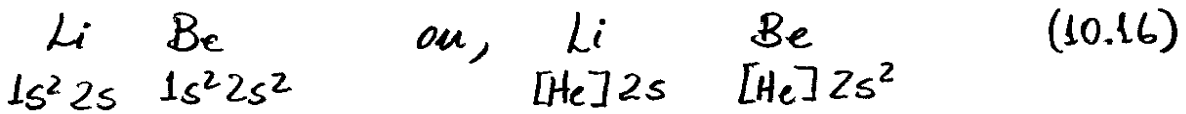
O único elétron do átomo de hidrogênio H e o último elétron do átomo de He devem ocupar o estado de mais baixa energia $1s$. Descrevem-se as configurações eletrônicas desses átomos, como



A configuração $1s^2$ do átomo de He define um estado totalmente ocupado com a camada K fechada.

É conveniente escrever esse sistema em termos de dois elétrons $1s$, um com spin para cima e o outro com spin para baixo.

O próximo estado $2s$ deve ser ocupado por elétrons dos átomos de lítio ($Z=3$) e Berílio ($Z=4$), cujas configurações eletrônicas, são



Onde $[\text{He}]$ refere-se a camada fechada do Hélio na estrutura de cada átomo. Similarmente, as configurações de outros átomos podem ser representados em função dos outros gases nobres ($\text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$).

A Fig. 10.4 mostra como as estruturas de camadas K, L, M, \dots e subcamadas s, p, d, f, \dots , dos átomos, no estado fundamental, são organizados, na tabela periódica, em ordem crescente de energia.

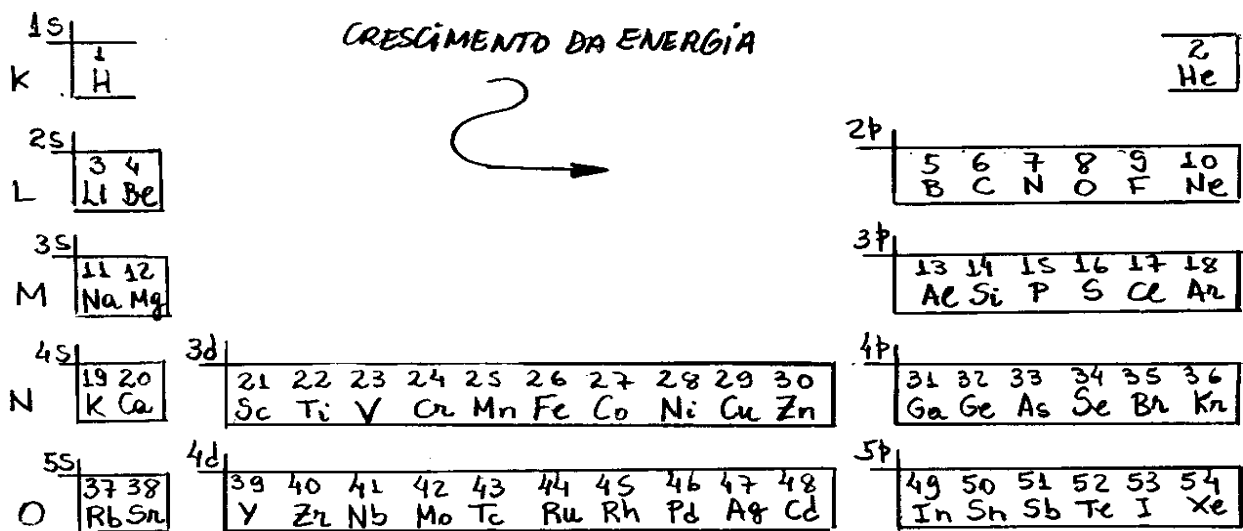


Fig. 10.4 - Ordenação de camadas e subcamadas do átomos na tabela periódica.

Nota-se que os gases nobres têm a propriedade especial de apresentarem a subcamada p totalmente preenchida, exceto no caso do He, que tem a subcamada s preenchida.

As colunas da tabela periódica contêm espécies atômicas com o mesmo número de elétrons na última subcamada. Espera-se que esses átomos tenham as mesmas propriedades físicas pois suas configurações eletrônicas tem padrões de números quânticos similares.

Uma propriedade física importante associada aos átomos no estado fundamental é a energia de ionização. Essa quantidade é definida como o valor negativo da energia do estado fundamental sobre o diagrama de níveis de energia.

Nesse caso, o sistema constitui-se de um íon Z^+ no estado fundamental com um elêtron no infinito.

Na prática, a energia de ionização está associada a absorção de um fóton pelo átomo cuja energia é suficiente para liberar o elêtron mais fracamente ligado ao átomo.

A Fig. 10.5 mostra o comportamento da energia de ionização em função do número atômico Z , evidenciando a periodicidade das camadas atômicas. As energias de ionização de maiores valores são observadas para os gases nobres, e as de menores valores para os metais alcalinos.

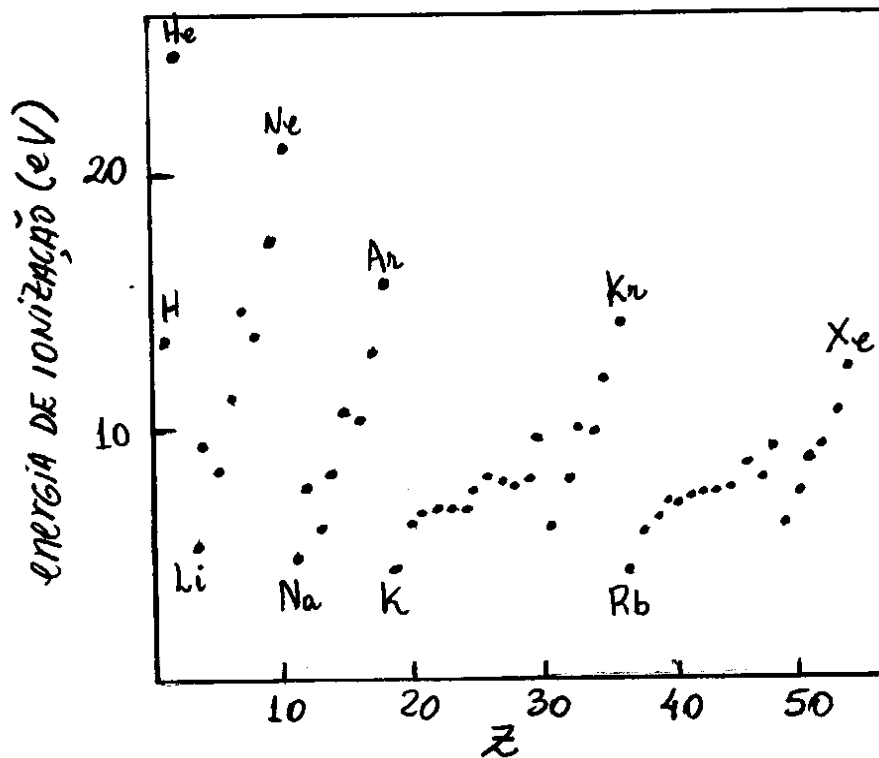


Fig. 10.5 - Comportamento da energia de ionização em função de Z para átomos com $Z < 54$.

Essa periodicidade pode ser compreendida notando-se que as interações entre elétrons de uma mesma subcamada são equivalentes. As energias de ligação de cada um deles devem depender somente de uma carga nuclear efetiva que cresce com Z até um máximo correspondente a uma estrutura fechada de um gás nobre. O próximo elétron deverá ocupar a camada seguinte associada a um número quântico n superior, mantendo-se ainda mais distante do núcleo. O resultado é uma queda abrupta da atração coulombiana nuclear e consequente redução da energia de ligação.

Os elétrons que ocupam subcamadas incompletas são chamados de elétrons de valência, controlam as propriedades químicas dos átomos e determinam as interações entre átomos. Os gases nobres não tem subcamadas desocupadas no estado fundamental e, por causa disso, são quimicamente inertes. Por outro lado, os metais alcalinos são quimicamente ativos por ter um único elétron de valência em seus estados fundamentais. Esses átomos são facilmente ionizáveis e fornecem espontaneamente seus únicos elétrons de valência para a formação de moléculas.

10.5 - Processos de Excitação Atômica e Espectro de Raios X.

Diversas informações sobre a estrutura da matéria podem ser obtidas por meio da radiação emitida quando átomos ou moléculas decaem de um estado excitado para um estado de menor energia.

Em condições normais de temperatura e pressão, geralmente átomos e moléculas encontram-se no estado fundamental. Assim, espectros de absorção são mais facilmente observados.

Sabe-se que as transições entre os estados quânticos de um sistema atômico podem ocorrer em consequência de interações com campos eletromagnéticos externos. Particularmente, se ν é a frequência correspondente a uma transição entre os estados excitado E_2 e fundamental E_1 , existe uma probabilidade diferente de zero de que os átomos absorvam de uma radiação incidente, uma energia dada por

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (10.17)$$

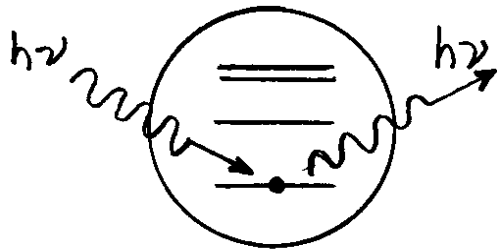
A Fig. 10.6 (a) mostra o espalhamento elástico onde o fóton incidente é espalhado sem perda de energia com o átomo mantido no estado fundamental. O processo é denominado de espalhamento Rayleigh nas casos em que o comprimento de onda da radiação incidente é muito maior que o tamanho do átomo e, nesse caso, pode ser tratado por uma teoria clássica de espalhamento.

A Fig. 10.6 (b) mostra o espalhamento inelástico onde parte da energia do fóton incidente é espalhado e a outra parte é utilizada para excitar o átomo a partir do estado fundamental. Se ΔE é a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental, então a energia do fóton espalhado, é

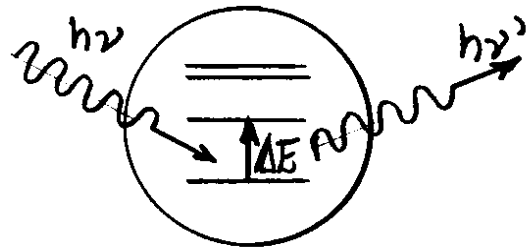
$$h\nu' = h\nu - \Delta E \quad (10.18)$$

A medida da variação na frequência identifica os níveis de energia de um determinado átomo espalhador. Esse procedimento é utilizado extensivamente em espectroscopia molecular e foi proposto em 1928 por C. V. Raman, sendo por isso, conhecido também por espalhamento Raman.

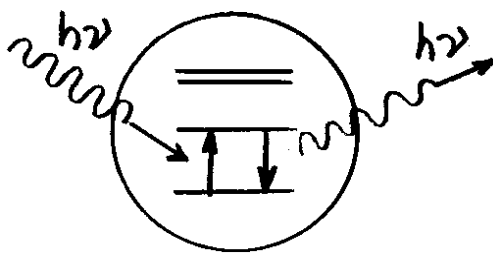
A Fig. 10.6 mostra os diferentes processos atômicos induzidos para uma radiação incidente de frequência ν .



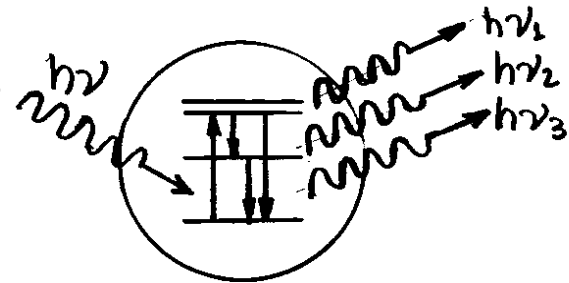
(a) Espalhamento elástico ou Rayleigh.



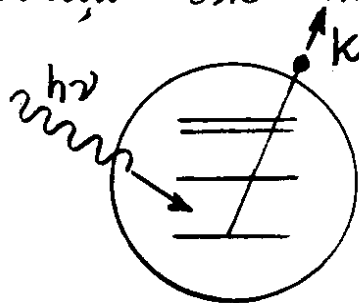
(b) Espalhamento Inelástico ou Raman.



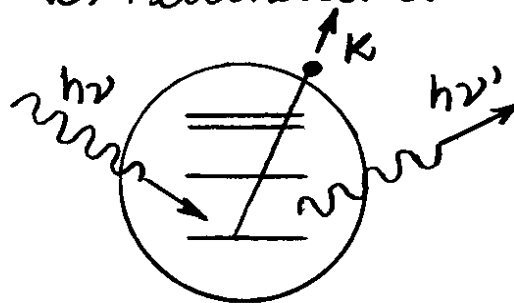
(c) Absorção Ressonante



(d) Fluorescência.



(e) Efeito Fotoelétrico.



(f) Espalhamento Compton.

Fig. 10.6 - Processos atômicos induzidos por uma radiação incidente.

A Fig. 10.6 (c) mostra o fenômeno da absorção ressonante, onde a energia do fóton incidente coincide exatamente com a diferença de energia entre o estado fundamental do átomo e o primeiro estado excitado.

A Fig. 10.6 (d) mostra o fenômeno da fluorescência, onde após excitado pelo fóton incidente, o átomo emite uma seqüência de fótons de diferentes comprimentos de onda. Um exemplo comum ocorre quando o átomo absorve luz ultra violeta e deexcita emitindo vários comprimentos de onda de luz visível.

A Fig. 10.6 (e) mostra o efeito fotoelétrico, onde a excitação produz um sistema ionizado com energia K acima do nível de ionização. Deve-se notar que a função trabalho do átomo é igual a diferença em energia entre o estado ionizado e o estado fundamental.

A Fig. 10.6 (f) mostra o espalhamento Compton, onde a energia do fóton incidente é suficiente para ejetar um elétron e produzir um fóton de energia menor que o fóton espalhador. As energias devem satisfazer a relação $h\nu - h\nu' = K$, familiar do efeito Compton.

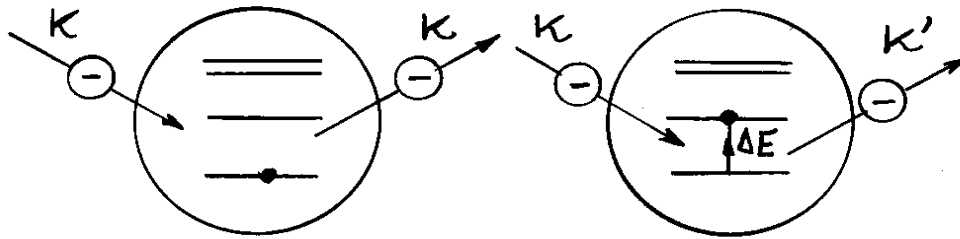
a partir do estado fundamental. Nesse caso, o elétron espalha com uma energia cinética $K' < K$, dada por

$$K' = K - \Delta E \quad (10.19)$$

onde ΔE é a diferença em energia entre o estado excitado e o estado fundamental.

Deve-se mencionar que as eqs. (10.18) e (10.19) referem-se a processos paralelos de excitação cujos efeitos no átomo são exatamente os mesmos.

A excitação de um átomo nem sempre é induzida por uma radiação eletromagnética. Um outro processo importante ocorre por colisão com outras partículas, tais como elétrons. Nesse caso, pode-se supor que o átomo não sofre ruído durante o processo de colisão. Caso o elétron incidente tenha uma energia cinética K , duas diferentes possibilidades de colisão podem ocorrer com o átomo, ambas mostradas na Fig. 10.26.



(a) Colisão Elástica (b) Colisão Inelástica

Fig. 10.7 - Processos atômicos induzidos por elétrons incidentes.

Na colisão elástica, mostrada na Fig. 10.7 (a), o átomo permanece no estado fundamental e o elêtron espalha sem mudar de energia cinética.

Na colisão inelástica, mostrado na Fig. 10.7 (b), a energia cinética K do elêtron incidente é grande o suficiente para excitar o átomo

A teoria de camadas e sub-camadas governa também as camadas mais internas dos átomos, onde os elétrons submetem-se a processos de mais alta energia, tais como emissão e absorção de energia de Raios X.

O comportamento dessas camadas internas dos átomos podem ser examinadas por meios de espectros de emissão e absorção de Raios X.

Já se fez uma discussão preliminar sobre a produção de raios-X no capítulo 3. O que se pretende agora é investigar o espectro de raios-X do ponto de vista da teoria quântica.

A Fig. 10.8 mostra o processo de excitação e de excitação atômica motivada pela desaceleração de um elétron nas proximidades do átomo. Esse processo é descrito em termos de uma transição de um elétron entre níveis de energia num modelo de potencial central. A excitação por colisão do átomo é representado por meio da criação de uma lacuna, ou buraco, nas subcamadas mais internas do átomo totalmente ocupadas. O resultado é a formação de um estado iônico excitado de energia E_{2p} .

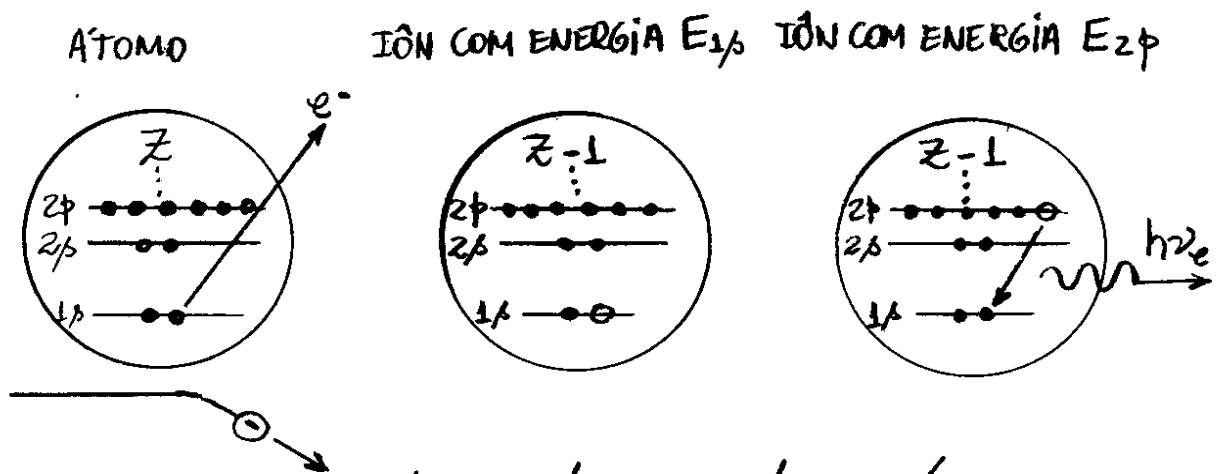


Fig. 10.8 - Processo de excitação e de excitação com emissão de raios X.

A deexcitação radiativa do sistema ocorre da transferência de um elétron de uma

subcamada de mais alta ordem para o buraco com posterior emissão de um fóton de raio X, de energia

$$h\nu_e = E_{2p} - E_{2p} \quad (10.20)$$

onde E_{2p} é a energia do segundo ião. Nota-se que a transição de raio X ocorre no ião contendo $Z-1$ elétrons e que o ião final encontra-se num estado de energia mais baixo. Transições de elétrons para a subcamada 1s formam as linhas da série K no espectro de emissão.

Pode-se considerar também o fenômeno de absorção quântica de raios X por átomos. Esse processo é um exemplo de efeito fotoelétrico, onde um fóton de raio X promove a ejeção de um elétron do átomo. Aspectos quânticos probabilísticos podem ser introduzidos para descrever a interação entre o fóton e o átomo, e uma seção de choque de absorção pode ser definida para se levar em conta a incidência de um feixe de raios X na amostra. A absorção é medida no laboratório obtendo-se a atenuação do feixe raios X ao atravessar uma determinada espessura do material. A queda fracional da intensidade $-dI/I$ é proporcional ao elemento de espessura dx , isto é

$$-\frac{dI}{I} = \mu_a dx$$

onde a constante μ_x define o coeficiente de absorção do material. A intensidade I a uma distância x , através da amostra, em função da intensidade I_0 em $x=0$, pode ser obtida integrando-se a equação anterior:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^x \mu_x dx \Rightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -\mu_x x$$

ou,

$$I = I_0 e^{-\mu_x x} \quad (10.21)$$

O coeficiente de absorção μ_x depende do material e do comprimento de onda dos raios X.

O comportamento típico do coeficiente de absorção μ_x como função do comprimento de onda λ de raios X, e o espectro de emissão correspondente, são mostrados na Fig.10.9.

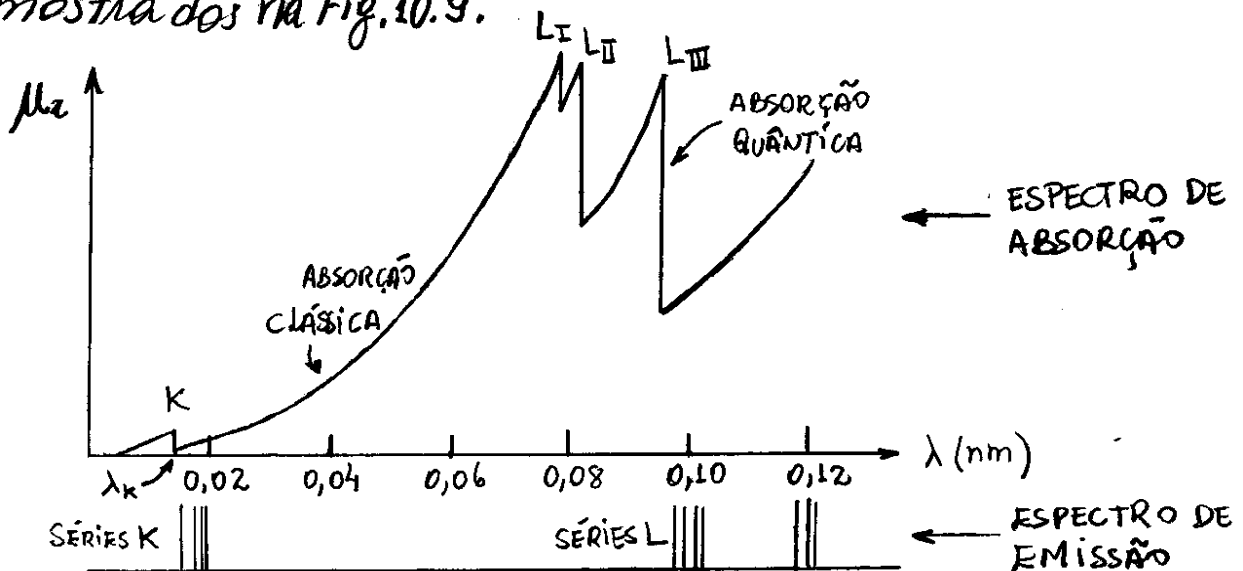


Fig.10.9 - Típicos espectros de emissão e absorção de Raios X, para o Tungstênio.

Nota-se uma absorção nula no limite $\lambda \rightarrow 0$, revelando que o meio absorvedor é transparente para raios X altamente energéticos. O valor de μ_x cresce suavemente (absorção clássica), até determinados valores de λ onde cai abruptamente (absorção quântica). Esse comportamento é denominado de absorção de camada. A absorção de camada K ocorre com o comprimento de onda λ_K , onde a energia do fóton é suficiente para ionizar o átomo e deixar uma lacuna na camada K. Quando λ fica maior que λ_K , a energia do fóton de raio X torna-se insuficiente para liberar um elétron da camada K por efeito fotoelétrico.

A partir de λ_K a absorção clássica continua como crescimento de μ_x até alcançar uma das absorções de camada L. As descontinuidades L_I, L_{II}, L_{III} , são associadas aos subníveis contidos na camada L. Os vários limiares de absorção fornecem uma identificação do átomo em particular, além de indicar os níveis de energia do sistema.

Na Fig. 10.9 inclui-se também as linhas de emissão das séries K e L, onde é possível observar que as posições dessas linhas espectrais coincidem aproximadamente com as posições das linhas de absorção.

O processo de absorção de raios X pode ser compreendido melhor por meio da representação de átomos como um conjunto de subcamadas ocupadas como mostra a Fig. 10.10.

Os comprimentos de onda λ_{1p} e λ_{2p} correspondem a fótons cujas energias são exatamente suficientes para ejetar elétrons, sem sobra de energias, das subcamadas $1p$ e $2p$, respectivamente.

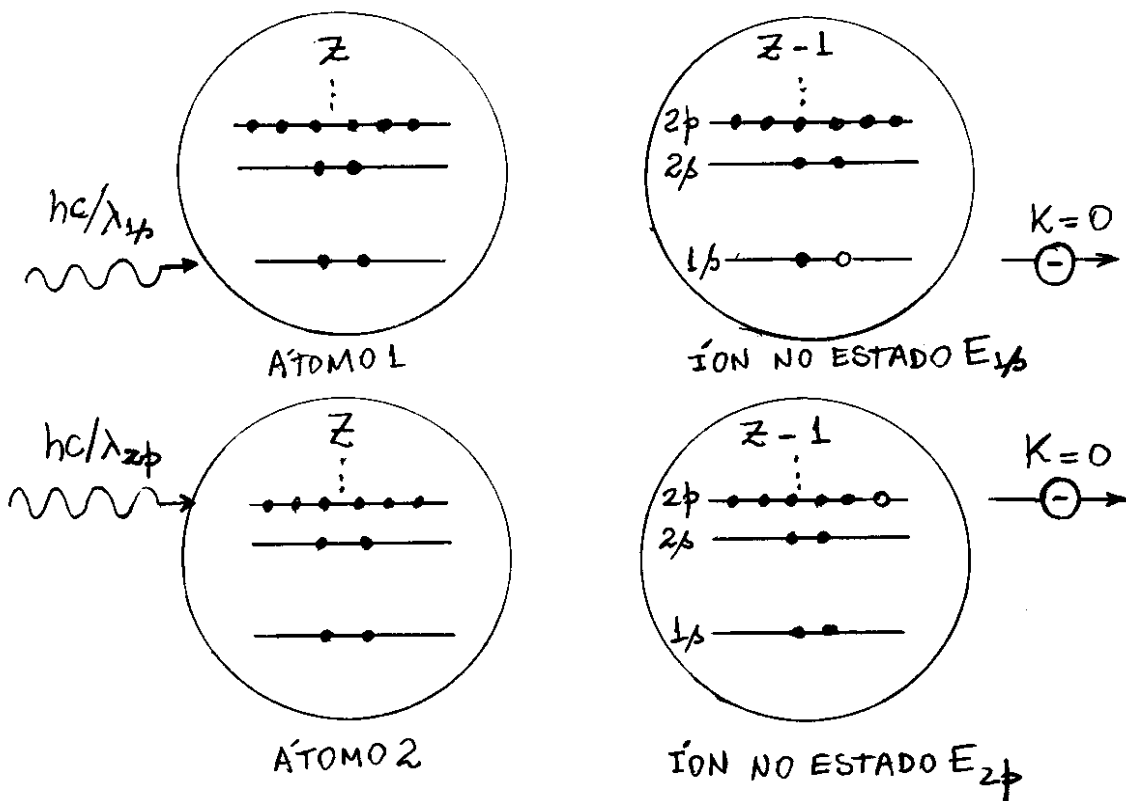


Fig. 10.10 - Processo de absorção de raios X.

A conservação da energia requer, que

$$hc/\lambda_{1p} = E_{1p} - E_{\text{ÁTOMO}} \quad \text{e,} \quad hc/\lambda_{2p} = E_{2p} - E_{\text{ÁTOMO}} \quad (10.22)$$

onde E_{1p} e E_{2p} são as energias dos íons excitados e $E_{\text{ÁTOMO}}$ é a energia do átomo em um estágio inicial. Os íons mostrados na Fig. 10.10 são exatamente os mesmos que aqueles mostrados na Fig. 10.8, do processo de emissão de raios X, formalizado na eq. (10.20).

Assim, pode-se combinar as eqs. (10.20) e (10.22) para estabelecer a seguinte conexão entre absorção e posterior emissão de raios X:

$$h\nu_e = hc/\lambda_{4p} - hc/\lambda_{2p} \quad (10.23)$$

Dessa equação nota-se que $h\nu_e = hc/\lambda_e < hc/\lambda_{4p}$, ou $\lambda_e > \lambda_{4p}$. Essa observação explica por que as linhas de emissão de uma dada série têm comprimentos de onda acima de suas linhas de absorção correspondentes, como indica a Fig. 10.9.

O processo de absorção e emissão de raios X revela a necessidade de se promover um maior refinamento no modelo do campo central. O espectro da Fig. 10.9 mostra a existência de três linhas de absorção de camada em vez de duas como se espera para as subcamadas 2s e 2p na camada L. Esse comportamento é um indício de que o modelo de camada e sub-camadas não é suficiente para descrever os níveis de energia de elétrons independentes. O efeito é atribuído ao acoplamento spin-órbita de cada elétron no campo central.

A Fig. 10.11(a) mostra o diagrama de níveis de energia atômico com a inclusão do número quântico j, de modo que, os estados de cada elétron independente, sejam representados pelos quatro números quânticos (n, l, j, m_j). Cada sub-camada n, l, j pode absorver um fóton de raios-X incidente para construir o espectro de absorção da Fig. 10.9.

Deve-se lembrar que $j = 1/2$ para $l = 0$ e $j = l \pm 1/2$ para $l \neq 0$.

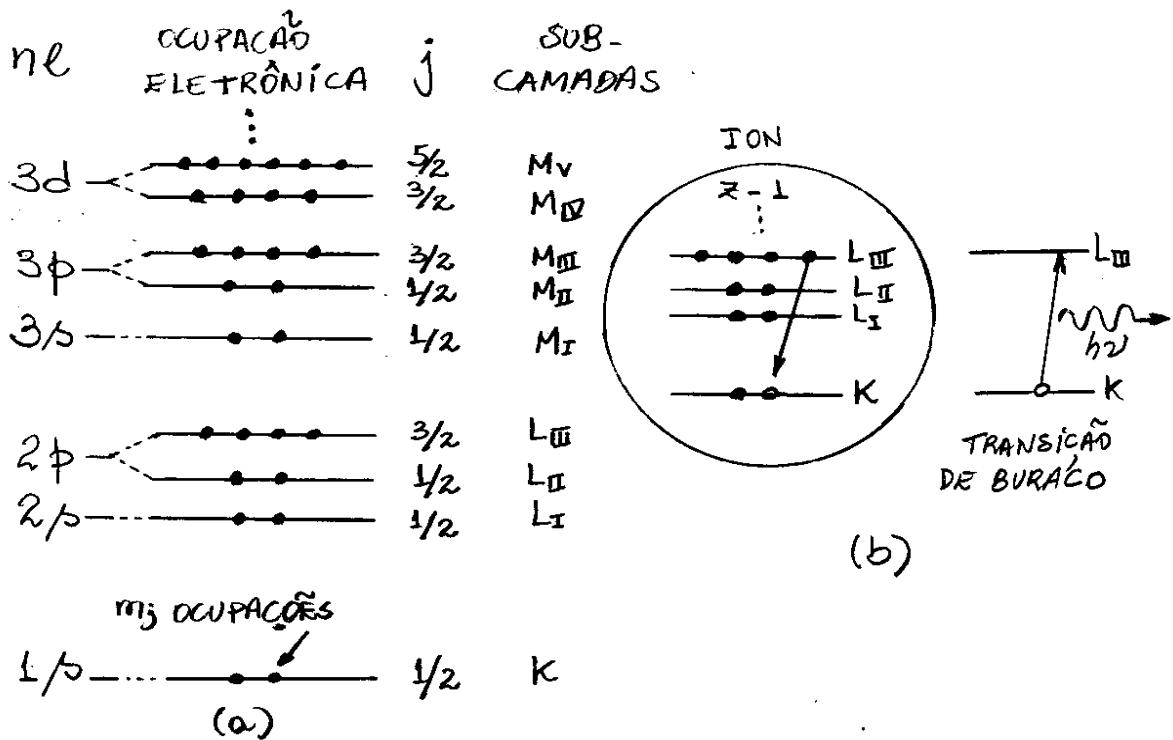


Fig. 10.11 - (a) Subcamadas eletrônicas com a inclusão do acoplamento spin-órbita, e (b) emissão de raio X associada a transição $K \rightarrow L_{III}$.

Nesse novo diagrama, o princípio de exclusão de Pauli impede que dois elétrons tenham iguais os quatro números quânticos ($nljm_j$). A ocupação de cada subnível nl_j é $2j+1$, correspondente ao número m_j de estados degenerados para cada valor de j .

A Fig. 10.11(b) mostra uma transição particular de raio X com a inclusão do acoplamento spin-órbita, associada a uma linha padrão do tungstênio. Um elétron na subcamada L_{III} preenche uma lacuna, ou buraco, na camada K enquanto ocorre uma transição de buraco de K para L_{III} .

A Fig. 10.12 mostra as transições permitidas de buracos assimiladas por números quânticos (n, l, j), para o chumbo ($Z=82$). Essas transições podem ser usadas para justificar espectros de emissão de raios-X tal como o mostrado também na Fig. 10.9.

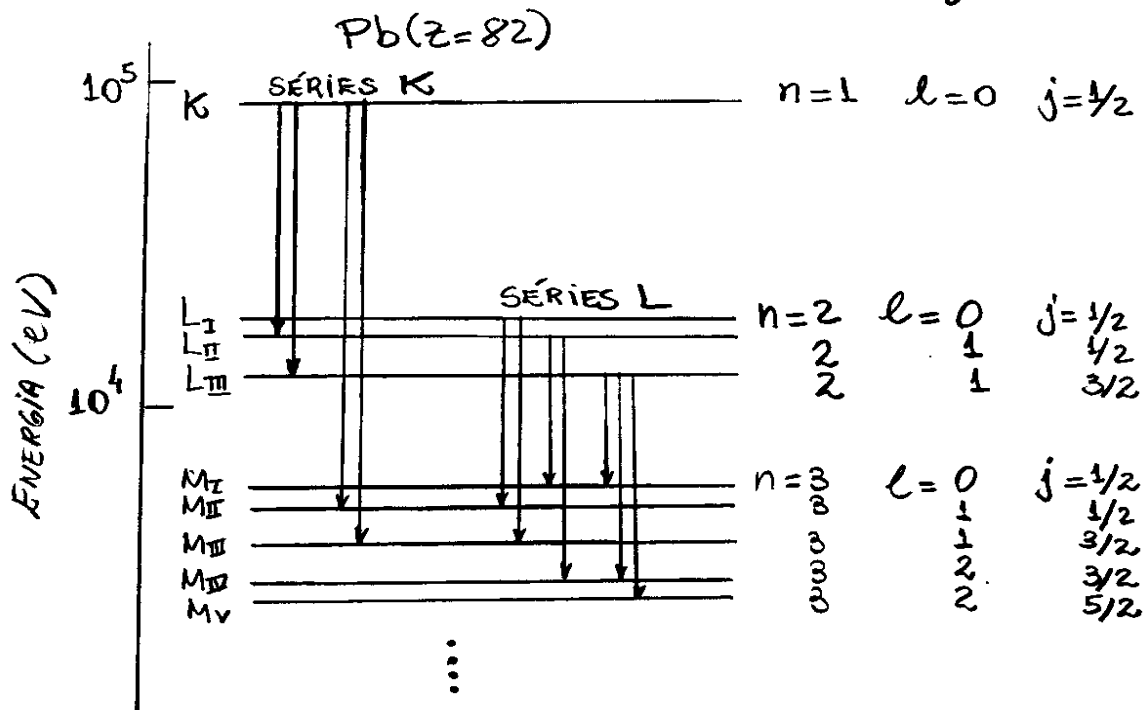


Fig. 10.12- Transições permitidas de buracos no chumbo para produção de raios-X.

Esses processos radiativos são controlados por uma regra de seleção de dipolo elétrico, onde os números quânticos de uma única partícula só podem variar de acordo com as seguintes condições:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{e} \quad \Delta j = 0 \quad \text{ou} \quad \pm 1 \quad (10.24)$$

As diversas transições são organizadas em diferentes séries de linhas de emissão.

10.6 - Regras de Quantização e Notação Espetrosscópica para Sistemas Multieletrônicos.

É conveniente adotar regras de quantização apropriadas para o momento angular orbital \vec{L} , para o spin \vec{S} e para o momento angular total \vec{J} de sistemas multieletrônicos, tais como os átomos complexos.

Para um átomo constituído de Z elétrons, essas regras de quantização, impostas a cada elétron, são:

$$L_i = \sqrt{l_i(l_i+1)} \hbar ; L_{iz} = m_{li} \hbar ; m_{li} = -l_i, \dots, +l_i$$

$$S_i = \sqrt{s_i(s_i+1)} \hbar = \sqrt{3}/2 \hbar ; S_{iz} = m_{si} \hbar ; m_{si} = \pm 1/2$$

$$J_i = \sqrt{j_i(j_i+1)} \hbar ; J_{iz} = m_{ji} \hbar ; m_{ji} = -j_i, \dots, +j_i$$

Supõe-se que os valores totais dessas grandezas obtidas, por

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i ; \vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{S}_i$$

$$e) \vec{J} = \sum_{i=1}^Z \vec{J}_i = \sum_{i=1}^Z (\vec{L}_i + \vec{S}_i) = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i + \sum_{i=1}^Z \vec{S}_i = \vec{L} + \vec{S}$$

satisfazem regras de quantização similares, isto é

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar ; L_z = m_l \hbar ; m_l = -l, \dots, +l$$

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar ; S_z = m_s \hbar ; m_s = -s, \dots, +s$$

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar ; J_z = m_j \hbar ; m_j = -j, \dots, +j$$

A notação espectroscópica apropriada dos níveis de energia para sistemas multieletrônicos, é

$$n^{2s+1} L_j$$

Nessa notação inclui-se um índice $2s+1$ para representar a multiplicidade de spin associada ao sistema multieletrônico.

As notações espectroscópicas compactas

$$2s+1L_j \quad \text{ou} \quad 2s+1L \quad (10.25)$$

são também frequentemente utilizadas.

Ambas deixam implícitas o número quântico n associada a camada atômica. A representação $2s+1L$ é frequentemente utilizada nos casos em que a interação spin-órbita não é considerada.

Para o caso particular de átomos monoelétrônicos, tem-se $s = 1/2$, a representação (10.25) para os níveis de energia, torna-se

$$2L$$

pois $2s+1 = 2(1/2) + 1 = 2$, e os estados degenerados correspondentes a $m_s = \pm 1/2$, são denominados de estados de dubletos.

O caso particular de sistemas constituídos de 2 elétrons opticamente ativos, tal como o átomo de Hélio, é também muito importante. Nesse caso, as regras de quantização para S_1 e S_2 , são:

$$S_1 = \sqrt{s_1(s_1+1)} \hbar = \sqrt{3/2} \hbar ; S_{1z} = m_{s_1} \hbar = \pm \hbar/2 \quad (10.26)$$

e

$$S_2 = \sqrt{s_2(s_2+1)} \hbar = \sqrt{3/2} \hbar ; S_{2z} = m_{s_2} \hbar = \pm \hbar/2$$

Para o spin total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, as regras de quantização são:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (10.27)$$

e

$$S_z = m_s \hbar ; \text{ com } m_s = -s, \dots, +s$$

Como $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, então $m_s = m_{s_1} + m_{s_2}$ deve assumir somente os valores inteiros $0, \pm 1$, pois $m_{s_1} = m_{s_2} = \pm 1/2$. Para que isso ocorra, existem somente duas possibilidades para s :

$$s = 0 \quad \text{ou,} \quad s = 1 \quad (10.28)$$

tal que

$$m_s = 0 \quad \text{se} \quad s = 0 \quad \text{e,} \quad m_s = -1, 0, +1 \quad \text{se} \quad s = 1 \quad (10.29)$$

Nesse caso, as representações (10.25) para os níveis de energia, tornam-se:

$${}^1L \quad \text{para} \quad s = 0 \quad \text{e} \quad {}^3L \quad \text{para} \quad s = 1 \quad (10.30)$$

O primeiro caso, correspondente a $m_s = 0$, é denominado de estado de singletto e o segundo caso, correspondente a $m_s = 0, \pm 1$, são denominados de estados de triplete.

Para o caso do momento angular orbital para o sistema de dois elétrons, tem-se

$$L_1 = \sqrt{l_1(l_1+1)} \hbar, \quad L_{1z} = m_{l_1} \hbar; \quad L_2 = \sqrt{l_2(l_2+1)} \hbar, \quad L_{2z} = m_{l_2} \hbar$$

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar; \quad L_z = m_l \hbar$$

onde, $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$, tal que

$$m_l = m_{l_1} + m_{l_2} \quad \text{com,} \quad -l \leq m_l \leq l$$

Como os parâmetros m_{l_1} , m_{l_2} e m_l tem valores máximos $m_{l_1} = l_1$, $m_{l_2} = l_2$ e $m_l = l$, então os limites do parâmetro positivo l devem ocorrer no seguinte intervalo:

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2$$

ou

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 \quad (10.31)$$

Quando se faz necessário considerar a estrutura fina, associada a interação spin-órbita, os números quânticos m_l e m_s não são mais bons números quânticos, uma vez que, as projeções S_z e L_z tornam-se aleatórias com as direções dos vetores \vec{S} e \vec{L} . Nesse caso, recorre-se ao conceito de momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ e usa-se números quânticos correspondentes j , l e s para a representação dos níveis de energia.

Como $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, os valores possíveis de j são obtidos de forma similar a eq. (10.31), isto é

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s - 1, l + s \quad (10.32)$$

As representações dos níveis de energia para os estados de singlete e triplete (10.25) são, agora:

$${}^1L_j \text{ para } s=0 \quad \text{e} \quad {}^3L_j \text{ para } s=1$$

A paridade da função de onda, definida na eq. (8.69) do capítulo 08, como

$$Y_{lm}(\pi-\theta, \pi+\varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (10.33)$$

pode também ser usada como bom número quântico para níveis de energia de sistemas multieletrônicos. Essa propriedade é esperada por causa da dinâmica do átomo ser governada por interações eletrostáticas e spin-órbita

cujos termos são invariantes em relação a operação de paridade $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Deve-se usar o número quântico orbital l_i para obter $(-1)^{l_i}$ como a paridade do i -ésimo elétron. Usa-se então os números quânticos (l_1, l_2, \dots, l_z) de todas as partículas independentes para estabelecer a paridade do conjunto completo de multipletos de estados. Uma sub-camada totalmente ocupada contém um número par de valores idênticos de l_i identificando-se portanto por uma paridade par, pois

$$\text{paridade} \equiv (-1)^{l_1} (-1)^{l_2} \dots = (-1)^{2k l_i} \equiv \text{par}$$

onde $k=1, 3, 5, 7, \dots$ = número de m_l . Assim, somente elétrons opticamente ativos, ou de valência, aqueles da última camada incompleta, são suficientes para determinar a paridade total do átomo.

10.7 - Átomos Alcalinos

O espectro óptico de um átomo associado a região visível deve-se, principalmente, a elétrons de valência da camada externa. Essa característica é particularmente notável em átomos alcalinos, dispostos na coluna, abaixo do hidrogênio, na tabela periódica. Nesses átomos, um elêtron de valência ocupa uma órbita externa a um caroço compacto, simulando uma estrutura simples para ser tratada como o modelo do campo central.

No estado fundamental, após o preenchimento do caroço compacto em ordem crescente de energia, o elêtron de valência de um átomo alcalino deve ocupar um orbital (nl) de uma camada posterior, identificada pelo número quântico principal n .

Cada elétron do caroço tem seus próprios momentos angulares orbital \vec{L}_i e spin \vec{S}_i . Como todas os orbitais do caroço, são totalmente preenchidos por elétrons, todas as projeções L_{iz} e S_{iz} , positivas e negativas, são possíveis, tal que:

$$\sum_{\text{caroço}} m_{li} = 0 \quad \text{e,} \quad \sum_{\text{caroço}} m_{si} = 0$$

Definindo θ como um ângulo entre \vec{L}_i e L_{iz} , ou entre \vec{S}_i e S_{iz} , tem-se

$$L = \sum_{\text{caroço}} L_i = \sum_{\text{caroço}} \frac{L_{iz}}{\cos \theta} = \frac{L_{iz}}{\cos \theta} \sum_{\text{caroço}} m_{li} = 0 \quad (10.34)$$

e o mesmo para $S = \sum_{\text{caroço}} S_i$. Esse resultado mostra que o caroço constitui-se de um estado de singlete

1S

uma vez que $s=0$ e $l=0$. Conclui-se disso, que o único elétron de valência dos átomos alcalinos "enchuga" o caroço como uma distribuição de cargas compacta e inerte com uma simetria esférica.

Os momentos angulares totais, orbital e de spin, para o átomo alcalino, de acordo com a eq. (10.34), serão

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum_{\text{caroço}} \vec{L}_i + \vec{L}_e = \vec{L}_e \\ \vec{S} &= \sum_{\text{caroço}} \vec{S}_i + \vec{S}_e = \vec{S}_e \end{aligned} \quad (10.35)$$

onde, \vec{L} e \vec{S} referem-se ao elêtron de valência.

Assim, o átomo alcalino como um todo, deve assumir as propriedades de momentos angulares do elêtron de valência. Consequentemente, o número quântico de spin total do átomo é $s = 1/2$ e o número quântico de momento angular orbital total l é dado por um estado n -orbital particular do elêtron de valência.

Como $2s+1 = 2(1/2)+1 = 2$, a notação espectroscópica para os estados de átomos alcalinos são representados por estados de dupletos
 2L

correspondentes a $m_s = \pm 1/2$, como ocorre com átomos monoelétrônicos.

Considere o exemplo do sódio Na ($Z=11$), que possui um caroço compacto semelhante ao átomo nobre Neônio ($Z=10$), e um elêtron de valência no estado $3s$. Se este elêtron não penetrasse no caroço, endergaria uma carga central efetiva $Z_{ef} = +e$, resultante da soma da carga nuclear $+11e$ com a carga $-10e$ dos elêtrons do caroço. A energia de ionização seria portanto igual a energia de ionização do nível $n=3$ do átomo de hidrogênio, cerca de $1,5 \text{ eV}$.

A penetração no caroço entretanto, faz com que o valor de Z_{ef} aumente e que o elétron seja mais fortemente atraído pelo núcleo, aumentando a energia de ionização para aproximadamente 5 eV. As energias necessárias para remover um elétron 2p e um elétron 2s do caroço compacto, são respectivamente, 31 eV e 1041 eV. As transições que envolvem os elétrons do caroço produzem linhas na região dos raios X do espectro eletromagnético.

A Fig. 10.13 mostra os níveis de energia dos estados superiores a 3s para o átomo de Na, obtidos do método de aproximação do campo central.

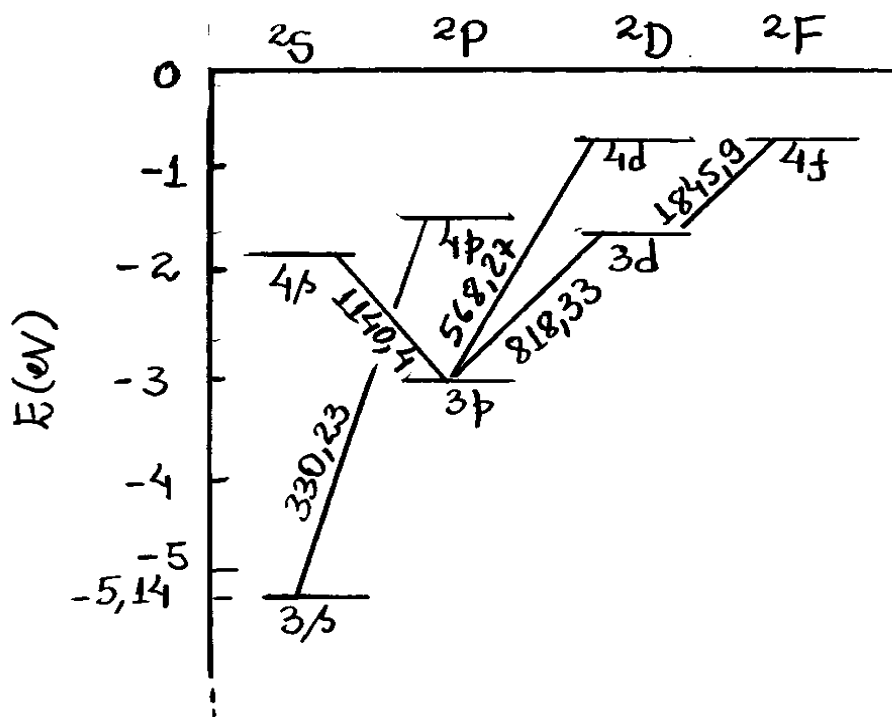


Fig. 10.13 - Diagrama de níveis de energia e transições para o átomo de Sódio ($Z=11$).

Como as energias dos fótons do espectro visível (comprimentos de onda de 400 a 800 nm) estão na faixa de 1,5 a 3 eV, o espectro óptico (visível) do sódio se deve exclusivamente a transições envolvendo o elétron de valência. A Fig. 10.13, mostra algumas das transições mais importantes envolvendo o elétron de valência no átomo de sódio.

Embora o desdobramento de estrutura fina de átomos complexos seja maior do que do hidrogênio, uma vez que este é proporcional a Z , ainda não é suficiente para ser observado na escala da Fig. 10.12.

O potencial de interação spin-órbita para o átomo monoelétrico, dado na eq. (9.57), pode ser reescrito na seguinte forma apropriada:

$$V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{2m^2c^2r^3} = \vec{S} \cdot \vec{L} \xi(r) \quad (10.36)$$

onde,

$$\xi(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m^2c^2r^3} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (10.37)$$

uma vez que, $V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ é o potencial atrativo Coulombiano entre o elétron e o núcleo do átomo. No modelo de campo central, o elétron de valência tem uma energia potencial $V_c(r)$, e a interação spin-órbita para o átomo complexo deve assumir a seguinte forma:

$$V_{SL} = \vec{S} \cdot \vec{L} \xi_c(r) \quad (10.38)$$

onde,

$$\xi_c(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V_c(r) \quad (10.39)$$

é denominado de função de campo central.

Como $V_c(r)$ é proporcional a um fator $Zef(r)$, que tende a Z para r pequeno e a unidade para r grande, o acoplamento spin-órbita aumenta com Z , especialmente para estados onde r tem um valor esperado pequeno. Para o cálculo do valor esperado de V_{SL} , usa-se autofunções ψ_{nljm} e a relação, $J^2 = (\vec{S} + \vec{L})^2 = S^2 + L^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$, isto é

$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{1}{2} \langle (J^2 - L^2 - S^2) \xi_c(r) \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle \xi_c(r) \rangle$$

ou,

$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi_c(r) \rangle \times \begin{cases} l & \text{para } j = l + 1/2 \\ -l - 1 & \text{para } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (10.40)$$

Esse desdobramento de energia afeta o nível de energia do elétron de valência em uma subcamada nL de acordo com os dois valores possíveis de j para $L \neq 0$.

Uma evidência notável do acoplamento spin-órbita em átomos alcalinos pode ser encontrada no nível $3p$ do sódio, como se vê na Fig. 10.14.

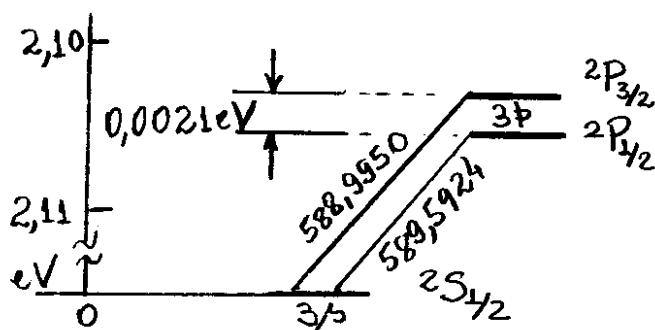


Fig. 10.14 - Desdobramento spin-órbita do nível $3d$ do sódio.

As energias dos estados $2P_{3/2}$ e $2P_{1/2}$ no nível $3p$ aparece na figura acima do estado fundamental $2S_{1/2}$ no nível $3s$. A notação espectroscópica nL_j , resume todos os números quânticos (n, l, s, j) necessários para identificar todos esses estados.

10.8 - Antisimetria eletrônica.

Até aqui o princípio de exclusão de Pauli tem sido definido num contexto limitado, baseado na descrição quântica do elétron e no modelo atômico de Campo Central. Propõe-se agora examinar a natureza quântica fundamental do princípio de exclusão do ponto de vista da indistinguibilidade das elétrons e introduzir o conceito de simetria de partículas idênticas.

Seja um sistema formado por dois elétrons cujos graus de liberdade sejam identificados pelos pares de coordenadas espaciais e orientações de spin:

$$(\vec{r}_1, S_{1z}) \quad ; \quad (\vec{r}_2, S_{2z}) \quad (10.41)$$

Introduz-se essas variáveis na função de onda e adota-se a seguinte notação abreviada:

$$\Psi(\vec{r}_1, S_{1z}, \vec{r}_2, S_{2z}, t) = \Psi(1, 2, t) \quad (10.42)$$

A probabilidade de se encontrar as duas partículas em dois elementos de volume $d\tau_1$ e $d\tau_2$ no tempo t , será

$$|\Psi(1, 2, t)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (10.43)$$

Os elétrons tem atributos físicos idênticos de carga ($-e$), massa (m_e) e spin ($s=1/2$).

A Fig. 10.15 mostra um par de partículas clássicas idênticas em dois diferentes processos de colisão.

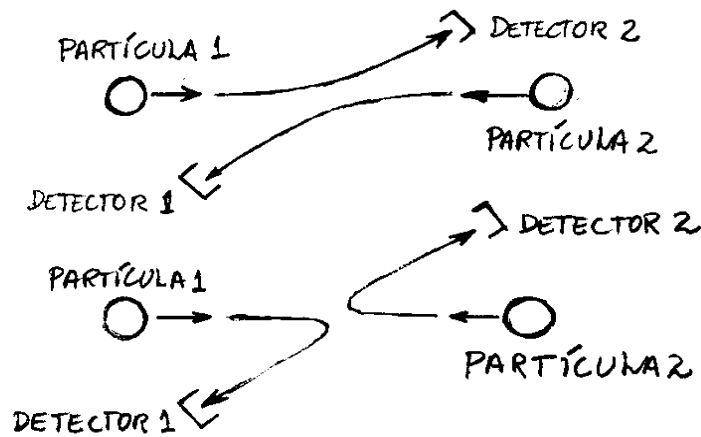


Fig. 10.15 - Distinguíbilidade de trajetória de duas partículas clássicas idênticas.

Constata-se nessa figura que as partículas detectadas 1 e 2 podem ser identificadas por meio da distinguíbilidade de suas trajetórias. Entretanto, no caso de partículas quânticas idênticas, esse tratamento viola o princípio da incerteza. Como as duas partículas são idênticas, suas indistinguíbilidades permite separar diferentes estados identificados por diferentes colisões mas não permite identificar as partículas detectadas após a colisão.

Essa propriedade está associada à identidade de densidade de probabilidade, como

$$|\Psi(1,2,t)|^2 = |\Psi(2,1,t)|^2 \quad (10.44)$$

Assim, a probabilidade da partícula 1 atingir, por exemplo, o detector 1 não se modifica quando as partículas 1 e 2 são trocadas de posição.

Mais precisamente, $|\Psi|^2$ não deve se alterar quando se troca as variáveis espaciais e spin na função de onda. O estado das duas partículas podem assim satisfazer uma condição de troca simétrica

$$\Psi(1,2,t) = +\Psi(2,1,t) \quad (10.45)$$

ou, uma condição de troca antissimétrica

$$\Psi(1,2,t) = -\Psi(2,1,t) \quad (10.46)$$

Um sistema com mais de duas partículas idênticas satisfaz condições de troca similares, evidentemente, com maior número de graus de liberdade. Deve-se enfatizar que a simetria e antissimetria das funções de onda Ψ é uma propriedade quântica adicional que deve ser utilizada nas soluções da equação de Schrödinger. Partículas idênticas que satisfazem a eq. (10.45) são denominadas de bósons e aquelas que satisfazem a eq. (10.46) são denominadas de férmions. Essa nomenclatura se deve ao desenvolvimento de leis estatísticas de distribuições térmicas de dois tipos de partículas por S.N. Bose e E. Fermi.

O princípio de exclusão de Pauli pode ser expresso em termos das propriedades de troca da função de onda para o elétron como segue:

"A função de onda para um sistema de elétrons deve ser antisimétrica na troca de quaisquer conjunto de variáveis de espaço e spin".

Nessa versão mais geral o princípio de exclusão de Pauli é contido simplesmente como o princípio de Pauli. Segue desse princípio que os elétrons são classificados como férmions. O princípio de Pauli, como enunciado acima, pode ser aplicado, não somente a sistemas eletrônicos, mas também a quaisquer partículas que se certifiquem como férmions.

Pode-se verificar como o princípio de exclusão se enquadra no contexto da antisimetria considerando-se o caso do átomo com dois elétrons. Nesse caso, os estados estacionários são representados por funções de onda da forma:

$$\Psi(1,2,t) = \psi(1,2)e^{-iEt/\hbar} \quad (10.47)$$

onde $\psi(1,2)$ é determinada aplicando-se o modelo do campo central ao par de elétrons independentes e é antisimétrica na troca das variáveis $1 \leftrightarrow 2$. Sabe-se que as soluções para ψ para uma única partícula tem a seguinte forma:

$$\psi_{n\ell m_\ell m_s}(\vec{r}) = \psi_\alpha(\vec{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) (\uparrow \text{ ou } \downarrow) \quad (10.48)$$

onde usou-se um índice grego para representar um conjunto completo de quatro números quânticos spin-orbital para uma única partícula.

Assim, se α e β denotam os estados spin-orbital para duas partículas, então

$$\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \text{ e } \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)$$

são soluções degeneradas da equação de Schrödinger, uma vez que ambas os produtos tem mesmo autovalor de energia $E_{\alpha} + E_{\beta}$. Como se sabe, qualquer combinação linear das duas soluções também é solução com mesma energia. A partir disso, e da exigência de antisimetria, pode-se construir a seguinte solução:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) - \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)] \quad (10.49)$$

onde incluiu-se o fator $1/\sqrt{2}$ para garantir a condição de normalização de ψ . A condição de antisimetria é satisfeita na eq. (10.49), pois

$$\psi(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(1) - \psi_{\beta}(2)\psi_{\alpha}(1)] = -\psi(1,2) \quad (10.50)$$

Uma consequência imediata da antisimetria da eq. (10.49) é que ψ anula-se quando α e β se referem ao mesmo conjunto de números quânticos. Conclui-se disso que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, que é a essência do princípio da exclusão de Pauli.

Nota-se que a eq. (10.49) tem a estrutura de um determinante escrito, por

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) \end{vmatrix}$$

Tem-se uma generalização óbvia,

$$\psi(1,2,\dots,Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \dots & \psi_\gamma(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\gamma(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(Z) & \psi_\beta(Z) & \dots & \psi_\gamma(Z) \end{vmatrix} \quad (10.51)$$

para o caso de átomos com Z elétrons. Essas expressões são conhecidas como determinantes de Slater. As propriedades gerais desses determinantes satisfazem, automaticamente, o princípio de Pauli, e fornecem soluções básicas para serem usadas junto com o procedimento auto-consistente de Hartree-Fock.

Exemplo 10.1

Mostrar que a função de onda para um átomo com dois elétrons satisfaz a condição de normalização:

$$\int d\tau_1 \int d\tau_2 |\psi(1,2)|^2 = 1 \quad (10.52)$$

Da eq. (10.39), tem-se

$$\begin{aligned}\int d\tau_1 \int d\tau_2 |\psi(1,2)|^2 &= \frac{1}{2} \int d\tau_1 \int d\tau_2 |\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)|^2 \\ &= \frac{1}{2} \int d\tau_1 \int d\tau_2 \left\{ |\psi_\alpha(1)|^2 |\psi_\beta(2)|^2 - \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(2) \right. \\ &\quad \left. - \psi_\beta^*(1)\psi_\alpha(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta(2) + |\psi_\beta(1)|^2 |\psi_\alpha(2)|^2 \right\}\end{aligned}$$

Da condição de normalização e ortogonalidade para uma única partícula,

$$\begin{aligned}\int |\psi_\alpha(1)|^2 d\tau_1 &= 1 \quad \text{e o mesmo para } \psi_\beta \\ \int \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta(1) d\tau_1 &= 0 \quad \text{se } \alpha \neq \beta\end{aligned}$$

obtem-se,

$$\int d\tau_1 \int d\tau_2 |\psi(1,2)|^2 = \frac{1}{2} \{1 - 0 - 0 + 1\} = 1$$

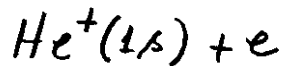
Como se queria demonstrar.

10.9. Átomo de Hélio.

No estado fundamental, o átomo de Hélio ($Z=2$), constitui-se de um sistema formado por um "caroço" atômico fortemente inerte.

Sabe-se que a partícula α é o átomo de Hélio duplamente ionizado.

A energia necessária para excitar ambos os elétrons do He, a partir do estado fundamental, excede o limiar de ionização de 24,6 eV atribuído ao sistema ionizado:



Assim, os estados de mais altas energias devem envolver somente configurações onde apenas um único elétron pode orbitar além da camada $n=1$. Os estados excitados do He são representados, por

$$1s n\ell \quad (10.53)$$

de modo que os valores de energia sejam dados por $E_{10} + E_{n\ell}$, no modelo do potencial central.

Como um dos elétrons no He nunca é excitado, o valor do número quântico ℓ , associado ao momento angular total $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$, refere-se somente ao elétron excitado, pois $\ell_1 = 0$.

Em termos do determinante de Slater, o estado fundamental $1s1s \equiv 1s^2$ do He, é

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} R_{10}(r_1) Y_{00}(\theta_1, \phi_1) \uparrow_1 & R_{10}(r_1) Y_{00}(\theta_1, \phi_1) \downarrow_1 \\ R_{10}(r_2) Y_{00}(\theta_2, \phi_2) \uparrow_2 & R_{10}(r_2) Y_{00}(\theta_2, \phi_2) \downarrow_2 \end{vmatrix} \begin{matrix} \leftarrow \text{part. 1} \\ \leftarrow \text{part. 2} \end{matrix}$$

ou,

$$\psi(1,2) = \left\{ [R_{10}(r_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1)] [R_{10}(r_2) Y_{00}(\theta_2, \varphi_2)] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2) \right\} \quad (10.54)$$

Nota-se que o primeiro termo dessa equação é simétrico nas trocas das coordenadas espaciais $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$, enquanto que o segundo é antisimétrico nas trocas das duas orientações do spin $1 \leftrightarrow 2$. O produto entre os termos deve gerar uma autofunção antisimétrica como se requer para elétrons.

Um resultado similar pode ser construído para estados excitados do átomo de Hélio. Nesses casos, a antisimetria eletrônica nas trocas $1 \leftrightarrow 2$, é alcançada construindo-se produtos de autofunções espacial e spin, simétricas e antisimétricas, isto é

$$\psi(1,2) = \begin{cases} \psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^A(1,2) \\ \text{ou,} \\ \psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^S(1,2) \end{cases} \quad (10.55)$$

Nesses termos, as autofunções espaciais, são

$$\psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \right] \quad (10.56)$$

$$\psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \right] \quad (10.57)$$

onde, as subscritas a e b denotam os três números quânticos espaciais (n, l, m_l) para um único elétron.

As autofunções simétricas e antisimétricas de spin são construídas, como

$$\chi^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2) \quad (10.58)$$

e,

$$\chi_1^S(1,2) = \uparrow_1 \uparrow_2 ; \chi_0^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2) ; \chi_{-1}^S(1,2) = \downarrow_1 \downarrow_2 \quad (10.59)$$

Tem-se, portanto, quatro possíveis construções para as autofunções de spin dos elétrons no átomo de Hélio. A única autofunção antisimétrica $\chi^A(1,2)$ refere-se a um estado de singlete ($s=0$), e as três autofunções simétricas $\chi_1^S(1,2)$, $\chi_0^S(1,2)$ e $\chi_{-1}^S(1,2)$, referem-se a estados de triplete ($s=1$). Nota-se que a função de onda de spin antisimétrica $\chi^A(1,2)$ aparece como um fator na eq. (10.54) para o estado fundamental. Isso também ocorre na eq. (10.55) uma vez que, nesse caso, $a=b$ e $\psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, de modo que, $\psi(1,2) = \psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^A(1,2)$.

O primeiro estado excitado do He é aquele em que um elétron identifica-se com $n=1$ e $l=0$ ($1s$) e o outro com $n=2$ e $l=0$ ($2s$). Nesse caso, os estados do He são representados por $1s2s$ que, de acordo com a eq. (10.55), possuem função de onda.

$$\psi(1,2) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [(R_{10}Y_{00})_1 (R_{20}Y_{00})_2 + (R_{20}Y_{00})_1 (R_{10}Y_{00})_2] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2) \right\} \quad (10.60)$$

Correspondente a um estado de singlete, e

$$\Psi(1,2) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(R_{10}Y_{00})_1 (R_{20}Y_{00})_2 - (R_{20}Y_{00})_1 (R_{10}Y_{00})_2 \right] \right\} \times \begin{cases} \uparrow_1 \uparrow_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2) \\ \downarrow_1 \downarrow_2 \end{cases} \quad (10.61)$$

correspondentes a estados de triplete. Os índices nos parênteses referem-se a elétrons 1 e 2.

Adotando-se a notação espectroscópica $n^{2s+1}L_j$, o estado fundamental $1s^1s$ ($n=1, l=0$) do He, e⁻ 1^1S_0 .

pois, como $p_1 = \pm 1/2$ e $p_2 = \mp 1/2$, trata-se de um estado de singlete ($s=0$) onde, da eq. (10.50), $j = |l-s| \dots |l+s| = 0$. Por outro lado, os estados excitados $1s^2s$ ($n=2, l=0$) do He, são 2^1S_0 .

para estados de singlete ($s=0$) onde, $j = |l-s| \dots |l+s| = 0$, e

2^3S_1
para estados de triplete ($s=1$) onde, $j = |l-s| \dots |l+s| = 1$.

O diagrama de níveis de energia e transições mais comuns do átomo de Hélio é mostrado na Fig. 10.21. Nota-se a existência de duas variedades distintas de transições, uma associada a estados de singlete ($s=0$), denominado de parahélio, e outra associada a estados de triplete ($s=1$), denominado de ortohélio.

Somente a notação parcial $n^{2s+1}L_j$ é utilizada para classificar os níveis de energia do He na Fig. 10.21. Os níveis de energia associados

ao para-hélio, referem-se a estados de singlete ($^1S, ^1P, ^1D, \dots$), enquanto que, os níveis de energia associados ao orto-hélio, referem-se a estados de triplete ($^3S, ^3P, ^3D, \dots$).

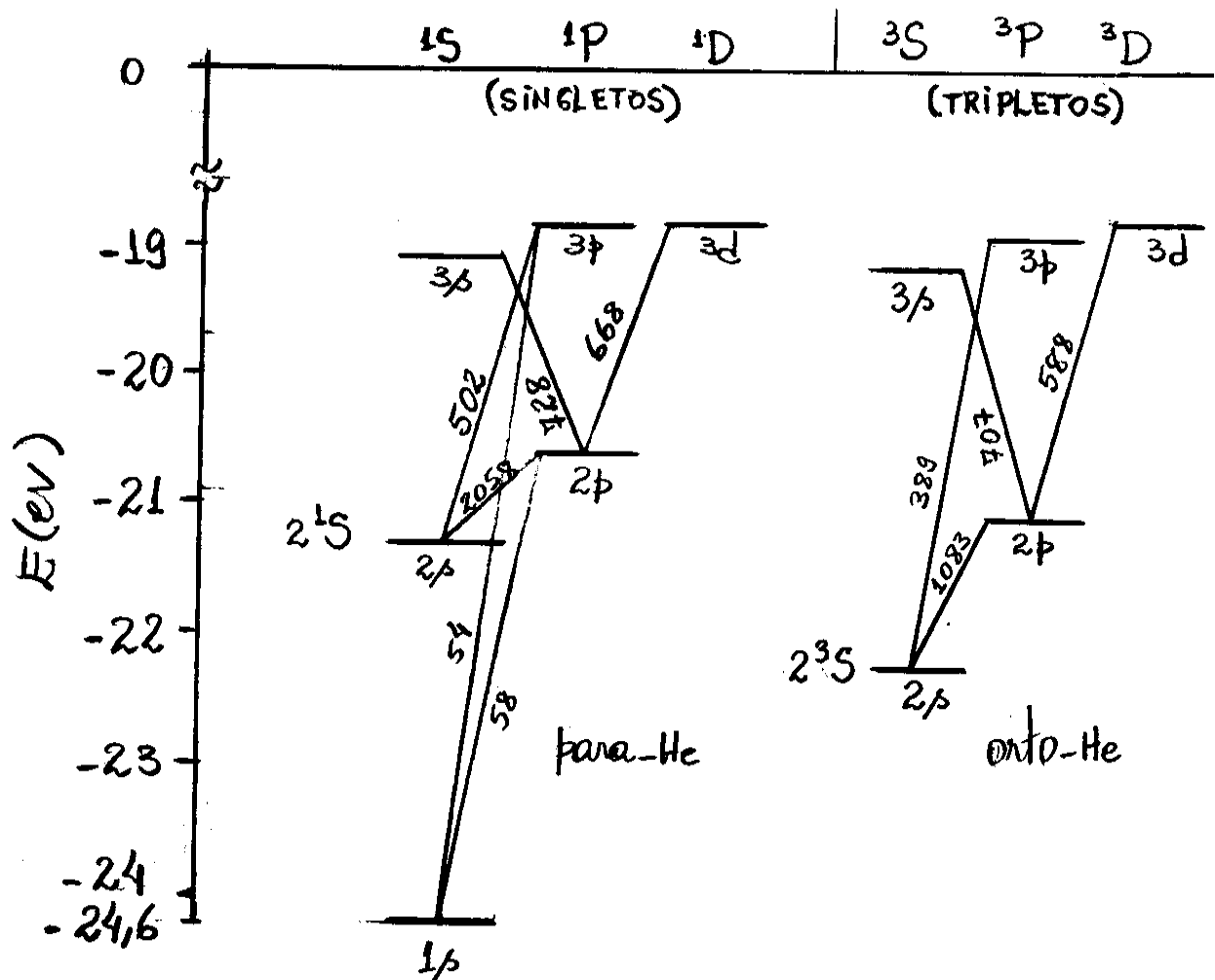


Fig. 10.16 - Níveis de energia e transições para o átomo de Hélio. Os valores das energias de cada transição são dados em eV.

Sabe-se agora que os níveis de singlete e triplete do átomo de Hélio são agrupados em duas diferentes variedades denominadas de parahélio e ortohélio. Na Fig. 10.21, é notável que os níveis de triplete estão sempre abaixo dos níveis de singlete numa dada configuração. Note, por exemplo, que na configuração $1s2s$, o nível de triplete 2^3S está abaixo do nível de singlete 2^1S . A separação entre níveis de singlete e triplete está associada, as interações entre os elétrons no átomo de He.

A interação repulsiva entre os elétrons no átomo de Hélio favorece o triplete sobre o singlete por uma consequência do princípio de Pauli. Os dois elétrons no estado de triplete podem ter, ambos, auto-funções espaciais de forma antisimétrica, como mostra-se evidente no primeiro termo, entre colchetes, da eq. (10.61). Essas auto-funções anulam-se quando $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$, tornando-se menos provável que essas partículas ocupem essas posições. Conseqüentemente, os dois elétrons tendem a permanecer em posições onde as interações repulsivas ficam reduzidas (longe uma da outra). Assim, a atração entre o núcleo e os elétrons é mais efetiva no estado de triplete do que no estado de singlete, o que mantém o primeiro em níveis mais baixos de energia.

Esse argumento mostra que a escolha do estado de spin (singlete, $s=0$ e triplete, $s=1$), influencia na distribuição espacial das partículas e simula uma espécie de interação. Esse efeito é denominado de força de troca que mantém juntas as partículas no estado de singlete e separadas aquelas no estado de triplete.

10.10- Interação Eletrostática Residual entre elétrons.

O modelo do campo central de Hartree-Fock, é um método aproximado utilizado para a modelagem estrutural de átomos complexos. Nesse método, parte das interações Coulombianas não centrais entre elétrons e acoplamentos spin-órbita de cada elétron são, simplesmente, negligenciadas. A intenção agora é tratar essas correções secundárias em termos das leis de conservação dos momentos angulares, orbital e de spin.

Considere-se novamente a eq. (10.5), que descreve a energia potencial Coulombiana para um sistema atômico com Z elétrons, consistindo de contribuições central e não central, escrita agora como segue:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j=1}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^Z V_c(r_i) + V_{ee} \quad (10.62)$$

onde,

$$\sum_{i=1}^Z V_c(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \quad (10.63)$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \quad (10.64)$$

Da eq. (10.63), o potencial sobre o i -ésimo elétron,

$$V_c(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} + \frac{1}{Z} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \quad (10.65)$$

Nessa construção forma-se e subtrai-se uma quantidade, definida por uma média de interações Coulombianas entre elétrons. A Fig. 10.17 ilustra o comportamento da eq. (10.65) no sistema atômico.

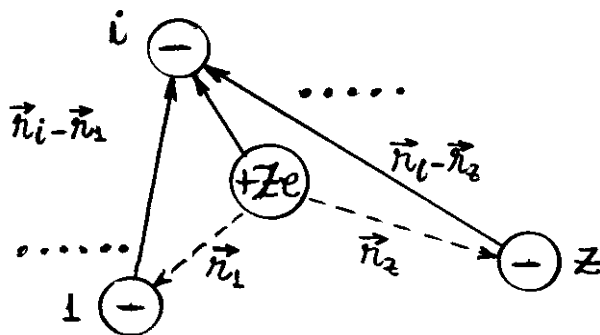


Fig. 10.17 - Representação das coordenadas de todas as partículas sobre o i -ésimo elétron do átomo.

Com esse procedimento, obtém-se um potencial $V_c(r_i)$, esfericamente simétrico sobre o i -ésimo elétron, que pode ser usado como um potencial no modelo auto-consistente de Hartree-Fock.

A eq.(10.64) define uma interação eletrostática residual V_{ee} , que é um pequeno termo de correção para o potencial no modelo de campo central. Um tratamento analítico mais completo de átomos complexos utiliza o termo residual V_{ee} como um efeito pequeno de perturbação.

Os acoplamentos spin-órbita dos elétrons, paralelamente a interação eletrostática residual, é outra perturbação secundária do campo central. Emprega-se a função de campo central $\xi_c(r)$ na eq.(10.28) para expressar o acoplamento spin-órbita total, como

$$V_{SL} = \sum_i \xi_c(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (10.66)$$

Sabe-se que, a interação spin-órbita é fraca para pequenos valores de Z e forte para grandes valores de Z . Assim, para um átomo de pequeno número atômico Z , a interação V_{ee} é dominante sobre a interação V_{SL} e, caso contrário, V_{SL} é dominante sobre V_{ee} . Para o primeiro caso, pode-se ignorar a interação spin-órbita V_{SL} , e o esquema de acoplamento é conhecido como acoplamento Russell-Saunders, em homenagem aos astrônomos H. N. Russell e F. A. Saunders, pioneiros na interpretação de espectros de átomos complexos.

No acoplamento Russel-Saunders de momentos angulares, a energia potencial, dada na eq. (10.62), pode ser usada para encontrar os estados do átomo em primeira e segunda aproximação.

Nesse esquema de acoplamento, os momentos angulares totais de spin $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ e orbital $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$, são desacoplados e portanto são conservados. Assim, os estados do átomo podem ser especificados em termos de números quânticos (l, m_l, m_s) , tal que

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar ; L_z = m_l \hbar$$

e,

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar ; S_z = m_s \hbar$$

onde

$$m_l = \sum_i m_{li} \quad \text{e} \quad m_s = \sum_i m_{si}$$

pois $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ e $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$. Como o procedimento se baseia na construção de \vec{L} e \vec{S} , o método também é conhecido como acoplamento LS.

Nos estados construídos a partir dos números quânticos l e s , os elétrons ficam submetidos a uma interação adicional V_{ee} , assumindo diferentes valores de energia para diferentes orientações de \vec{L} e \vec{S} .

Como as energias dependem de l e s , mas não de m_l e m_s , com $m_l = -l, \dots, +l$ e $m_s = -s, \dots, +s$, então existem

$$(2l+1)(2s+1)$$

estados degenerados (l, s, m_l, m_s) para cada nível l, s .

Esses estados poderiam também ser nivelados em termos dos números quânticos j e m_j , associados ao momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, na forma (l, s, j, m_j) . Nesse caso, os valores de j são obtidos em termos de l e s , por

$$j = |l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s$$

O conjunto de estados associados a níveis de energia com valores definidos de l e s , são denotados espectroscopicamente, por

$${}^{2s+1}L \quad (10.68)$$

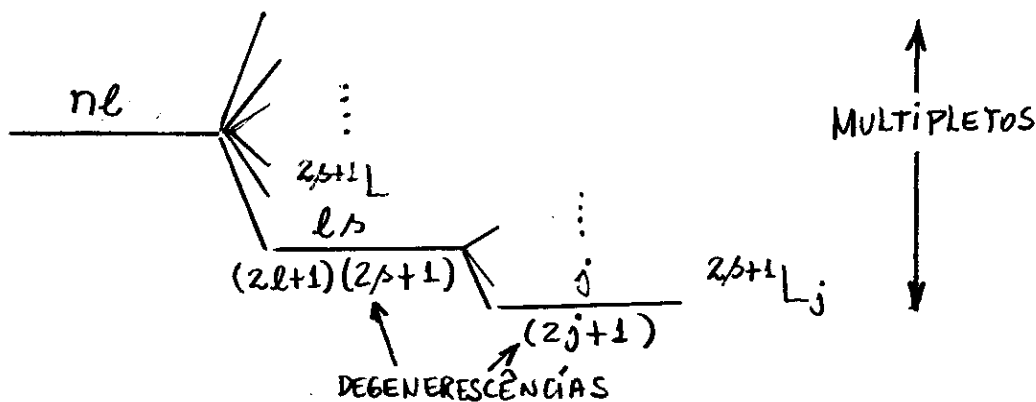
que é denominado aqui de termas.

Finalmente, o acoplamento spin-órbita, dado na eq.(10.66), desdobra os níveis de energia de um dado termo LS em m_j diferentes Componentes de estrutura fina para cada valor de j .

Cada nível relacionado a j deve ter uma energia que independe de m_j , contendo portanto $(2j+1)$ estados degenerados, designados espectroscopicamente, por

$${}^{2s+1}L_j \quad (10.69)$$

A Fig.10.18 resume o tratamento do sistema atômico com o acoplamento LS para as duas correções V_{ee} e V_{sl} do campo central, onde V_{sl} é adotado como uma terceira aproximação.



$$\sum_i V_c(r_i) + V_{ee} + V_{sl}$$

CONFIGURAÇÃO TERMOS ESTRUTURA FINA

Fig.10.18 - Níveis de energia ${}^{2s+1}L_j$ para um átomo complexo em um esquema de acoplamento LS.

A coleção de todos os estados associados aos níveis de energia $2s+1L_j$ de uma única configuração eletrônica, constituem-se os estados de múltiplo.

Seja considerar agora o caso em que V_{SL} seja dominante sobre V_{ee} . Trata-se, nesse caso, de átomos com múltiplas s e múltiplas p orbitais elevadas, e o esquema apropriado é conhecido como acoplamento jj . Esses estados podem ser determinados em primeira e segunda aproximações por meio das interações de campo central e spin-órbita, isto é

$$V = \sum_i V_c(r_i) + V_{SL} \quad (10.70)$$

Agora, por causa do termo de interação V_{SL} , os momentos angulares \vec{S}_i e \vec{L}_i , bem como \vec{L} e \vec{S} , estão acoplados e, portanto, não são conservados. No entanto, os momentos angulares totais, $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$, de cada elétron são conservados, tal que

$$J_i = \sqrt{j_i(j_i+1)} \hbar \quad \text{e} \quad J_{iz} = m_{j_i} \hbar \quad (10.71)$$

introduz j_i e m_{j_i} como bons números quânticos e permite representar os estados atômicos, como

$$(j_1 m_{j_1} j_2 m_{j_2} \dots) \quad (10.72)$$

na ausência da interação residual V_{ee} .

O momento angular total do átomo,

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i \quad (10.73)$$

é conservado incluindo-se ou não a interação vee. Consequentemente, é possível utilizar números quânticos j e m_j , juntamente com os números quânticos individuais j_i de cada elétron, isto é

$$(j_1 j_2 \dots j_m j) \quad (10.74)$$

Com essa especificação de estado é permitido também a utilização de vee como uma terceira aproximação.

A Fig. 10.19 mostra, num esquema matricial, os procedimentos de acoplamentos LS e jj.

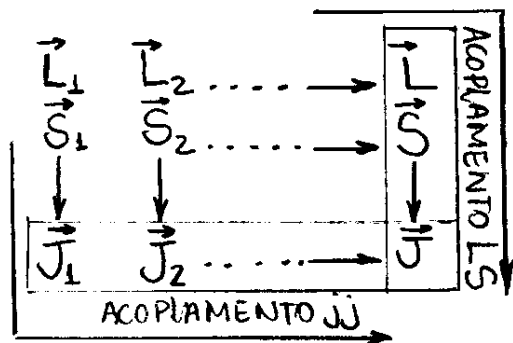


Fig. 10.19 - Comparação entre esquemas de acoplamentos LS e jj.

Os momentos angulares orbital e de spin são combinados horizontalmente e então verticalmente no acoplamento LS e, verticalmente e então horizontalmente no acoplamento jj.

Exemplo 10.1

Utilizar o acoplamento LS para um átomo com dois elétrons opticamente ativos, numa configuração em que um dos elétrons ocupa o orbital p, no qual $(l_1=1, s_1=1/2)$, e o outro ocupa o orbital d, no qual $(l_2=2, s_2=1/2)$, para encontrar todos os estados possíveis.

Para os dois elétrons:

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2$$

4,

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s - 1, l + s \quad (10.75)$$

Como $l_1=1$ e $l_2=2$, então $l=1, 2, 3$. Como os estados de spin total envolve $s=0$ e $s=1$, pois $s_1=s_2=1/2$, então os termos da configuração são classificados como estados de singletos ($2s+1=1$ p/s=0), dados por $^1P, ^1D$ e 1F e tripletos ($2s+1=3$ p/s=1), dados por $^3P, ^3D$ e 3F .

As degenerescências para cada nível de energia, relacionado a interação residual V_{ee} , podem ser obtidas por $(2l+1)(2s+1)$. Por exemplo, para o nível 3D , tem-se

$$(2 \times 2 + 1)(2 \times 1 + 1) = 15 \text{ degenerescências.}$$

Cada um desses estados tem componentes de estrutura fina com valores de j obtidos da eq. (10.75). Para $s=0$, tem-se $j=l$ e, os seguintes componentes de singlete

$${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3$$

Para $s=1$, tem-se

$$\begin{array}{ll} j = 0, 1, 2 & \text{p/ } l=1 \\ j = 1, 2, 3 & \text{p/ } l=2 \\ j = 2, 3, 4 & \text{p/ } l=3 \end{array}$$

e, os seguintes componentes de triplete:

$${}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}, {}^3F_{2,3,4}$$

Assim, todo o multipletto consiste 12 diferentes níveis de energia, 3 singletos e 9 tripletos. As degenerescências para cada nível, relacionado a interação spin-órbita V_{sl} , podem ser obtidas por $(2j+1)$. Por exemplo, para o nível 3P_2 , tem-se

$$(2j+1) = (2 \times 2 + 1) = 5 \text{ degenerescências.}$$

Lista de Exercícios

1- Por que é difícil distinguir os dois elétrons de um átomo de Hélio mas não os dois elétrons pertencentes a átomos de hidrogênio separados? E numa molécula diatômica de hidrogênio? O que você acha o que acontece?

2- A degenerescência de troca aumenta o número de estados degenerados num átomo contendo dois elétrons? Justifique.

3- Cite alguns argumentos que justifique a maior dificuldade de resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de partículas que interagem do que para um sistema de partículas que se movem independentemente.

4- Descreva as etapas de um ciclo do tratamento auto consistente de Hartree – Fock de um átomo multieletrônico. Por que a estimativa do potencial resultante $V(r)$ obtida no fim do ciclo é mais precisa do que a utilizada no início?

5- Por que a dependência angular das autofunções de um átomo multieletrônico é a mesma de um átomo monoelétrônico? Por que a dependência radial é diferente, exceto próximo à origem?

6- Qual a propriedade dos raios X que os torna tão útil para ver estruturas internas, normalmente invisíveis?

7- Mostre que a expressão $\sum_{i < j=1}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ consiste de $\frac{1}{2}Z(Z-1)$ termos, e que ela pode ser reescrita, como

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

8- O estado fundamental do átomo de Hélio tem uma energia de $24,6eV$ abaixo do nível do sistema ionizado $He^+ + e$. Calcule a energia necessária para criar o sistema duplamente ionizado $He^{++} + 2e$. (Sugestão: Note que o sistema $He^+ + e$ é um átomo monoelétrônico de número atômico $Z = 2$).

9- Escreva as configurações para os estados fundamentais do ^{28}Ni , ^{29}Cu , ^{30}Zn , ^{31}Ga .

10- Suponha que, em primeira aproximação, a autofunção do Hélio $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ satisfaz a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z-5/16}{r_1} + \frac{Z-5/16}{r_2} \right) \psi = E\psi$$

com $Z = 2$. Qual deve ser a autofunção do estado fundamental e a energia nesse caso? (Sugestão: Note que a equação de Schrödinger pode ser separada em duas equações aplicadas a cada um dos elétrons. Cada uma dessas equações tem solução radial $R_{nl}(r)$ e angular $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ similares ao de um átomo monoelétrônico).

11- Considere um átomo alcalino no estado fundamental, e assumo que o único elétron fora do “caroço” é submetido a um número atômico efetivo $Z_{ef} > 1$. Use valores tabelados da energia de ionização para estimar o valor de Z_{ef} para o Lítio, Sódio e Potássio.

12- As transições MN de raios X nas séries M de algum elemento, corresponde às transições de buraco $M \rightarrow N$ nas quais, buracos da camada M são ocupados por elétrons da camada N . Construa um diagrama de níveis de energia mostrando todas as subcamadas M e N , identificando todas as transições de buracos permitidas.

13- Verifique que o fator de normalização $1/\sqrt{2!}$ está correto para a autofunção anti-simétrica de duas partículas idênticas dada, por

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) \\ \psi_\beta(2) & \psi_\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

14- Troque os índices de partícula nas duas funções densidade de probabilidade, obtidas a partir das autofunções simétrica e anti-simétrica para duas partículas idênticas, e mostre que nenhuma delas é afetada pela troca.

15- Seja a autofunção, para o átomo de três elétrons, escrita por meio do determinante de Slater

$$\psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \psi_\gamma(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \psi_\gamma(2) \\ \psi_\alpha(3) & \psi_\beta(3) & \psi_\gamma(3) \end{vmatrix}$$

(a) Mostre que essa construção satisfaz a condição de troca anti-simétrica. (b) Mostre que $\psi(1,2,3)$ satisfaz o princípio de exclusão e é normalizado.

16- Escreva as autofunções singlete e triplete do átomo de Hélio na configuração $1s2s$ em termos do determinante de Slater.

17- Considere uma eventual interação spin-spin para dois elétrons dada, por

$$V_{ss} = \zeta \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

onde, ζ é uma constante. Calcule a energia de interação $\langle V_{ss} \rangle$ para os estados de singlete ($s=0$) e triplete ($s=1$) para os dois elétrons. (Sugestão: Use a relação $S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ e as regras de quantização em seus cálculos).

18- Os níveis 2F do sódio consiste de um par de estados cujo espaçamento de energia são difíceis de serem resolvidos. Atribui-se a isso a estrutura fina associada a interação spin-órbita do elétron de valência. Use o modelo hidrogênico para o elétron de valência afim de estimar o desdobramento de energia associado ao dublete ${}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$.

19- Seja um átomo contendo um elétron p e um elétron d fora de uma camada totalmente ocupada. Use o acoplamento jj para determinar os valores possíveis do número quântico j associados ao momento angular total \vec{J} . Mostre que a ocorrência de valores j é a mesma que no acoplamento LS .

CAPÍTULO 11 – MOLÉCULAS

ÍNDICE

- 11-1- Introdução
- 11.2- Ligação por Tunelamento e a Molécula de H_2^+
- 11.3- Ligação Covalente e a Molécula de H_2
- 11.4- Ligação Iônica e a Molécula de LiF
- 11.5- Interação de van der Waals e Potencial de Lennard - Jones
- 11.6- Moléculas Poliatômicas H_2O , CH_4
- 11.7- Energias Rotacional e Vibracional das Moléculas
 - 11.7.1- Energia Rotacional das Moléculas
 - 11.7.2- Energia Vibracional das Moléculas
- 11.8- Espectros Moleculares

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 11

MOLECULAS

11.1 - Introdução.

Nos capítulos anteriores estudou-se as propriedades dos átomos, que são, estruturas compostas por um único núcleo rodeado por uma nuvem eletrônica. Entretanto, como bem se sabe, quando se trata da matéria, raramente se depara com átomos isolados. As moléculas, que são, agregados de dois ou mais átomos, são mais frequentemente observadas.

A química é uma ciência que, basicamente, se dedica ao estudo de moléculas. As diversas forças que juntam as moléculas incluem interações, iônicas, covalentes e de van der Waals, como manifestações de ligações químicas. Todas essas forças tem tipicamente natureza eletromagnética mas também envolve, como se verá, alguns refinados efeitos quânticos.

A forma mais simples de manifestação molecular é do íon hidrogênio diatômico H_2^+ , que consiste de dois prótons e um único elétron. Na sequência de complexidade teria-se a molécula de hidrogênio H_2 , contendo um elétron a mais do que o H_2^+ .

Os átomos da molécula de H_2 são unidos por uma ligação covalente na qual os dois núcleos compartilham os dois elétrons igualmente.

No caso de uma molécula de Cloreto de sódio $NaCl$, por exemplo, a estrutura é mantida por uma ligação iônica na qual um dos átomos retira para si um elétron do outro.

Átomos com camadas fechadas, como os da última coluna da tabela periódica, atraem-se por uma força fraca conhecida como van der Waals, para formar as moléculas de gases nobres.

Assim como no caso dos átomos, a espectroscopia é o processo experimental apropriado para compreender a estrutura das moléculas. O espectro molecular apresenta uma complexidade adicional, em relação ao espectro atômico, por envolver trocas de energia associados a movimentos relativos entre os átomos da molécula. Esses movimentos relativos são classificados como rotacional e vibracional.

11.2 - Ligação por Tunelamento e a molécula de H_2^+

Uma molécula é uma estrutura formada por dois ou mais núcleos cujos elétrons associados são submetidos a energias discretas e contribuem para o processo de ligação molecular. Resolver o problema do ponto de vista do átomo complexo já é difícil, aqui tem-se uma dificuldade maior,

uma vez que, os elétrons podem estar associados com qualquer um das várias núcleos. Por motivos de simplicidade inicia-se o tratamento com o íon hidrogênio diatômico H_2^+ .

Como os elétrons são muito menos massivos do que os prótons, essas partículas rearranjam-se muito mais rapidamente do que as núcleos. Esse fato, justifica um dos métodos mais utilizados para o tratamento de moléculas, introduzido por Born e J.R. Oppenheimer e conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação, as energias e funções de onda dos elétrons são encontradas como funções das posições fixas dos núcleos. A energia eletrônica total é então usada, juntamente com as forças internucleares, para formar uma energia potencial efetiva para o movimento nuclear.

A Fig. 11.1 mostra os dois prótons na molécula de H_2^+ , ambas no eixo z , um em $-R/2$ e o outro em $R/2$, tal que a distância entre eles é R . Nessa representação, o elétron tem uma posição \vec{r} .

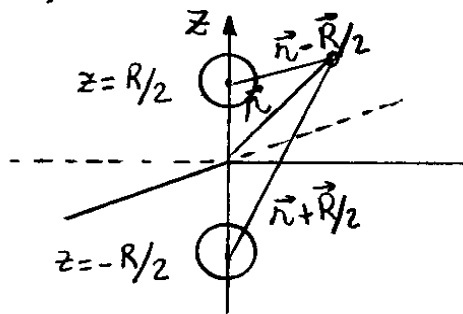


Fig. 11.1 - Representação esquemática da molécula H_2^+ .

A equação de Schrödinger para autofunções $\psi_e(\vec{r})$, associadas a um único elétron, e^-

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{ke^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} - \frac{ke^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} + \frac{ke^2}{R} \right\} \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}) \quad (11.1)$$

onde m_e é a massa do elétron, $k = 1/4\pi\epsilon_0$, e E_e é o autovalor de energia do elétron. Entre colchetes, o segundo e terceiro termos representam potenciais Coulombianos atrativos entre o elétron e os prótons, enquanto que, o quarto termo representa o potencial repulsivo entre os prótons. A Fig. 11.2 mostra o perfil do potencial total ao longo da coordenada $z \equiv r$.

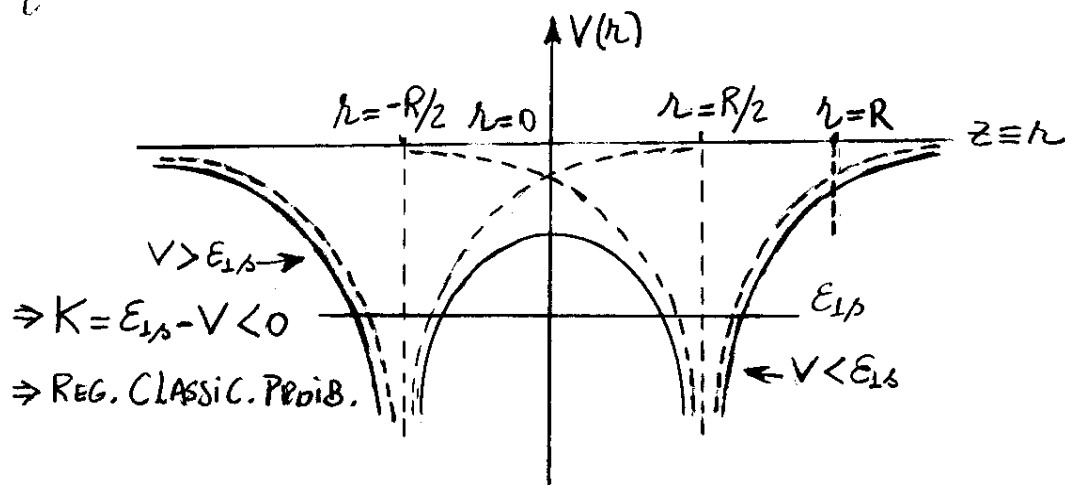


Fig. 11.2 - Perfil do potencial total ao longo do eixo $z \equiv r$ para a molécula de H_2^+ .

O potencial diverge em $r = \pm R/2$ como se deve esperar quando o elétron estiver muito próximo de um dos núcleos. Próximo de $r = 0$, a função é rebaixada em relação ao que seria caso se tivesse somente a curva do potencial de um único átomo.

Olhando para as curvas tracejadas, nota-se que a função energia potencial é composta por dois poços de potenciais.

Considere-se que somente um dos poços de potenciais está presente, de modo que, as soluções sejam procuradas nos pontos das vizinhanças de $r = \pm R/2$. Nesse caso, o problema torna-se familiar e as funções de onda para o estado fundamental $\psi_{1s}(r - R/2)$ e $\psi_{1s}(r + R/2)$, são as mesmas do átomo de hidrogênio. Como ambos os poços de potenciais são idênticos, os níveis de energia são os mesmos e dados por E_{1s} .

Considere-se agora o problema combinado com o potencial representado pelas linhas contínuas da Fig. 11.2. Quando o elêtron estiver nas vizinhanças de $r = \pm R/2$, espera-se que as funções de onda do estado fundamental sejam, aproximadamente, $\psi_{1s}(r \pm R/2)$. Espera-se também que a probabilidade $P(r)$ do elêtron estar em torno de $r = -R/2$ seja igual a de estar em torno de $r = R/2$. Mais precisamente, espera-se uma invariância de paridade $P(-r) = P(r)$, ou, em termos de autofunções, tem-se

$$\psi(-\vec{r}) = \pm \psi(\vec{r}) \quad (11.2)$$

Funções de onda de moléculas que tem paridade positiva, são denominadas de "gerade",

e as que tem paridade negativa, são denomi-
nadas de "ungerade". Essas palavras vem
do alemão, e significam par e ímpar,
respectivamente.

Analisando-se a Fig. 11.2, observa-se que as vizin-
hanças em torno de $\vec{r} = \pm \vec{R}/2$ são clássicamente permiti-
das para o elétron. Isso significa que é nessas
regiões que o elétron tem maior probabilidade
de ser encontrado.

As autofunções que satisfazem as condições acima,
são

$$\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a + \phi_b) \quad (11.3)$$

$$\psi_-(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) - \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a - \phi_b) \quad (11.4)$$

onde adotou-se:

$$\phi_a = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) \quad \text{e} \quad \phi_b = \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \quad (11.5)$$

Nota-se que, para $\vec{r} \approx \vec{R}/2$ ou, $\phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \approx \phi_{1s}(\vec{R})$
 ≈ 0 , uma vez que, o ponto $\vec{r} = \vec{R}$ ocupa uma
região classicamente proibida onde o elétron tem
poucas chances de ser encontrado. Então,

$$\psi_{\pm}(\vec{r} \approx \vec{R}/2) \approx (1/\sqrt{2}) \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2)$$

como se deseja.

Mais uma vez, o fator $1/\sqrt{2}$ aparece por questões de normalização.

Para se verificar a propriedade de paridade da eq. (11.2), procede-se como segue:

$$\psi_+(-\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(-\vec{r}-\vec{R}/2) + \phi_{1s}(-\vec{r}+\vec{R}/2) \right]$$

Como, para o átomo de hidrogênio no estado fundamental, $\phi_{1s}(-\vec{r}) = \phi_{1s}(\vec{r})$, uma vez que

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = (1/\sqrt{\pi a^3}) e^{-r/a}$$

independe do sentido do vetor \vec{r} , então

$$\psi_+(-\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}-\vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r}+\vec{R}/2) \right] = \psi_+(\vec{r})$$

similarmente mostra-se, que

$$\psi_-(-\vec{r}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}-\vec{R}/2) - \phi_{1s}(\vec{r}+\vec{R}/2) \right] = -\psi_-(\vec{r})$$

A Fig. 11.3 mostra o comportamento de $\psi_{\pm}(\vec{r})$, de acordo com as eqs. (11.3) e (11.4)

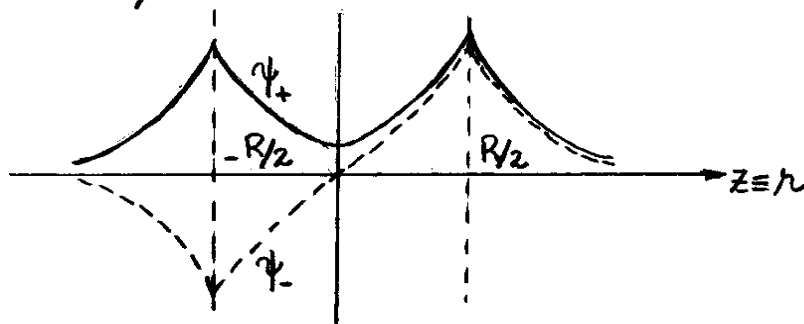


Fig. 11.3 - Comportamento da função $\psi_{\pm}(\vec{r})$ para o H_2^+ com potencial variando ao longo do eixo-z.

De acordo com as eqs. (11.3) e (11.4), as funções de densidade de probabilidade, associadas às autofunções ψ_{\pm} são dadas, por

$$|\psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} [|\phi_a|^2 + |\phi_b|^2 \pm 2\phi_a\phi_b] \quad (11.6)$$

O último termo refere-se a uma região de interferência quântica. Este termo faz com que

$$|\psi_+|^2 > |\psi_-|^2$$

isto é, o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado em regiões definidas por ψ_+ do que em regiões definidas por ψ_- .

Assim, $|\psi_+|^2$ define uma região de carga negativa em torno de $r=0$, onde $\phi_a\phi_b$ é máximo, atraindo os núcleos para esse ponto.

Classicamente, o elétron fica confinado nos poços de potenciais centrados em $r = \pm R/2$ da Fig. 11.2. Mas graças ao efeito quântico de penetração de barreira, ou tunelamento, o elétron atinge as regiões classicamente proibidas em torno de $r=0$.

Este é o efeito responsável pela ligação molecular do H_2^+ . Como $|\psi_+|^2$ define uma região com alta densidade de elétrons, a função de onda ψ_+ é denominada de orbital ligante.

Por outro lado, $|\psi_-|^2$ exibe uma região de baixa densidade de elétrons, podendo ser até mesmo nula a meia distância entre os prótons como mostra a Fig. 11.3. Por causa disso, ψ_- é denominada de orbital anti-ligante.

É importante mencionar que as funções de onda ψ_{\pm} nas eqs. (11.3) e (11.4), tende a tornar-se inexata para pequenos valores de R . Nessas condições, as funções de onda resultam na própria função de onda do hidrogênio no estado 1s, deixando de ser apropriada para o H_2^+ nesse mesmo estado. De fato, no limite em que $R=0$, ψ_+ deve se transformar no estado fundamental do ião He^+ e não no estado fundamental de dois átomos de hidrogênio como proposto inicialmente.

As energias associadas aos estados mais baixos $\psi_{\pm}(\vec{r})$ da molécula de H_2^+ , são calculados por meio dos valores esperados:

$$\langle E \rangle \equiv E_{\pm} = \int \psi_{\pm}^* E \psi_{\pm} d\vec{r} = \int \psi_{\pm}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\pm} d\vec{r} \quad (11.7)$$

onde, o termo entre colchetes tem sua origem na eq. (11.1). Pode-se adotar as seguintes nomenclaturas:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 \quad ; \quad V(\vec{r}) = V_a + V_b + V_R \quad (11.8)$$

onde,

$$V_a = -\frac{ke^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \quad ; \quad V_b = -\frac{ke^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \quad ; \quad V_R = \frac{kr^2}{R} \quad (11.9)$$

Nota-se também que as autofunções ψ_{\pm} são reais, uma vez que, ϕ_a e ϕ_b para o átomo de hidrogênio no estado fundamental, são reais. Com essas considerações a eq. (11.7), torna-se

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) [(T + V_a) + (V_b + V_R)] (\phi_a \pm \phi_b) d\vec{r} \quad \leftarrow$$

$$= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) [(T + V_a)\phi_a + (V_b + V_R)\phi_a \pm (T + V_a)\phi_b \pm (V_b + V_R)\phi_b] d\vec{r}$$

ou,

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a + (V_b+V_R) \phi_a \right. \\
&\quad \left. \pm T \phi_b \pm V_a \phi_b \pm V_b \phi_b \pm V_R \phi_b \right] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a + (V_b+V_R) \phi_a \right. \\
&\quad \left. \pm (T+V_b) \phi_b \pm (V_a+V_R) \phi_b \right] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a \pm (T+V_b) \phi_b \right] d\vec{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(V_b+V_R) \phi_a \pm (V_a+V_R) \phi_b \right] d\vec{r}
\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a \pm (T+V_b) \phi_b \right] d\vec{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \phi_a^2 (V_b+V_R) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \phi_b^2 (V_a+V_R) d\vec{r} \\
&\quad \pm \frac{1}{2} \int \phi_a (V_a+V_R) \phi_b d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_b (V_b+V_R) \phi_a d\vec{r} \quad (11.10) \quad \leftarrow
\end{aligned}$$

Do fato de que ϕ_a e ϕ_b são autofunções do hidrogênio, tem-se

$$(T+V_a)\phi_a = E_{1s}\phi_a \quad \text{e} \quad (T+V_b)\phi_b = E_{2s}\phi_b \quad (11.11)$$

Além disso,

$$G \equiv \int \phi_a^2 (V_b+V_R) d\vec{r} = \int \phi_b^2 (V_a+V_R) d\vec{r} \quad (11.12)$$

são valores médios das interações Coulombianas núcleo-núcleo e elétron-núcleo b no Ramo a, e núcleo-núcleo e elétron-núcleo a no Ramo b. Por outro lado,

$$S = \int \phi_a (V_a + V_R) \phi_b d\vec{r} = \int \phi_b (V_b + V_R) \phi_a d\vec{r} \quad (11.13)$$

representa um termo de interferência quântica de energia, responsável também pela ligação molecular.

Deve-se notar que o termo envolve o produto $\phi_a \phi_b$. Como a função ϕ_a , localizada nas vizinhanças de $R/2$, cai rapidamente com o aumento de \vec{r} e, similarmen-
te para ϕ_b , então o produto $\phi_a \phi_b$ é apreciável
somente nas vizinhanças de $R=0$, exatamente onde ocorre a interferência.

Substituindo-se as eqs. (11.10), (11.11) e (11.12) na eq. (11.9), obtém-se

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) [\epsilon_{1s} \phi_a \pm \epsilon_{2s} \phi_b] d\vec{r} + \frac{1}{2}G + \frac{1}{2}G \pm \frac{1}{2}S \pm \frac{1}{2}S \leftarrow \\ &= \frac{1}{2} \int \phi_a \epsilon_{1s} \phi_a d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \phi_b \epsilon_{2s} \phi_b d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_b \epsilon_{1s} \phi_a d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_a \epsilon_{2s} \phi_b d\vec{r} \\ &\quad + G \pm S \end{aligned}$$

ou, usando a condição de normalização $\int \phi_a^2 d\vec{r} = 1$ e ortogonalidade de $\int \phi_a \phi_b d\vec{r} = 0$, obtém-se

$$E_{\pm} = E_{1s} + G \pm S \quad (11.14) \leftarrow$$

Como o produto $\phi_a \phi_b$ é pequeno se comparado a ϕ_a^2 ou ϕ_b^2 , então

$$S \ll G \text{ e } E_{1s}$$

A Fig. 11.4(a) mostra o comportamento de E_{\pm} , dado na eq. (11.14), como função da distância internuclear R , de acordo com as eqs. (11.11) e (11.12). A Fig. 11.4(b) mostra o comportamento do potencial internuclear efetivo, dado da eq. (11.14), por

$$V_{\pm} = E_{\pm} - E_{1s} = G \pm S \quad (11.15)$$

Como função também da mesma variável R .

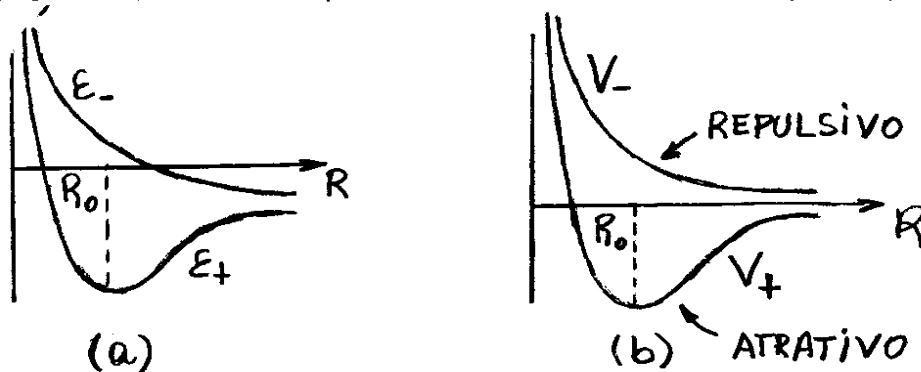


Fig. 11.4 - Comportamento das energias na molécula H_2^+ .

Para valores grandes de R , a Fig. 11.4 mostra que $V_{\pm}(R)$ tem comportamento de funções exponenciais decrescentes. Pode-se verificar este fato, resolvendo-se cuidadosamente as eqs. (11.11) e (11.12) para $\phi_a = \phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\alpha R}$, e analisando-se o que ocorre nas condições em que R é grande.

No limite $R \rightarrow \infty$, a superposição de ϕ_a e ϕ_b , e consequentemente S , torna-se exponencialmente pequena. Pode-se notar que G torna-se, também, exponencialmente pequeno nessa mesma condição. Conclui-se então que

$$E_{\pm} \rightarrow E_{1s} \text{ para } R \rightarrow \infty$$

Assim, quando a molécula absorver uma energia $E_{\pm} = E_{1s}$, ela torna-se dissociada.

Nota-se na Fig. 11.4 que V_- é sempre repulsivo, uma vez que nunca é negativo. Entretanto, V_+ é atractivo, isto é, negativo, até que R fique pequeno o suficiente para que a repulsão entre os prótons seja dominante. Nota-se também a existência de um ponto de mínimo para V_+ em $R = R_0$, definindo aí uma separação de equilíbrio para os dois prótons na molécula.

De acordo com as eqs. (11.3), (11.4) e definição (11.6), as funções densidade de probabilidade, associadas as autofunções Ψ_{\pm} , são

$$|\Psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} [|\phi_a|^2 + |\phi_b|^2 \pm 2\phi_a\phi_b] \quad (11.16)$$

onde o último termo refere-se a região de interferência. Este termo faz com que $|\Psi_+|^2 > |\Psi_-|^2$, isto é, é mais provável encontrar o elétron em regiões definidas por Ψ_+ do que em regiões definidas por Ψ_- . Assim, $|\Psi_+|^2$ define uma região de carga negativa, em torno de $r=0$, para onde os prótons são atraídos.

Este é o efeito responsável pela ligação molecular do H_2^+ e, por causa disso, ψ_+ é denominado de orbital molecular ligante. Por outro lado, $|\psi_-|^2$ define uma região de baixa concentração de elétrons sendo, de acordo com a Fig. 11.3, até mesmo menor a meia distância entre os dois prótons. Por causa disso, ψ_- é denominado de orbital molecular antiligante.

É importante mencionar que a função ψ_+ na eq. (11.3) tende a tornar-se inexata para pequenos valores de R . Nessas condições, as funções de onda para um poço atômico individual tornam-se distorcidas no estado $1s$. De fato, no limite em que $R=0$, ψ_+ deve se transformar no estado fundamental do íon H_2^+ e não no estado fundamental de dois átomos de hidrogênio como proposto inicialmente.

Propõe-se examinar agora os momentos angulares associados aos orbitais moleculares do H_2^+ . Para isso, é conveniente deslocar o sistema de coordenadas da molécula para que a origem coincida com a posição de um dos prótons como mostra a Fig. 11.5.

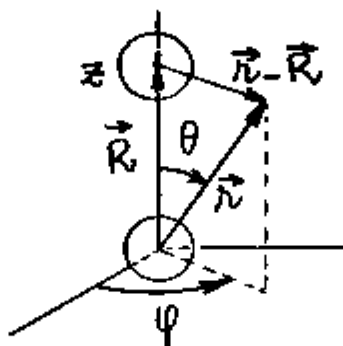


Fig. 11.5 - Sistema de coordenadas para a molécula H_2^+ com a origem colocada na posição de um dos prótons.

Se o sistema fosse esfericamente simétrico, como é o caso de um sistema unimolecular, o vetor \vec{r} seria sempre perpendicular ao vetor momento \vec{p} , e portanto, para cada valor fixo de \vec{r} , o módulo do momento angular é sempre conservado, uma vez que $|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| \equiv \text{constante no tempo}$. Nesse caso seria apropriado definir uma equação de autovalor $L\psi(\vec{r}) = \sqrt{l(l+1)}\hbar\psi(\vec{r})$.

A Fig. 11.5 mostra, no entanto, que o sistema molecular H_2^+ não é esfericamente simétrico e não convém definir a referida equação de autovalor. Entretanto, este possui uma simetria cilíndrica e, nesse caso, pode-se definir um valor fixo da componente L_z do momento angular para cada valor fixo do módulo de \vec{r} . Assim, é possível definir ainda, como se faz frequentemente em física molecular, uma equação de autovalor para L_z para um único elétron, como

$$L_z \psi(r) = \lambda \hbar \psi(r) \quad (11.17)$$

onde, $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Assim como os orbitais atômicos de átomos monoelétrônicos são simbolizados por s, p, d, f, \dots , representando $l = 0, 1, 2, \dots$, orbitais moleculares, correspondentes a $|\lambda| = 0, 1, 2, \dots$, são simbolizados pelas letras gregas $\sigma, \pi, \delta, \dots$, respectivamente.

Para o caso específico da molécula H_2^+ , a Fig. 11.5 mostra, que

$$|\vec{r} - \vec{R}| = (r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta)^{1/2}$$

isto é, $\psi_{\pm}(\vec{r} - \vec{R})$ depende somente das variáveis r e θ e, como

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

então,

$$L_z \psi_{\pm} = 0 \quad (11.18)$$

o mesmo se conclui para ψ_{-} . Assim, ψ_{\pm} são ambos estados σ , uma vez que correspondem a $\lambda = 0$.

11.3 - Ligação covalente e a molécula de H_2 .

Assim como o ión H_2^+ , a molécula neutra de H_2 é um dos sistemas moleculares mais simples que se conhece. A Fig. 11.1 pode ainda ser utilizada para descrever a configuração dos dois prótons da molécula de H_2 . Entretanto, existem agora dois elétrons em posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . A função de onda aproximada que será construída aqui para a molécula de H_2 , foi introduzida em 1927 por W. Heitler e F. London.

Se os dois prótons na molécula de H_2 ocupassem a mesma posição $\vec{r}=0$, teria-se uma distribuição de cargas equivalente ao átomo de He. Nesse caso, o estado fundamental eletrônico para esse sistema estaria numa configuração $1s^2$ cuja autofunção, e⁻

$$\psi(1,2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \chi^A(1,2) \quad (11.19)$$

onde $\chi^A(1,2)$ é a função antisimétrica de spin, ou estado de singletto, dado por:

$$\chi^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2) \quad (11.20)$$

Como ambos os elétrons estão nos mesmos orbitais atômicos $1s^2$, a função de spin pode ter um elétron com "spin up" e o outro com "spin-down". Dessa forma, a autofunção $\psi(1,2)$ satisfaz ao princípio de Pauli, isto é, comporta-se como uma função antisimétrica na qual $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$.

Assumindo-se agora que os dois prótons fiquem alinhados ao longo do eixo z , um em $\vec{R}/2$ e o outro em $-\vec{R}/2$, então a eq. (11.19) deve ser reescrita, como

$$\psi(1,2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \chi^A(1,2) \quad (11.21)$$

Embora a eq. (11.21) seja uma boa suposição inicial para a autofunção molecular, não se pode garantir ainda, que ela seja propriamente uma função antisimétrica pois, $\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2)$ e $\phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2)$, se referem agora a núcleos diferentes. O problema é resolvido quando se acrescenta, à eq. (11.21), um estado de troca com o elétron 1 em $-\vec{R}/2$ e o elétron 2 em $+\vec{R}/2$, isto é

$$\psi_S^{HL}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right] \chi^S(1,2) \quad (11.22)$$

onde o subscrito HL se refere a Heitler-London, primeiros a propor esta autofunção para o estado fundamental molecular, e o subscrito S se refere ao estado de singlete de spin. O fator $1/\sqrt{2}$ faz com que ψ_S^{HL} seja normalizado. Note que agora, a troca $1 \leftrightarrow 2$ resulta numa autofunção antisimétrica, uma vez que $\psi_S^{HL}(1,2) = -\psi_S^{HL}(2,1)$.

Outra alternativa de construção de autofunções antisimétricas, é

$$\psi_T^{HL}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right] \chi^S(1,2) \quad (11.23)$$

onde,

$$\chi^S = \begin{cases} \uparrow_1 \uparrow_2 \\ 1/\sqrt{2} (\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2) \\ \downarrow_1 \downarrow_2 \end{cases} \quad (11.24)$$

são os estados de tripleto simétricos de spin, e o subscrito T se refere a tripleto. Note mais uma vez que, a troca $1 \leftrightarrow 2$ resulta numa antisimetria $\psi_T^{HL}(1,2) = -\psi_T^{HL}(2,1)$.

Das porções orbitais das autofunções (11.22) e (11.23), obtêm-se as seguintes densidades de probabilidade espacial:

$$P_{S,T}(1,2) = \frac{1}{2} \left[\phi_{1s}^2(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}^2(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{1s}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}^2(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right. \\ \left. \pm 2 \phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \times \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \right] \quad (11.25)$$

Como na eq. (11.16) para a molécula de H_2^+ , o termo de interferência na eq. (11.25), cuja diferentes concentrações eletrônicas na região intermediária entre os dois núcleos, para os estados de singlete e tripleto. Existe uma densidade de carga eletrônica maior no caso singlete (sinal +) e menor no caso tripleto (sinal -). Enquanto o excesso de carga negativa da autofunção singlete acentua a repulsão entre os elétrons, o efeito ainda é suficiente para atrair os dois prótons para o centro da molécula, promovendo o que se chama de, ligação covalente. Por outro lado, a autofunção tripleto é um orbital antiligante.

Em moléculas mais complicadas do que o H_2 , existe um caroço eletrônico envolvendo os núcleos compactamente, que podem participar, ou não, do fenômeno de troca para promover a ligação covalente.

--

Os elétrons externos a esses caroços (elétrons de valência), assumem esse papel efetivamente. Como esses elétrons ficam emparelhados (próximos um do outro), ocorre uma troca cooperativa de um átomo para o outro e, por isso, a ligação é denominada de covalente.

A autofunção de singlete ψ_S^{HL} pode ser mais completa quando se inclui um estado de dupla ocupação:

$$\psi_S(1,2) = \psi_S^{HL}(1,2) + \delta \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}_2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) + \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}_2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}_2) \right] \chi^A(1,2) \quad (11.26)$$

onde δ é um coeficiente de ajuste. O primeiro termo entre colchetes mantém ambas os elétrons no mesmo núcleo em \vec{R}_2 , enquanto que o segundo, mantém ambos em $-\vec{R}_2$. Esse tipo de correção não é possível para a autofunção de tripleto ψ_T^{HL} , uma vez que, o termo de correção não seria antisimétrico.

Apesar do termo de correção na eq. (11.26), aumentar a repulsão entre elétrons, ele também constitui uma estrutura iônica, resultando numa probabilidade de uma combinação iônica (H^+, H^-) ou (H^-, H^+). Esses íons atraem-se mutuamente auxiliando a ligação molecular.

Na separação de equilíbrio molecular (condição de menor energia eletrônica), estima-se $\gamma \approx 0,2$, isto é, somente uma pequena proporção do mecanismo de ligação molecular resulta do processo iônico. Assim, ψ_S^{HL} e ψ_T^{HL} refere-se a uma aproximação razoável para as funções de onda da molécula de H_2 .

As energias associadas as duas autofunções ψ_S^{HL} e ψ_T^{HL} , podem ser calculadas de forma similar como se fez na eq. (11.13) para a molécula de H_2^+ , e o resultado é:

$$E_{S,T} = 2E_{1s} + G' \pm S' \quad (11.27)$$

O sinal (+) se refere ao estado de singlete e o sinal (-), ao estado de tripleto. S' depende da região de interferência entre as duas partículas e G' é análogo a G dado na eq. (11.14).

É possível construir estados moleculares excitados ligante e antiligante de orbitais moleculares como se fez para o estado fundamental $1s$. Por exemplo, os estados moleculares $2s$ podem ser construídos trocando-se orbitais $1s$ nas eqs. (11.22) e (11.24) por funções $2s$. A Fig. 11.6 mostra energias $E_{S,T}$ para o estado fundamental $1s$, de acordo com a eq. (11.27), e para o primeiro estado excitado $2s$, como funções da distância intermolecular R , para moléculas diatômicas, tais como para a molécula de H_2 .

Os estados ligantes tem energias E_1 e E_4 e, os estados antiligantes tem energias E_2 e E_3 .

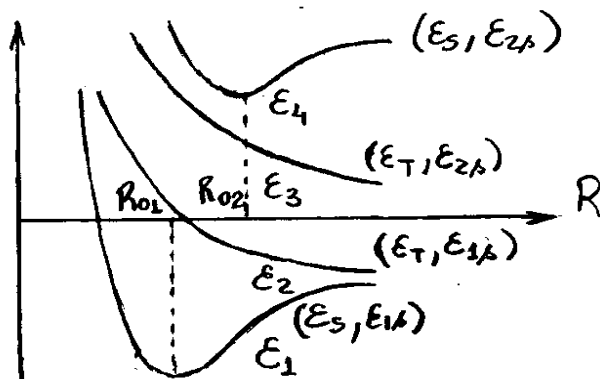


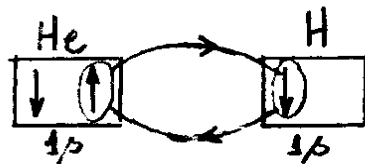
Fig. 11.6 - Estados eletrônicos para uma molécula diatômica como função da distância internuclear R .

Nota-se que, assim como no caso da ligação por tunelamento, a energia de ligação cai exponencialmente com R a partir dos pontos de equilíbrio $R = R_{01}, R_{02}$.

No limite $R \rightarrow \infty$, a molécula dissocia-se, mas as energias não se anulam necessariamente. Nesse limite, $G' \rightarrow 0$ e $S' \rightarrow 0$ na eq. (11.26) e $E_{S,T} \rightarrow 2E_{1,2}$, que é a energia associada a dois átomos de hidrogênio isolados. A excitação da molécula do estado fundamental E_1 para um estado excitado E_2 ou E_3 resultaria sempre numa dissociação molecular.

Por fim, seja considerar a questão da impossibilidade de interação covalente de átomos nobres com outros átomos tais como o Hidrogênio. A função de onda molecular ligante $\psi_S^{HL}(1,2)$ tem uma configuração singlete que envolve uma combinação de "spin-up" (\uparrow) e "spin-down" (\downarrow), isto é, sempre entre spins invertidos.

Seja por exemplo uma eventual ligação covalente envolvendo o elétron $1s$ do hidrogênio com "spin-down", com o elétron $1s$ do Hélio com "spin-up", ambos os átomos no estado fundamental, como simbolizado na representação abaixo.



A função de onda $\psi_s^{HL}(1,2)$ envolve um termo de troca que traz o elétron (↓) do hidrogênio para o Hélio, ficando este com dois elétrons (↓↓), violando o princípio de Pauli. Assim, moléculas de H-He não podem se formar por ligações covalentes. Argumentos similares podem ser utilizados para justificar a impossibilidade de interação covalente de outras moléculas.

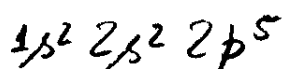
11.4 - Ligação Iônica e a molécula de LiF.

O hidrogênio tem um único elétron $1s$, e os elementos alcalinos (Li, Na, Rb, Cs) tem um único elétron $1s$ na camada externa a um caroço compacto. Os halogênios (F, Cl, Br, I), por outro lado, são elementos que tem a última camada com a falta de um elétron p . Quando um elemento alcalino (ou hidrogênio) fica nas proximidades de um elemento halógeno, o elétron $1s$ do primeiro ou seja

o orbital p vago do segundo, resultando em dois íons de sinais opostos. Esses íons atraem-se mutuamente e mantêm-se unidos, numa estrutura molecular, por um mecanismo denominado de ligação iônica.

Para compreender o mecanismo da ligação iônica, considere-se o caso particular da molécula de fluoreto de lítio, LiF .

A estrutura eletrônica do Fluor, é



A primeira camada ($n=1$) está totalmente preenchida e a segunda camada ($n=2$) tem, aproximadamente, o mesmo raio médio sendo, obviamente, maior que o correspondente para elétrons da primeira camada. Cada um dos 7 elétrons da 2ª camada fica blindado do núcleo por somente 2 elétrons 1s da 1ª camada. Sendo assim, somente 7 dos 9 prótons interagem efetivamente com cada um dos 7 elétrons da 2ª camada. Em outras palavras, cada um dos elétrons da 2ª camada percebe um valor efetivo de Z dado por:

$$Z_{\text{ef}} \approx 7$$

Um 10º elétron tomado emprestado de um átomo vizinho percebe, aproximadamente, o mesmo valor efetivo de Z . A energia liberada na ligação e posterior formação do ion negativo é denominado de afinidade eletrônica A . A energia é liberada porque a função de onda do elétron adicional penetra parcialmente no caroço atômico, "enxergando-o" com uma carga positiva. Particularmente, a afinidade eletrônica do flúor é 3,4 eV. Por outro lado, a estrutura eletrônica do lítio, é

$$1s^2 2s$$

Nesse caso, o elétron 2s, deve ser removido do átomo e, para tanto, é necessário uma energia de ionização I , de 5,4 eV, para a formação do ion positivo. A afinidade eletrônica e^- , tipicamente, menor do que a energia de ionização ($A < I$).

A energia necessária para a formação dos íons a partir de átomos neutros, é conhecida como calor de formação Q e, é dada por

$$Q = I - A \quad (11.28)$$

No caso do LiF, tem-se $Q = 5,4 - 3,4 = 2,0$ eV.

Por outro lado, se R é a distância entre os dois íons, a energia potencial eletrostática $V_e(R)$, será

$$V_e(R) = -k \frac{e^2}{R} \quad (11.29)$$

onde $k = 8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$. Para que a molécula possa se formar, é necessário que a energia atrativa $V_e(R)$ seja maior que o calor de formação Q para determinados valores de R . Quando a distância R for muito pequena, porém, a função de onda dos elétrons do caroco iônico positivo, sobrepõem-se a função de onda dos elétrons do caroco iônico negativo. Como as camadas dos carocos iônicos estão completas, o princípio de Pauli faz com que haja entre eles uma força de repulsão. A energia de repulsão devido ao princípio de Pauli $E_p(R)$ é representada genericamente, como:

$$E_p(R) = a/R^n \quad (11.30)$$

onde a e n são constantes características de cada molécula.

A partir das considerações acima, conclui-se que a energia potencial total $V(R)$ da molécula, é

$$V(R) = V_e(R) + E_p(R) + Q = -k \frac{e^2}{R} + \frac{a}{R^n} + Q \quad (11.31)$$

A Fig. 11.7 mostra o comportamento de $V(R)$ em função da distância intermolecular R para uma molécula típica. A separação de equilíbrio R_0 ocorre no ponto de mínimo da função $V(R)$.

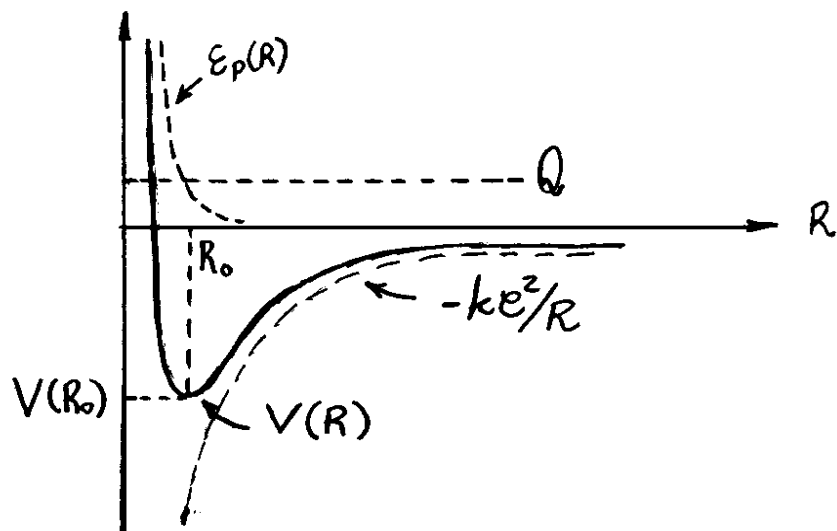


Fig.11.7 - Energias envolvidas numa molécula típica formada por uma ligação iónica em função da distância intermolecular R .

Para que a molécula seja dissociada e retorne seus íons a átomos neutros, é necessário uma energia de dissociação D , dada por

$$D = -V(R_0) - Q \quad (11.32)$$

ou seja, injeta-se uma energia $-V(R_0)$, com $V(R_0) < 0$, para afastar os íons infinitamente um do outro e, em seguida, retira-se o calor de formação $-Q$, com $Q > 0$, para que os mesmos sejam neutralizados.

De acordo com a eq.(11.31), a eq.(11.32) torna-se:

$$D = -V_e(R_0) - E_p(R_0) \quad (11.33)$$

Quando $R=R_0$, a força total sobre os íons deve ser nula, já que neste ponto a energia potencial é mínima. Assim, em $R=R_0$, a força eletrostática

$$F_e = - \left. \frac{d}{dR} V_e(R) \right|_{R=R_0} = k \frac{e^2}{R_0^2} = \frac{1}{R_0} \left(k \frac{e^2}{R_0} \right) = \frac{1}{R_0} V_e(R_0)$$

é igual, em módulo, a força

$$F_p = - \left. \frac{d}{dR} E_p(R) \right|_{R=R_0} = n \frac{a}{R_0^{n+1}} = \frac{n}{R_0} \left(\frac{a}{R_0^n} \right) = \frac{n}{R_0} E_p(R_0)$$

devido a repulsão associada ao princípio de Pauli, isto é:

$$\frac{n}{R_0} E_p(R_0) = \frac{1}{R_0} |V_e(R_0)|$$

ou

$$n = \frac{|V_e(R_0)|}{E_p(R_0)} \quad (11.34)$$

Espectros moleculares do LiF mostram que a distância intermolecular de equilíbrio dessa molécula é $R_0 = 0,156 \text{ nm}$, e experimentos de eletrólise mostram que a energia de dissociação é $D = 6,0 \text{ eV}$.

Com esses dados e a partir das eqs. (11.29), (11.33), (11.34) e (11.30), pode-se calcular, respectivamente, os valores de $V_e(R_0)$, $E_p(R_0)$, n e a para a molécula de LiF:

$$V_e(R_0) = -k \frac{e^2}{R_0} = -8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2 \frac{(1,60 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{1,56 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

$$= -14,7 \times 10^{-19} \text{ J} = -9,19 \text{ eV}$$

$$E_p(R_0) = -V_e(R_0) - D = 9,19 \text{ eV} - 6,0 \text{ eV} = 3,19 \text{ eV}$$

$$n = \frac{|V_e(R_0)|}{E_p(R_0)} = \frac{9,19 \text{ eV}}{3,19 \text{ eV}} = 2,89 \approx 3$$

$$a = E_p(R_0) R_0^n = 3,19 \text{ eV} \times (0,156 \text{ nm})^3 = 0,0121 \text{ eV.nm}^3$$

Assim, de acordo com a eq. (11.31), a energia potencial da molécula de LiF, para qualquer distância internuclear R , é

$$V(R) = \left(-k \frac{e^2}{R} + \frac{0,0121 \text{ eV.nm}^3}{R^3} + 2,0 \right) \text{ eV} \quad (11.35)$$

Deve-se mencionar que toda a discussão acima sobre a ligação iônica se aplica apenas ao estado fundamental da molécula no estado gasoso.

Como no caso atômico, os elétrons da última camada (elétrons de valência) das moléculas podem ocupar estados excitados. Como as funções de onda dos elétrons tendem a se afastar mais dos íons que as do estado fundamental, a curva de energia potencial deve ser mais larga e mais rasa que a do estado fundamental.

Isso resulta em ligações mais fracas e distâncias maiores entre íons.

No estado sólido a distância de equilíbrio das moléculas iônicas é um pouco maior. Devido à presença de íons vizinhos, a energia eletrostática por par de íons é menor nos sólidos cristalinos. Em geral, essa energia é expressa na forma $\alpha ke^2/r_0$, onde α é denominado de constante de Madelung que depende da estrutura do sólido cristalino.

Ligações moleculares tais como aquelas formadas por átomos alcalinos e halógenos, não são exclusivamente iônicas. Existe também uma parcela covalente que está associada aos aspectos quânticos das ligações iônicas.

Para se compreender os aspectos quânticos das ligações iônicas, é suficiente adotar o esquema de uma molécula diatômica, como mostra a Fig. 11.8.

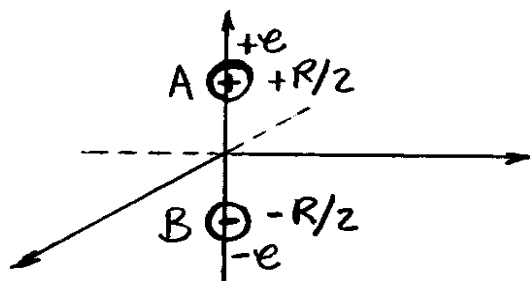


Fig. 11.8 - Esquema de uma ligação iônica para uma molécula diatômica.

O átomo B tem uma grande afinidade eletrônica e toma um elétron do átomo A. Os dois átomos formam um dipolo elétrico com cargas $+e$ e $-e$ separadas pela distância R .

Nesse modelo, o momento de dipolo elétrico p da molécula, é

$$p = -e(-R/2) + e(R/2) = eR \quad (11.36)$$

A separação interatômica do LiF é $R = 0,156 \text{ nm}$ e, portanto, nesse caso, tem-se

$$p = 2,5 \times 10^{-29} \text{ C.m} \quad (11.37)$$

O valor experimental desse momento de dipolo elétrico, é $p_{\text{exp}} = 2,11 \times 10^{-29} \text{ C.m}$, constituindo-se de uma diferença da ordem de 15% do valor usado no modelo. Na verdade, existe uma pequena probabilidade de um elétron $2p$ do flúor trocar de posição com um elétron $2s$ do lítio. Esse efeito mostra que a ligação molecular responsável pela formação da molécula LiF, é parcialmente covalente, o que influencia no valor final do momento de dipolo p .

Para compreender este efeito, considere-se as possíveis partes angulares da função de onda $2p$ ($l=1$) associados a átomos monoelétrônicos:

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad (11.38)$$

e,

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} \quad (11.39)$$

A Fig. 11.9 mostra a função densidade de probabilidade associada a ψ_{00} , ψ_{10} e $\psi_{1\pm 1}$ como função de coordenadas polares.

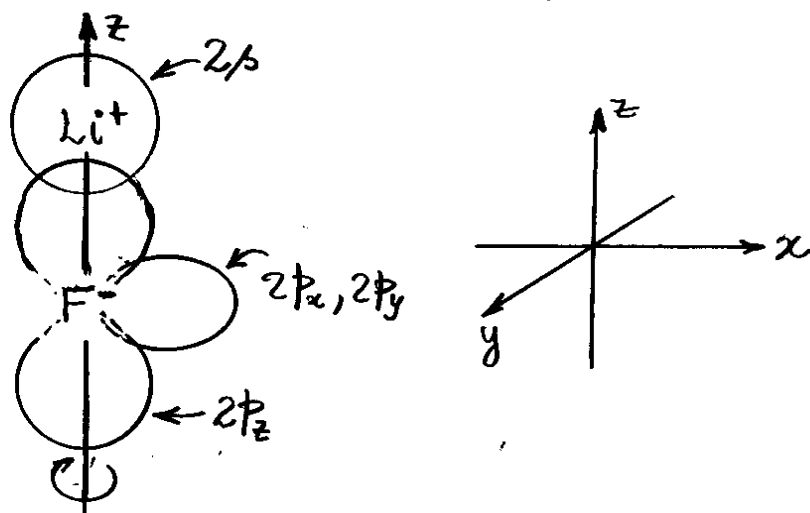


Fig. 11.9 - Funções Densidade de Probabilidade ψ_{00} , ψ_{10} e $\psi_{1\pm 1}$.

A função angular ψ_{10} para o Fluor, denominada de função $2p_z$, dentre aquelas citadas nos eqs. (11.38) e (11.39), é a que tem maior interferência com a função $2s$ do lítio, ao longo do eixo molecular z . Essa interferência é a força covalente da função de onda associada a molécula LiF.

A autofunção que descreve a molécula LiF é então, essencialmente, um estado singlet dado por uma generalização da eq. (11.27), isto é

$$\psi_S(1,2) = \left\{ A \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\overbrace{\phi_{2s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2)}^{\text{PARCELA COVALENTE}} \right] \right. \\ \left. + B \underbrace{\phi_{2s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2)}_{\text{Li}^+} + C \underbrace{\phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2)}_{\text{F}^-} \right\} \chi^A(1,2) \quad (11.40)$$

onde, considerou-se o Fluor em $z = -R/2$ e o Lítio em $z = +R/2$. É possível mostrar que $\psi_s(1,2)$ na eq. (11.40) é normalizada, se

$$\sqrt{A^2 + B^2 + C^2} = 1 \quad (11.41)$$

O termo de coeficiente A é a parte covalente da função de onda e, os termos em B e C envolve a estrutura iônica, uma vez que, representam os dois elétrons ativos nas vizinhanças do Lítio e do Fluor, respectivamente.

A polarização da molécula, definida de uma forma permanente na eq. (11.36), depende agora da probabilidade dos dois elétrons ativos estar nas vizinhanças de um ou outro átomo, isto é

$$p = eR(C^2 - B^2) \quad (11.42)$$

No caso específico do LiF, o elétron ativo tem uma probabilidade muito maior de estar nas vizinhanças do Fluor ($z = -R/2$) do que nas vizinhanças do Lítio ($z = +R/2$). Assim, é razoável assumir $B = 0$ para o LiF, isto é

$$p = eRC^2 \text{ para o LiF} \quad (11.43)$$

Por outro lado, para o H_2 , cuja autofunção é dada na eq. (11.27), tem-se $B = C$ e, portanto

$$p=0 \text{ para o } H_2 \quad (11.44)$$

Como se espera para uma molécula apolar cuja ligação é, essencialmente, covalente.

Para o caso do LiF, obtém-se experimentalmente, que

$$C^2 = p/eR = 0,85 \quad (11.45)$$

ou, como $\sqrt{A^2 + C^2} = 1$ para esse caso, $A = 0,4$.

Assim, a contribuição iônica para a ligação da molécula de LiF é muito maior que a contribuição covalente.

11.5 - Interação de van der Waals e Potencial de Lennard-Jones.

Os átomos de gases nobres, que tem a última camada fechada, não podem interagir entre eles por forças iônicas ou covalentes. Entretanto, existe uma atração entre esses átomos, chamadas de força de van der Waals. Essa força também está presente em moléculas que interagem ionicamente ou covalentemente, mas é tão fraca que podem ser desprezadas. Apesar de ser muito fraca, átomos de gases nobres, tais como neônio, argônio, etc... são capazes de formar moléculas por forças de van der Waals. O Hélio He se liquefaz à baixa temperatura por causa de forças de van der Waals.

Em 1873, o Físico Holandês J.D. van der Waals sugere que todas as moléculas neutras ou não próximas uma da outra estariam sujeitas a uma força atrativa de natureza eletrostática.

Apesar dessa interação eletrostática ter sido primeiramente sugerida por van der Waals, foi London que deu, em 1930, a primeira explicação da sua origem física e, por causa disso, ela também é ocasionalmente denominada de força de London.

A natureza física da força de van der Waals tem sua origem no efeito de um momento de dipolo induzido por átomos.

Será considerado aqui somente um modelo clássico para interação de van der Waals que, apesar de não ser totalmente adequado, este será capaz de revelar vários aspectos importantes que tem origens na mecânica quântica.

Considere-se, por exemplo, dois átomos neutros de hidrogênio H próximos um do outro, onde, forças covalentes sejam desprezadas. Em qualquer instante de tempo, o elétron e o núcleo de um átomo formam um dipolo elétrico.

Esse dipolo elétrico cria um campo elétrico \vec{E}_d , que é sentido pelo segundo átomo que, por sua vez, se alinha a esse campo elétrico, induzindo nele um momento de dipolo magnético \vec{p}_2 , como mostra a Fig. 11.10(a).

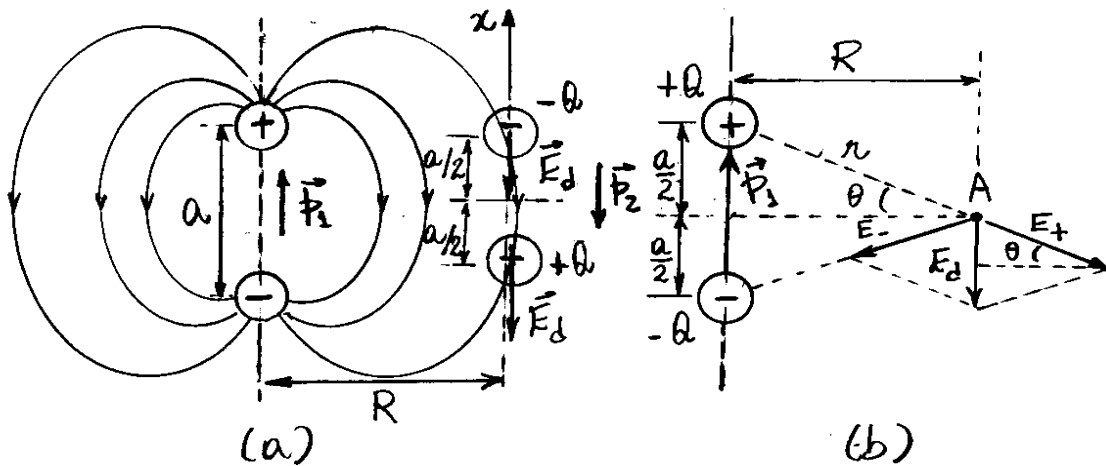


Fig. 11.10 - Efeito de dipolo elétrico em moléculas.

Por motivos de simplicidade, considere-se um ponto A sobre uma reta perpendicular ao dipolo do primeiro átomo como mostra a Fig. 11.10(b). Nessa figura nota-se, que

$$\sin\theta = \frac{1/2 E_d}{E_+}$$

ou

$$E_d = 2E_+ \sin\theta = 2 \left(\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \sin\theta = \frac{2Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin\theta}{R^2 + (a/2)^2}$$

ou ainda

$$E_d = \frac{2Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{1}{2} a / \sqrt{R^2 + (a/2)^2}}{R^2 + (a/2)^2} \quad (11.47) \quad \leftarrow$$

uma vez que, $\sin\theta = \frac{1}{2} a / \sqrt{R^2 + (a/2)^2}$.

Quando o ponto A é levado para longe do dipolo ou, $R \gg a$, a eq. (11.47), torna-se

$$E_d \approx \frac{2Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{1}{2}a/R}{R^2} = \frac{Qa}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (11.48)$$

uma vez que $p_1 = Qa$ é o momento de dipolo do primeiro átomo. Nota-se, dessa equação, que E_d cai com $1/R^3$, resultado este independente da escolha do ponto A.

Na presença do campo E_d , induz-se no segundo átomo um momento de dipolo \vec{p}_2 proporcional a E_d , isto é

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{E}_d \quad (11.49)$$

onde α é denominado de polarizabilidade da molécula. Essa equação, escrita na forma $\vec{E}_d = \frac{1}{\alpha} \vec{p}_2$, é uma espécie de Lei de Hooke, onde a separação entre as cargas é proporcional à força aplicada.

De acordo com o eletromagnetismo clássico, a energia potencial V armazenada no dipolo, é dada por

$$V = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_d$$

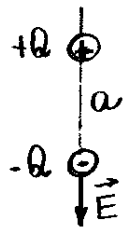
Como os vetores \vec{p}_2 e \vec{E}_d são paralelos, então

$$V = -p_2 E_d \quad (11.50)$$

Combinando-se as eqs. (11.49), (11.50) e, em seguida, adotando-se a eq. (11.48), obtêm-se

$$V = -\alpha E_d^2 = -\alpha \frac{p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} = -\frac{\alpha Q^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \quad (11.51)$$

Por outro lado, o parâmetro α de um dipolo pode ser determinado a partir da equação $\vec{p} = \alpha \vec{E}$, com \vec{E} sendo o próprio campo elétrico gerado pela carga positiva sobre a carga negativa, isto é



$$\alpha = \frac{p}{E} = \frac{Qa}{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{a^2}} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (11.52)$$

Substituindo-se esta equação na eq. (11.51), obtêm-se

$$V = -4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{Q^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} = -\left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a}\right) \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (11.53)$$

ou,

$$V_{\text{odw}}(R) \approx -I_0 \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (11.54)$$

onde, identificou-se $8^2/4\pi\epsilon_0 a$ como sendo, da mesma ordem da energia de ionização I_0 do átomo e, V_{vdw} como sendo, a função energia potencial de van der Waals, responsável pela ligação molecular.

Um cálculo mais rigoroso para dois átomos de hidrogênio resultaria, em

$$V_{vdw}(R) = -13,0 I_0 \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (11.55)$$

em vez da eq. (11.54).

Assim, a interação de van der Waals cai mais lentamente com a distância R entre os átomos, do que a queda exponencial que se verifica na interação covalente. Átomos na molécula de H_2 , os quais interagem covalentemente, também tem atração de van der Waals agindo eficientemente a distâncias além do intervalo de ação da força covalente.

Átomos de gases nobres só se atraem por forças de van der Waals. Quando esses átomos ficam próximos um do outro, seus elétrons sobrepoem-se, e o princípio de Pauli causa uma força repulsiva que aumenta rapidamente com a diminuição da separação intermolecular.

Em 1925 J.E. Lennard-Jones sugere uma função energia potencial que inclui ambas, força atrativa e força repulsiva, em uma única fórmula matemática conveniente dada, por

$$V_{LJ}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (11.56)$$

onde, as constantes ϵ , σ e n são parâmetros determinados por um ajuste experimental com dados da amostra (gás, líquido ou sólido). Tipicamente usa-se $n=12$ e, nesse caso, o potencial é identificado como potencial de Lennard-Jones 12-6.

É fácil mostrar que o potencial de Lennard-Jones 12-6 tem um valor mínimo igual a $-\epsilon$ e que, $V_{LJ}(R) = 0$ quando $R = \sigma$.

A Tab. 11.1 mostra valores de ϵ e σ , referentes ao potencial 12-6 para átomos de gases nobres.

	σ (nm)	ϵ (eV)
He	0,256	$8,79 \times 10^{-4}$
Ne	0,275	$3,08 \times 10^{-3}$
Ar	0,340	$1,05 \times 10^{-2}$
Kr	0,368	$1,44 \times 10^{-2}$
Xe	0,407	$1,94 \times 10^{-2}$

Tab. 11.1 - Parâmetros do potencial de Lennard-Jones 12-6 para átomos de gases nobres.

Nota-se que σ e E crescem com o aumento da carga eletrônica. Isso ocorre porque σ é proporcional a polarizabilidade α da molécula e E é proporcional a energia de ionização I_0 total da molécula.

A energia necessária para dissociar moléculas de gases nobres é, aproximadamente igual, a energia mínima E do potencial de Lennard-Jones.

Exemplo 11.1 - Mullin.

Sabendo-se que a energia necessária para dissociar uma molécula é igual a sua energia mínima de ligação E_{\min} e, que relaciona-se à temperatura termodinâmica T , por

$$E_{\min} = k_B T \quad (11.57)$$

onde, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ é a constante de Boltzmann, calcule as temperaturas necessárias para dissociar as moléculas de LiF e Xe₂. Discutir a possibilidade da formação de uma molécula de He₂.

Para o LiF, $E_{\min} = 6,0 \text{ eV}$, então

$$T_{\text{LiF}} = \frac{E_{\min}}{k_B} = \frac{6,0 \text{ eV}}{8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 7 \times 10^4 \text{ K}$$

Para o Xe, de acordo com a Tab. 11.1, $E_{\min} = 0,0194 \text{ eV}$, então

$$T_{\text{Xe}} = \frac{0,0194 \text{ eV}}{8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 225 \text{ K}$$

Nessa temperatura, que é um pouco abaixo da temperatura ambiente, a maioria das moléculas Xe2 ficam dissociadas por agitação térmica.

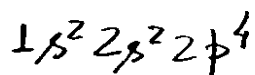
Para o He, de acordo com a Tab. 11.1, $E_{\min} = 0,000879 \text{ eV}$, então

$$T_{\text{He}} = \frac{0,000879 \text{ eV}}{8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 10,2 \text{ K}$$

O estado fundamental do He é maior do que essa energia térmica. Assim, não se pode esperar a formação de moléculas de He2.

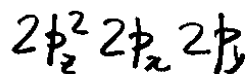
11.6 - Moléculas Poliatômicas H₂O e CH₄.

A configuração eletrônica do oxigênio, é



Referindo-se mais uma vez à Fig. 11.8, nota-se uma tríplice degenerescência associadas às componentes $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Se os quatro elétrons $2p$ ocupam somente dois desses três estados, com dois elétrons cada, então ambos ficam completos, pois no orbital p cabem somente 6 elétrons.

Nesse caso, nenhum desses elétrons seriam capazes de formar ligações covalentes. Entretanto, se as ocupações dos estados for do tipo,



então, dois desses estados teriam somente 01 elétron cada um e, refere-se a eles como elétrons desemparelhados. Nesse caso, existe a possibilidade da formação de duas ligações covalentes com cada um dos elétrons desemparelhados. Na molécula de água, isso resulta na ligação com dois átomos de hidrogênio. A Fig. 11.11 mostra, em primeira aproximação, um modelo da molécula de H_2O , onde a função p de um hidrogênio sobrepõe-se a função $2p_x$ do oxigênio e uma função p de um outro hidrogênio sobrepõe-se a função $2p_y$ do mesmo oxigênio.

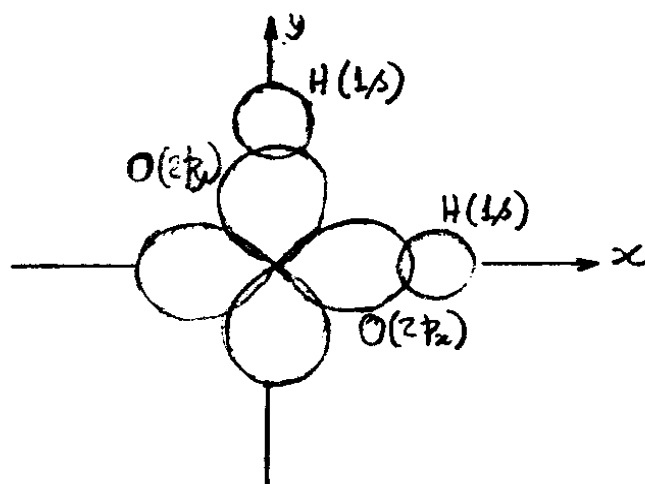
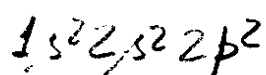


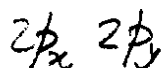
Fig. 11.11 - Modelo simplificado da molécula de H_2O .

Nesse modelo simplificado, tem-se um ângulo de 90° entre as ligações. Resultados recentes de simulações teóricas revelam um ângulo de 104,5° entre essas ligações. Atribue-se esse ângulo maior a repulsão entre os dois íons de hidrogênio.

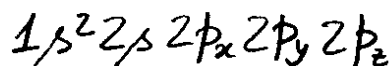
Outros exemplos dessas ligações ocorrem também com diversos componentes de carbono. Um desses exemplos é a molécula de metano CH₄. A configuração eletrônica do carbono, é



Para uma configuração do estado $2p^2$ do tipo,



poderia-se formar duas ligações diretas com os estados $2p_x 2p_y$ do oxigênio. Entretanto, existe a possibilidade concreta do carbono se ligar a 4 átomos de hidrogênio. Um dos elétrons $2p$ do carbono pode ser excitado para o estado $2p_z$, gerando uma configuração do tipo,



isto é, com 04 elétrons desemparelhados que podem formar ligações covalentes com o hidrogênio.

Cada uma das quatro ligações do carbono com os hidrogênicos, podem ser descritas por uma das quatro autofunções que se seguem:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

(11.58)

É possível mostrar que esses estados resultam em densidades de probabilidade cujo os máximos são dirigidos aos vértices de um tetraedro com o carbono no seu centro, como mostra a Fig. 11.12.

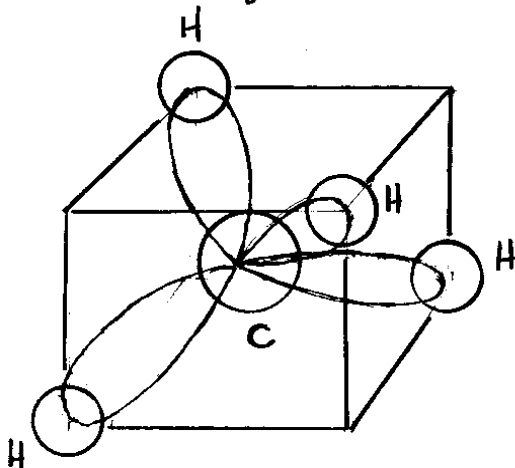


Fig. 11.12 - Configuração espacial de uma molécula de metano CH_4 .

Essas quatro autofunções são completamente equivalentes, diferindo-se apenas nas direções das distribuições. Por causa desse atributo, essas autofunções são denominadas de orbitais híbridos.

O gasto de energia para excitar um elétron $2s$ para o estado $2p$ é da ordem de $8,3 \text{ eV}$. Entretanto, a ligação dos quatro hidrogênicos ao carbono, fornece um ganho de energia de $25,3 \text{ eV}$.

11.7 - Energias Rotacional e Vibracional das Moléculas.

Até aqui adotou-se fixos os núcleos na solução dos estados eletrônicos das moléculas. Agora propõe-se analisar os aspectos quânticos do movimento relativo entre núcleos, supondo que estes ficam submetidos a uma função energia potencial $V(R)$ identificada com a própria energia dos estados eletrônicos.

Numa molécula diatômica, por exemplo, os núcleos podem vibrar em torno de sua distância de separação de equilíbrio e, além disso, todo o sistema pode girar em torno do seu centro de massa CM, como ilustra a Fig. 11.13.

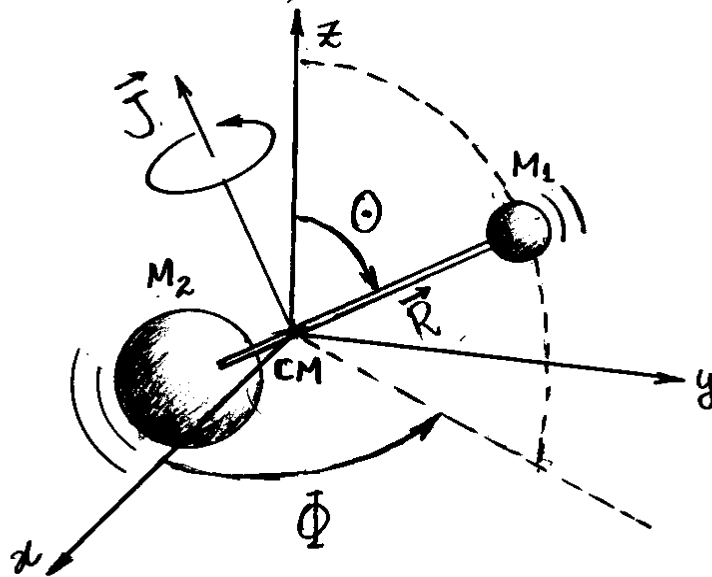


Fig. 11.13 - Molécula diatômica vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa CM.

A equação de Schrödinger independente do tempo para os dois núcleos em coordenadas esféricas (R, Θ, Φ) , é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\Lambda_N^2}{R^2} \right) + V(R) \right] \psi_{rel}(R, \Theta, \Phi) = E_{rel} \psi_{rel}(R, \Theta, \Phi) \quad (11.59)$$

onde

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (11.60)$$

é a massa reduzida associada aos núcleos de massas M_1 e M_2 ,

$$\Lambda_N^2 = \frac{1}{\mu \sin^2 \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \mu \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{\mu r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \quad (11.61)$$

é o operador angular nuclear,

$$R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2| \quad (11.62)$$

é o módulo da posição relativa \vec{R} entre os núcleos cujas posições individuais são \vec{R}_1 e \vec{R}_2 , e E_{rel} é o autovalor de energia associado ao movimento relativo.

A solução da eq. (11.59) pode ser escrita na forma

$$\psi_{rel}(R, \Theta, \Phi) = F(R) Y_{lm_l}(\Theta, \Phi) \quad (11.63)$$

onde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ é o harmônico esférico e $F(R)$ uma função radial. O operador Λ_N^2 age sobre Y_{lm} ,
 Como

$$\Lambda_N^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (11.64)$$

onde, $l = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico associado ao momento angular orbital nuclear \vec{L}_N .

Como no caso do átomo monoelétrico, o operador L_N^2 é identificado por:

$$L_N^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N^2$$

Mais genericamente, o momento angular \vec{J} da molécula é a soma dos momentos angulares nuclear \vec{L}_N e eletrônico \vec{L} , tal que

$$J^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N^2 - \hbar^2 \Lambda^2$$

onde Λ é o operador angular eletrônico. Note que aqui \vec{J} não tem nada haver com o momento angular total no átomo que inclui o spin \vec{S} .

Convenientemente, escreve-se

$$J^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N$$

Com a diferença $-\hbar^2 \Lambda^2$ absorvida na energia eletrônica $V(\vec{R})$ na eq. (11.59), trocando-se l por j na eq. (11.64) para representar o

número quântico associado ao momento angular molecular \vec{J} . Com esse procedimento, a eq. (11.59) torna-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} R^2 \frac{d}{dR} - \frac{j(j+1)}{R^2} \right) + V(R) \right] F(R) = E_{rel} F(R) \quad (11.65)$$

Essa equação pode ser resolvida para o movimento rotacional e vibracional da molécula individualmente, utilizando-se condições apropriadas para cada caso. Tais condições são discutidas nas seções que se seguem.

11.7.1. Energia Rotacional das Moléculas.

O problema do movimento relativo de dois núcleos numa molécula diatômica, como descrito na eq. (11.65), está relacionado diretamente a um poco de potencial $V(R)$, com um mínimo em $V(R_0)$. Desde que o poco seja profundo e estreito, é razoável assumir que somente a rotação nuclear é excitada, e a autofunção $\psi_{rel}(R, \theta, \Phi)$ associada ao movimento nuclear relativo se reduz a autofunção $\psi_{rot}(R, \theta, \Phi)$ associada exclusivamente ao movimento rotacional. Nesse caso, é razoável assumir que

$$E_{rel} = E_{rot} + E_{vib} \approx E_{rot}.$$

onde $E_{rot.}$ e $E_{vib.}$ são os autovalores de energia associados aos movimentos rotacional e vibracional respectivamente.

O movimento rotacional da molécula diatômica, pode então ser visualizado como a rotação de um rotor rígido em torno de seu centro de massa CM, como ilustrado na Fig. 11.13 com $R = R_0$ fixo. O momento angular \vec{J} associado a rotação é um vetor que passa pelo centro de massa e se situa sobre o eixo de rotação, perpendicularmente ao eixo internuclear. A rotação em torno do próprio eixo internuclear é desprezível.

Classicamente, a energia de rotação do rotor rígido é

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

onde $I = \mu R_0^2$ é o momento de inércia, ω é o módulo do vetor velocidade angular de rotação e $\vec{L} = I\vec{\omega}$ é o vetor momento angular clássico. No caso em questão, $\vec{L} = \vec{J}$ é o vetor momento angular total da molécula diatômica, isto é

$$\frac{J^2}{2I} = E_{rot.}$$

Do ponto de vista quântico,

$$J^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N^2 \quad \text{e} \quad E_{\text{rot.}} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

tal que

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda_N^2 \Psi_{\text{rot.}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\text{rot.}}$$

Se a função de onda $\Psi_{\text{rot.}}$ tem solução

$$\Psi_{\text{rot.}} = Y_{jm_j}(\Theta, \Phi) e^{-iE_{\text{rot.}}t/\hbar}$$

então

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda_N^2 Y_{jm_j}(\Theta, \Phi) = E_{\text{rot.}} Y_{jm_j}(\Theta, \Phi)$$

ou, como $-\Lambda_N^2 Y_{jm_j}(\Theta, \Phi) = j(j+1) Y_{jm_j}(\Theta, \Phi)$

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad ; \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (11.66)$$

Deve-se ressaltar que essa energia de rotação é somente uma boa aproximação válida para casos em que o movimento vibracional não é muito importante. O caso geral deve incluir termos de ordens superiores na eq. (11.66) que podem ser encontrados usando uma teoria de perturbação cujos detalhes vão além dos objetivos desse curso. Felizmente tais termos são tão pequenos que podem ser desprezadas para a maioria das aplicações com moléculas diatômicas.

Como se verá na última seção, os níveis de energia, obtidos da eq. (11.66), formam linhas espectrais tão próximas e tão difíceis de serem resolvidas, que podem aparecer como uma espécie de "banda contínua de energia".

Exemplo 11.2 - Mullin

Para a molécula de hidrogênio H_2 , $\mu = \frac{1}{2} M_p$ é a massa reduzida do próton e $R_0 = 0,07 \text{ nm}$.
 (a) Estimar a energia dos níveis rotacionais para essa molécula. (b) Estimar também a energia eletrônica e compara-la com a energia rotacional.

$$(a) E_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} = \frac{\hbar^2}{M_p R_0^2} = \frac{(1,0 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{(1,7 \times 10^{-27} \text{ kg})(0,7 \times 10^{-10} \text{ m})^2}$$

$$= 1,2 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,007 \text{ eV}, \text{ ou } \lambda_{rot.} = 2,6 \text{ mm}$$

região correspondente às microondas (0,3 mm a 300 mm)

(b) A energia de um elétron confinado numa caixa unidimensional de largura a , é $E_n = (\hbar^2 \pi^2 / 2m_e a^2) n^2$, tal que

$$E_{el} = E_{n+1} - E_n \sim \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} \sim \frac{\hbar^2}{m_e R_0^2} = \frac{M_p}{m_e} \frac{\hbar^2}{M_p R_0^2}$$

$$= \frac{M_p}{m_e} E_{rot} = 1800 \times 0,007 \text{ eV} = 13 \text{ eV}$$

região correspondente ao ultravioleta e visível.

11.7.2. Energia Vibracional das Moléculas.

O problema do movimento exclusivamente vibracional dos dois núcleos numa molécula diatômica, pode ser resolvido assumindo-se um poco de potencial $V(R)$ largo e raso com um mínimo $V(R_0)$, onde qualquer movimento rotacional da molécula pode ser desprezado. A escolha do potencial $V(R)$ está associada a escala de energia utilizada na excitação da molécula. Como se verá ainda nesta seção, a energia responsável por transições vibracionais está na região do infravermelho do espectro eletromagnético, muito diferente da região das microondas responsáveis por transições rotacionais. A solução do problema do movimento vibracional das moléculas, terá como base o oscilador harmônico, tratado detalhadamente no capítulo 7 deste curso.

Se somente o movimento vibracional ocorre na molécula diatômica, as transições rotacionais podem ser desprezadas, e

$$j=0 \quad \text{e} \quad E_{\text{tot}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}.$$

Cuja substituição na eq. (11.65), resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dF}{dR} \right) + V(R)F(R) = E_{\text{vib}}F(R) \quad (11.67)$$

Substituindo-se a função,

$$U(R) = RF(R) \quad (11.68)$$

na eq. (11.67), é fácil mostrar que esta se reduz, a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2U(R)}{dR^2} + V(R)U(R) = E_{\text{vib}}U(R) \quad (11.69)$$

Para a maioria das ligações moleculares diatômicas no estado eletrônico fundamental, existe um potencial $V(R)$ apropriado proposto por P.M. Morse:

$$V(R) = A \left[e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right] \quad (11.70)$$

onde A , a e R_0 são parâmetros que variam de molécula para molécula. Por causa de seu idealizador, essa função ficou conhecida como energia potencial de Morse. A Fig. 11.14 mostra o comportamento da energia potencial de Morse em função da posição relativa R entre os núcleos. Nota-se que o valor mínimo do potencial $-A$, ocorre para $R=R_0$. O parâmetro a indica o quão rápido a energia potencial cai com a posição R .

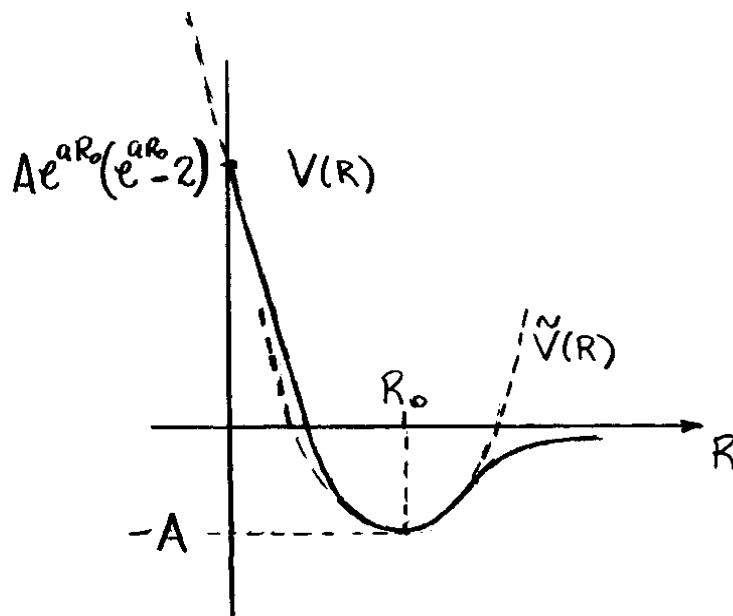


Fig. 11.14 - Função energia potencial de Morse $V(R)$ e potencial parabólico $\tilde{V}(R)$ que melhor se ajusta a $V(R)$.

Para pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio R_0 , é razoável aproximar $V(R)$ por uma parábola centrada em R_0 . Essa parábola, indicada na Fig. 11.14 com linha tracejada, é dada por

$$\tilde{V}(R) = V(R_0) + \frac{1}{2} K(R - R_0)^2 \quad (11.71)$$

onde a constante elástica K é determinada da condição de que $V(R)$ e $\tilde{V}(R)$ tem a mesma curvatura em $R = R_0$, isto é

$$\frac{d^2 \tilde{V}(R_0)}{dR^2} = K = \frac{d^2 V(R_0)}{dR^2} = 2a^2 A \quad (11.72)$$

Substituindo-se $\tilde{V}(R)$ da eq. (11.71) no lugar de $V(R)$ na eq. (11.67), obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U(R)}{dR^2} + \frac{1}{2} K(R-R_0)^2 U(R) = [E_{\text{vib}} - V(R_0)] U(R)$$

ou, adotando-se a mudança de variável

$$u(y) = U(y+R_0), \quad y = R - R_0 \quad \text{e} \quad \mathcal{E} = E_{\text{vib}} - V(R_0) \quad (11.73)$$

obtem-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(y)}{dy^2} + \frac{1}{2} K y^2 u(y) = \mathcal{E} u(y) \quad (11.74)$$

A eq. (11.74) é similar a equação de Schrödinger para o movimento de um oscilador harmônico simples, como tratado no capítulo 07. De acordo com os resultados daquele capítulo, os autovalores de energia, são:

$$E_{\nu} = (\nu + 1/2) \hbar \omega_0, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (11.75)$$

onde,

$$\omega_0 = \sqrt{K/\mu} \quad (11.76)$$

Assim, da terceira eq. (11.73)

$$E_{\text{vib}} = (\nu + 1/2) \hbar \omega_0 + V(R_0)$$

ou,

$$E_{\text{vib}} = (\nu + 1/2) \hbar \omega_0 - A, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (11.77)$$

pois, como se pode ver no gráfico da Fig. 11.14, $V(R_0) = -A$.

A eq. (11.77) fornece os níveis de energia para oscilações ao longo do eixo da molécula diatômica, numa aproximação em que os dois núcleos estão conectados a uma mola rígida imaginária. Para estados eletrônicos excitados essa aproximação falha e, nesses casos, a alternativa é a utilização de uma energia potencial de Morse apropriada para a determinação de E_{vib}.

As conexões entre átomos em moléculas poli-atômicas podem ser idealizadas como sendo feitas por molas rígidas. Em tais sistemas existe um número de padrões oscilatórios denominados de modos normais. Técnicas de mecânica clássica podem ser usadas para encontrar as frequências desses modos que compõem o espectro vibracional da molécula.

Exemplo 11.3 - Mullin.

Sabendo-se que, para a molécula de O₂ os parâmetros associados à energia potencial de Morse, são

$$A = 5,2 \text{ eV} ; R_0 = 0,12 \text{ nm} ; a = 27 \text{ nm}^{-1}$$

Encontre a energia vibracional do estado fundamental e a energia de dissociação dessa molécula.

Da eq. (11.72), obtém-se a constante elástica K ,
como

$$K = 2\alpha^2 A = 2(27 \text{ nm}^{-1})^2 (5,2 \text{ eV}) = 7600 \text{ eV/nm}^2 = 1,2 \times 10^3 \text{ J/m}^2$$

Desse resultado e, do fato que $Z=16$ para o oxigênio, tem-se

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{2} 6,56 \times 10^{-14} \text{ eV} \cdot \sqrt{\frac{1,2 \times 10^3 \text{ J/m}^2}{\frac{1}{2} (16 \times 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg})}}$$

ou, $E_0 = 0,1 \text{ eV}$; ou $\lambda_0 = 18 \mu\text{m}$.

Região correspondente ao infravermelho ($0,7 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m}$).
Se o estado fundamental fosse nulo, a energia de dissociação D da molécula seria dada pela profundidade A do poço de potencial de Morse. Entretanto, como a energia do estado fundamental é $\frac{1}{2} \hbar \omega_0$, então

$$D = A - \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \quad (11.78)$$

Para o O_2 , tem-se

$$D = 5,2 - 0,1 = 5,1 \text{ eV}$$

o que concorda com resultados experimentais.

11.8 - Espectros Moleculares

As moléculas podem permanecer ligadas tanto em estados excitados quanto no estado fundamental. Os espectros de emissão e absorção das moléculas são devido as transições entre estados de energias permitidas. Por exemplo, não se pode mais classificar os estados seguindo o momento angular orbital eletrônico. Como a força exercida sobre um elétron não é uma força central (numa molécula diatômica, por exemplo, existem dois centros de atração nuclear), o momento angular orbital L não se conserva. Numa molécula diatômica contudo, a distribuição total de cargas é simétrica em relação ao eixo que conecta os núcleos de modo que a componente do momento angular na direção desse eixo se conserva. Assim, é possível definir autofunções moleculares para essa componente do momento angular da molécula.

Um outro aspecto importante é que tanto numa molécula como num átomo, não é necessário considerar o movimento de translação pois este, sendo livre, não é quantizado. Entretanto, os núcleos numa molécula podem se mover um em relação ao outro. A vibração e a rotação numa molécula diatômica são exemplos desses tipos de movimento relativo.

Por conter transições vibracionais e rotacionais, além de transições eletrônicas, o espectro molecular é relativamente mais complicado que o espectro atômico. Como se sabe agora, esses três tipos de transições possuem escalas de energia bastante diferentes, com valores típicos de ordens de grandeza

$$10, 10^{-1} \text{ e } 10^{-3} \text{ eV}$$

respectivamente. A primeira corresponde ao visível, a segunda ao infravermelho e a terceira as microondas.

De acordo com os resultados obtidos nas seções anteriores, os níveis de energia molecular devem ser obtidos por:

$$E = E_{el} + (v + \frac{1}{2}) h\nu_0 + B j(j+1) \quad (11.79)$$

onde

$$B = \frac{h^2}{2\mu R_0^2} \quad (11.80)$$

A Fig. 11.15 mostra transições que envolvem os três termos da eq. (11.79). A transição I é puramente rotacional. A transição II envolve uma mudança vibracional e uma rotacional. A transição III envolve uma mudança eletrônica com possíveis mudanças vibracional e rotacional.

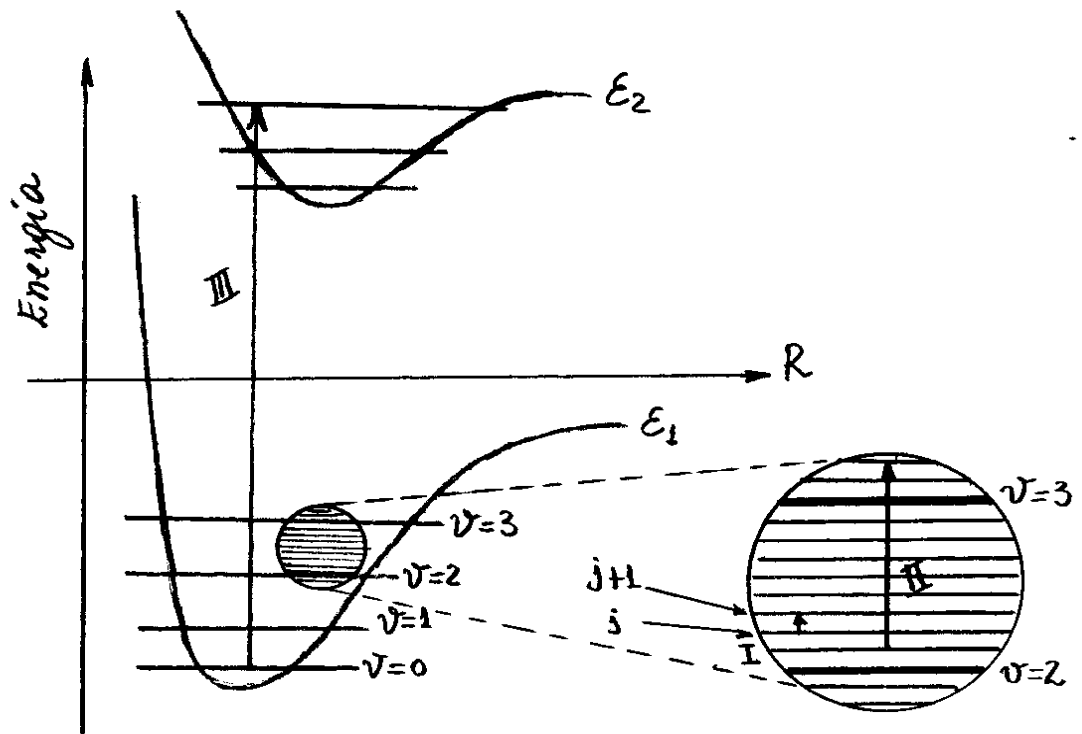


Fig. 11.15 - Transições moleculares.

Se a molécula tiver um momento de dipolo elétrico permanente, como ocorre com todas as moléculas diatômicas de núcleos diferentes, pode-se observar espectros de emissão e absorção.

A emissão de radiação é devido à rotação do dipolo elétrico e a absorção da radiação é produzida pela interação desse dipolo com o campo elétrico da radiação incidente.

Para a radiação de dipolo elétrico, as transições permitidas entre os estados são dadas por uma regra de seleção análoga a do

momento angular orbital em transições atômicas, explicitamente:

$$\Delta j = \pm 1 \quad (11.81)$$

Para um espectro de absorção $j \rightarrow j+1$ e do terceiro termo da eq. (11.82), as frequências correspondentes, são

$$h\nu = B(j+1)(j+1+1) - B j(j+1) = B [(j+1)(j+2) - j(j+1)]$$

ou,

$$h\nu = 2B(j+1) \quad ; j=0,1,2,\dots \quad (11.82)$$

Similarmente, para o espectro de emissão $j \rightarrow j-1$, tem-se

$$h\nu = B [(j-1)j - j(j+1)] = -2Bj \quad ; j=1,2,\dots \quad (11.83)$$

Em ambos os casos $h\nu$ varia linearmente com j , e as linhas espectrais são igualmente espaçadas. Por exemplo, da eq. (11.82):

$$\Delta(h\nu) = 2B(j+1+1) - 2B(j+1) = 2B(j+1) + 2B - 2B(j+1) = 2B \quad (11.83)$$

Como mostra a Fig. 11.16, juntamente com um exemplo para o HCl.

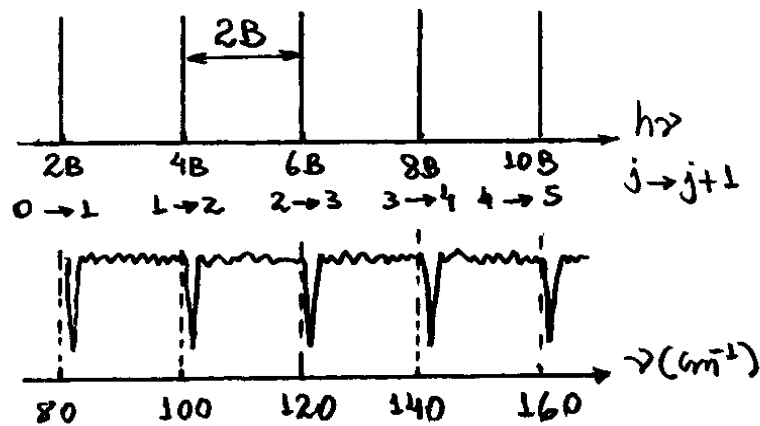


Fig. 11.16 - Forma espectral de uma transição puramente rotacional e um exemplo para o HCl.

Essas transições ocorrem nas regiões do infravermelho e microondas do espectro eletromagnético.

Do espectro rotacional de uma molécula específica pode-se determinar o valor de B , a partir da eq. (11.83), calcular o espaçamento intermolecular de equilíbrio R_0 .

Se a molécula tem um momento de dipolo elétrico permanente para a distância intermolecular de equilíbrio, haverá espectro vibracional de emissão e absorção devido às oscilações do momento de dipolo elétrico provenientes das oscilações da distância intermolecular. Para transições vibracionais, a regra de seleção de dipolo elétrico, é

$$\Delta v = \pm 1 \quad (11.88)$$

Moléculas diatômicas com núcleos idênticos não tem espectros vibracionais por não possuírem momentos de dipolo elétrico para nenhuma distância intermolecular.

A transição vibracional é frequentemente acompanhada de uma transição rotacional. No espectro de absorção vibracional, o estado inicial vibracional é usualmente $v=0$. Assim, uma excitação vibracional para $v=1$, com $j \rightarrow j+1$, de acordo com a eq. (11.82), resulta em frequências ν_R dadas por:

$$\begin{aligned} h\nu_R &= (1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + B(j+1)(j+1+1) - (0 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 - Bj(j+1) \\ &= \hbar\omega_0 + \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} + B(j+1)(j+2) - \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} - B(j+1)j \\ &= \hbar\omega_0 + B(j+1)(j+2-j) \end{aligned}$$

ou

$$h\nu_R = \hbar\omega_0 + 2B(j+1) \quad ; \quad j \rightarrow j+1 \quad ; \quad j=0,1,2,\dots \quad (11.89)$$

Excitação para $v=1$ com $j \rightarrow j-1$, resulta em frequências ν_R dadas por:

$$\begin{aligned}
 h\nu_p &= (1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + B(j-1)(j-1+1) - (0 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 - Bj(j+1) \\
 &= \hbar\omega_0 + \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} + B(j-1)j - \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} - Bj(j+1) \\
 &= \hbar\omega_0 + Bj[j-1 - (j+1)]
 \end{aligned}$$

ou,

$$h\nu_p = \hbar\omega_0 - 2Bj; \quad j \rightarrow j-1; \quad j=1, 2, \dots \quad (11.90)$$

Aqui j deve iniciar-se em $j=1$ uma vez que a transição é de j para $j-1$. As transições (11.89) e (11.90) são identificadas por ramos R e P. Cada um desses ramos fornece um grupo de linhas resultante de transições puramente rotacionais, porém suas frequências ocorrem em intervalos centrados em $\hbar\omega_0$ na região do infravermelho.

A Fig. 11.17 mostra como o espectro vibracional-rotacional desdobra em dois ramos de acordo com as eqs. (11.89) e (11.90), além de um exemplo para moléculas diatômicas.

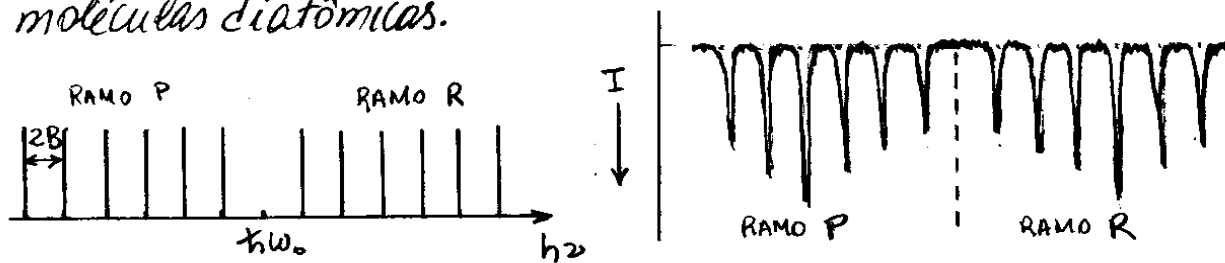


Fig. 11.17 - Forma espectral de transições vibracional-rotacional e exemplo para moléculas diatômicas.

Note-se que existe uma lacuna ("gap") entre os dois ramos na frequência vibracional $\nu_0 = \omega_0/2\pi$.

Isso existe porque $j=-1$ não ocorre na eq. (11.89) e $j=0$ não ocorre na eq. (11.90), onde ambos resultaria em $\nu_R = \nu_P = \omega_0/2\pi$.

No caso de mudanças de energias eletrônicas, tal como aquela identificada por III na Fig. 11.15, as transições também podem ser determinadas da eq. (11.82). Entretanto, deve-se notar que agora ω_0 e B não são mantidos constantes durante a transição eletrônica. O valor da frequência ω_0 é dado por $\omega_0 = \sqrt{k/\mu} = \sqrt{2a^2A/\mu}$, e A é o ponto de mínimo do potencial de Morse o qual depende do estado eletrônico. O valor de B depende da separação internuclear R_0 , de acordo com a eq. (11.83), e o valor de R_0 varia também com o estado eletrônico. Na Fig. 11.15, nota-se que os mínimos em E_1 e E_2 ocorrem para valores diferentes de R .

O espectro de absorção associado às mudanças nas energias eletrônica e vibracional, é

$$h\nu_{ev} = E_{\nu',s'} + (v'+1/2)h\omega_0' - (v+1/2)h\omega_0 \quad (11.91)$$

onde ω_0 e ω_0' são as frequências vibracionais associadas aos estados inicial e final, s e v são os números quânticos associados aos estados iniciais eletrônico e vibracional, e s' e v' são aqueles associados aos estados finais. No processo de absorção, os estados iniciais eletrônico e vibracional são usualmente os estados fundamentais $s=0$ e $v=0$.

A eq. (11.91) fornece um conjunto de transições cujas frequências ocorrem desde o infravermelho próximo até o ultravioleta.

As transições rotacionais ocorrem simultaneamente com as transições eletrônica-vibracional e, é tratada como uma estrutura fina do espectro. A estrutura rotacional desdobra as linhas eletrônica-vibracional em bandas de energia formadas por linhas de espacamentos muito estreitas. Mais uma vez, a regra de seleção, é $\Delta j = \pm 1$, tal que existe um ramo R correspondente a $j \rightarrow j+1$, com trocas de energias dadas, por

$$h\nu_R = h\nu_{ev} + B'(j+1)(j+2) - Bj(j+1) \quad ; \quad j=0,1,2,\dots$$

$$= h\nu_{ev} + B'(j^2 + 2j + j + 2) - Bj^2 - Bj$$

$$= h\nu_{ev} + B'j^2 + 3B'j + 2B' - Bj^2 - Bj$$

ou,

$$h\nu_R = h\nu_{ev} + (B' - B)j^2 + (3B' - B)j + 2B' \quad ; \quad j=0,1,2,\dots \quad (11.92)$$

e um ramo P para $j \rightarrow j-1$ dadas, por

$$h\nu_P = h\nu_{ev} + B'j(j-1) - Bj(j+1) \quad ; \quad j=1,2,\dots$$

$$= h\nu_{ev} + B'j^2 - B'j - Bj^2 - Bj$$

ou,

$$h\nu_P = h\nu_{ev} + (B' - B)j^2 - (B' + B)j \quad ; \quad j=1,2,\dots \quad (11.93)$$

Como $B \neq B'$, agora as linhas espectrais não são mais igualmente espaçadas.

Além disso, as frequências ν_R e ν_P aumentam quadraticamente com j . A função $\nu_P(j)$ é uma equação do 2º grau do tipo $\nu_P = aj^2 + bj + c$, cujo ponto de mínimo ocorre, para

$$j = -\frac{b}{2a} = \frac{L}{2} \frac{(B'+B)}{(B'-B)}$$

que, substituído na eq. (11.93) resulta, em

$$\nu_{P \min} = \nu_{ev} - \frac{1}{4h} \frac{(B'+B)^2}{(B'-B)} \quad (11.94)$$

Assim se $B' > B$, a função $\nu_P(j)$ tem um mínimo que é menor do que ν_{ev} . Nessa região, de baixa derivada, as linhas são mais juntas do que para outros valores de j , como mostra o espectro da Fig. 11.18.

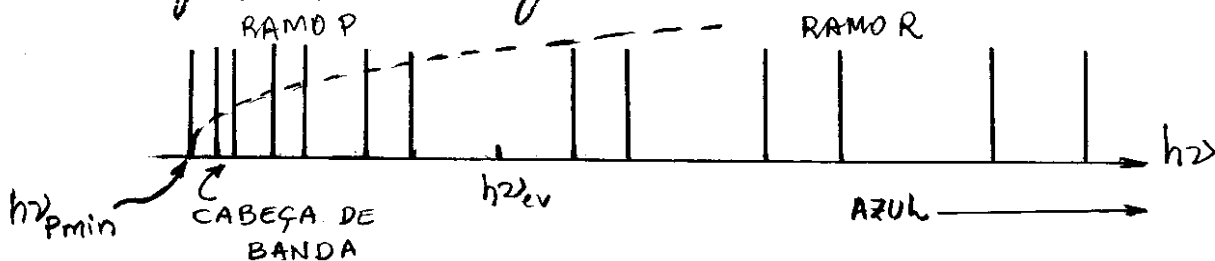
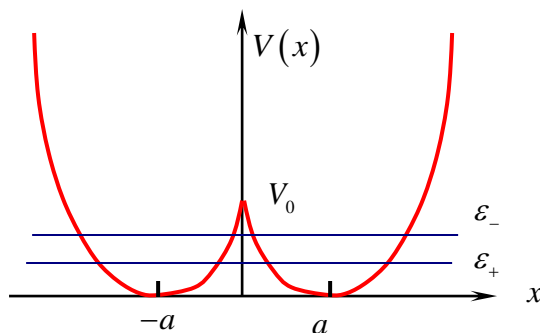


Fig. 11.18 - Espectro de transições eletrônicas para $B' > B$.

Diz-se que a banda se degrada para o azul (alta frequência) e tem uma cabeça de banda no vermelho (baixa frequência). Se $B' < B$ as posições dessas bandas são invertidas.

Lista de Exercícios

- 1- Dos denominados elementos de gases nobres qual, em sua opinião, formaria mais facilmente moléculas com outros elementos? Justifique.
- 2- Explique a diferença entre ligação molecular por tunelamento e a ligação covalente.
- 3- Quais, ou qual, os tipos de ligações que podem ocorrer nas moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 e CO_2 ? Justifique.
- 4- A energia de vibração do estado fundamental do HCl é cerca de dez vezes maior do que a do $NaCl$. Mostre que é aceitável considerando os fatores que determinam esta grandeza.
- 5- A assimetria na curva de energia potencial de ligação molecular explica a expansão térmica dos materiais. Como se pode usar informações dos espectros moleculares para determinar a forma dessa curva?
- 6- Uma partícula de massa m move-se num potencial de dupla oscilação dado por $V(x) = \frac{1}{2}k(|x| - a)^2$, cujo comportamento é mostrado na figura abaixo.



Quando a separação $2a$ entre os poços do potencial é suficientemente grande, as autofunções para os dois estados mais baixos, com boa aproximação, são

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a \pm \phi_{-a})$$

onde $\phi_{\pm a}(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha(x \mp a)^2}$ são as autofunções dos estados fundamentais de cada oscilador entrados em

$$x = \pm a, \quad \alpha = \frac{1}{2\hbar} m\omega_0 \quad \text{e} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

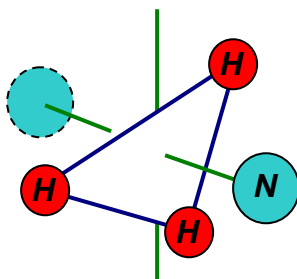
(a) Mostre que as energias para os dois estados mais baixos podem ser escritas na forma

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 + G \pm S$$

onde $G = \int \phi_{-a}^2 \bar{V}(x) dx$ e $S = \int \phi_a \bar{V}(x) \phi_{-a} dx$ com $\bar{V} = -k(x + |x|)a$, e $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ é o estado fundamental de cada oscilador individualmente.

(b) Calcule S e mostre que a separação entre os dois estados mais baixos $\Delta\varepsilon = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$ é proporcional a $e^{-2\alpha a^2}$.

7- A molécula de amônia NH_3 tem uma estrutura tetraédrica como mostra a figura abaixo.



O átomo de nitrogênio tem duas posições equivalentes, de um lado ou de outro, de um plano formado pelos três átomos de hidrogênio. O nitrogênio pode tunelar entre as duas posições e assim tem uma função de onda análogo ao do elétron no H_2^+ ou a da partícula da questão 01. A diferença entre os níveis de energia mais baixo, é

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_- - \varepsilon_+ = 9,8 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

(a) Encontre a frequência $\nu = \Delta\varepsilon/h$ de ocorrência de inversão de posição do átomo de nitrogênio.

(b) Use o modelo do potencial apresentado na questão 01, assumindo $a = 0,038 \text{ nm}$, para calcular a altura V_0 da barreira de separação entre os poços.

8- Qual é a autofunção eletrônica do estado fundamental do He^+ ? Mostre que

$$\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \right]$$

para o H_2^+ , não se reduz a ela quando $R \rightarrow \infty$.

9- Uma alternativa para a construção da função de onda eletrônica Heitler–London para o H_2 pode ser efetuada por meio do método do **orbital molecular**. Dois elétrons, de spins opostos, são considerados estar no mesmo estado orbital

$$\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \right]$$

do H_2^+ , do mesmo modo que dois elétrons são colocados no orbital $1s$ para descrever o átomo de Hélio. A autofunção para o H_2 seria, então

$$\psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2)\chi^A(1,2)$$

Mostre que esta autofunção é anti-simétrica.

9- O potencial de ionização para o hidrogênio é $I_0 = 13,6 \text{ eV}$. A afinidade eletrônica do Fluor é $A_0 = 0,8 \text{ eV}$. Calcule a energia Q necessária para remover o elétron do iôn negativo e retorna-lo ao iôn positivo de origem para a molécula de HF . Comparando-se essa energia para o HF com o caso do LiF , qual dessas moléculas tem maior taxa de ligação iônica em relação a ligação covalente? Justifique.

10- A separação de equilíbrio para os dois núcleos no HF é $R_0 = 0,092 \text{ nm}$. O valor experimental do momento de dipolo elétrico dessa é $p_{\text{exp}} = 0,6 \times 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}$. Calcule $\frac{p_{\text{exp}}}{eR_0}$, compare com o caso do LiF e verifique se o resultado confirma sua resposta da questão 09.

11- Verifique que a autofunção

$$\psi(1,2) = \left\{ \begin{aligned} & A \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{2s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right] \\ & + B \phi_{2s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) + C \phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \end{aligned} \right\} \chi^A(1,2)$$

é normalizada, se

$$A^2 + B^2 + C^2 = 1$$

12- Use o valor de $\frac{P_{\text{exp}}}{eR_0}$ para o HF calculada na questão 10, para encontrar os coeficientes A e C da função de onda dessa molécula assumindo $B = 0$.

13- Uma forma empírica de expressar a função energia potencial de uma molécula cuja ligação mais importante é iônica é:

$$V(R) = \alpha e^{-aR} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

onde o termo repulsivo αe^{-aR} , inclui a energia de repulsão devido ao princípio de Pauli $\epsilon_p(R)$ e o calor de formação Q . Os parâmetros α e a variam de molécula para molécula e são obtidos em experimentos espectroscópicos. O comportamento geral desse potencial em função da distância internuclear R , é mostrado na Figura ao lado. Esse potencial é válido para distâncias internucleares pequenas ($R \ll R_0$) mas não para $R \rightarrow 0$. Nos experimentos espectroscópicos é possível medir a posição de equilíbrio R_0 e a curvatura K da função $V(R)$ no

ponto $R = R_0$. (a) Da condição de que $\left[\frac{dV(R)}{dR} \right]_{R=R_0} = 0$, mostre

que:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{aR_0}}{aR_0^2}$$

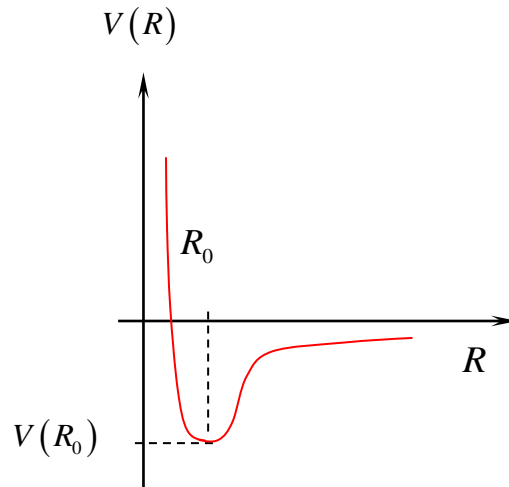
(b) Calcule a curvatura $K = \left[\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right]_{R=R_0}$ no ponto $R = R_0$ e, usando o valor de α calculado no item (a),

mostre que:

$$a = \frac{1}{R_0} \left(2 + 4\pi\epsilon_0 \frac{KR_0^3}{e^2} \right)$$

(c) Sabendo-se que o espectro molecular do LiF mostra uma separação de equilíbrio $R_0 = 0,156 \text{ nm}$ e uma curvatura da energia potencial $K = 248 \text{ J/m}^2$. Escreva a energia potencial $V(R)$ para essa molécula e calcule a energia de dissociação $D = -V(R_0) - Q$ para esse caso. Para o LiF , $I = 5,4 \text{ eV}$ e $A = 3,4 \text{ eV}$.

Resp.: $V(R) = \left(688e^{-39,2R} - \frac{1,44}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \text{ eV}$, com R em nm , $D = -5,7 \text{ eV}$



14- A separação internuclear do $NaCl$ é $R_0 = 0,236nm$. Dados espectroscópicos mostram que a curvatura do potencial dessa molécula, é $K = 109J/m^2$. A energia de ionização do sódio é $I_0 = 5,1eV$ e a afinidade eletrônica do cloro é $A_0 = 3,65eV$. (a) Desses valores, calcule os parâmetros α e a na equação

$$V(R) = \alpha e^{-aR} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

(b) Encontre a energia de dissociação $D = -V(R_0) - Q$ e compare o resultado com o valor experimental $D_{exp} = 4,22eV$.

15- Mostre que o potencial de Lenard-Jones 12-6, $V_{LJ}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$, tem um mínimo $-\epsilon$ para uma separação internuclear $R_0 = 2^{1/6} \sigma$.

16- Sabendo-se que $\epsilon = 1,05 \times 10^{-2} eV$ para o potencial de Lenard-Jones 12-6 da molécula de argônio, calcule a temperatura necessária para dissociá-la.

17- Substitua a equação $U(R) = RF(R)$ na equação

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dF}{dR} \right) + V(R)F(R) = E_{vib}F(R)$$

para mostrar que esta se reduz, a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2U(R)}{dR^2} + V(R)U(R) = E_{vib}U(R)$$

18- Por meio da determinação da curvatura K do mínimo do potencial de Lenard-Jones 12-6, calcule a energia do ponto zero do oscilador harmônico $\frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ associada a molécula de argônio Ar_2 . Repita os cálculos para a molécula de He_2 sabendo-se que, para esse caso, $\sigma = 0,256nm$ e $\epsilon = 8,79 \times 10^{-4} eV$. A partir desses resultados, o que se pode dizer sobre a formação da molécula de He_2 ?

19- Os parâmetros do potencial de Morse

$$V(R) = A \left[e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right]$$

para a interação $H-H$, são $A = 4,75eV$, $R_0 = 0,074nm$ e $a = 19,5nm^{-1}$. Calcule a frequência vibracional

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \sqrt{\frac{2a^2 A}{\mu}}$$
 e a energia de dissociação $D = A - \frac{1}{2} \hbar \omega_0$, para a molécula de H_2 .

20- A separação internuclear para a molécula de CO é $R_0 = 0,113nm$, a energia de dissociação é $D = 9,60eV$ e a frequência vibracional é $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 6,51 \times 10^{13} Hz$. Use esses dados para encontrar os parâmetros do potencial de Morse para a interação entre o carbono e o oxigênio.

21- A separação entre linhas espectrais num espectro puramente rotacional do HCl é $6,35 \times 10^{11} Hz$. Use essa informação para encontrar o espaçamento internuclear R_0 dessa molécula.

CAPÍTULO 12 – ESTATÍSTICA QUÂNTICA

ÍNDICE

- 12-1- Introdução
- 12.2- Indistinguibilidade de Partículas
- 12.3- Função de Distribuição Estatística
 - 12.3.1- Estatística de Maxwell – Boltzmann
 - 12.3.2- Estatística de Fermi – Dirac
 - 12.3.3- Estatística de Bose - Einstein
- 12.4- Problema da Partícula Livre e Limite das Altas Temperaturas
- 12.5- Estatística de Gases Ideais
- 12.6- Estatística de Fótons
- 12.7- Modelo de Einstein para Sólidos – Estatística de Osciladores Atômicos
- 12.8- Modelo de Debye para Sólidos – Estatística de Fônons
- 12.9- O limite de Baixas Temperaturas para Férmions
- 12.10- Lasers e Masers – Facultativo
- 12.11- Holografia - Facultativo

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **6 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 12

ESTATÍSTICA QUÂNTICA

12.1. Introdução

A medida que o número de partículas de um sistema físico é aumentado, fica cada vez mais complicada a análise detalhada do seu comportamento. Pode-se imaginar como seria difícil descrever o movimento de uma molécula de um gás num sistema contendo milhares dessas partículas. Entretanto, é possível estimar diversas variáveis macroscópicas do sistema, tais como pressão e temperatura, sem a necessidade de se conhecer detalhes do movimento de cada partícula.

Quando se aplica as leis de conservação a um sistema de muitas partículas, é possível ignorar detalhes do movimento ou interações de cada partícula e deduzir propriedades simples do sistema a partir de considerações exclusivamente estatísticas.

O caso mais simples é aquele em que o sistema é isolado, contendo um grande número de partículas clássicas (partículas quânticas distinguíveis) em equilíbrio térmico a uma temperatura T .

Para atingir o equilíbrio térmico, as partículas trocam energia, tal que a energia de cada partícula deve flutuar em torno de uma média. A teoria clássica da mecânica estatística mostra que as energias das diferentes partículas se distribuem de acordo com uma função de distribuição de probabilidades, denominada de distribuição de Boltzmann, que depende da temperatura T .

De posse das probabilidades com que as partículas ocupam diferentes estados de energia, pode-se obter uma série de propriedades macroscópicas importantes de todo o sistema.

Um exemplo específico de distribuição de Boltzmann, estudado frequentemente nos cursos de Física básica, é a distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas de um gás, descrita por $N(v)dv$, que dá a probabilidade de que uma molécula tenha velocidade entre v e $v+dv$. A partir da distribuição de Maxwell pode-se calcular propriedades macroscópicas relacionadas ao gás, tais como pressão e temperatura.

Neste capítulo, propõe-se analisar funções de distribuição aplicáveis a partículas quânticas indistinguíveis. Ver-se-á que existem duas

possibilidades diferentes para esse caso: uma distribuição de Bose-Einstein, que se aplica a partículas descritas por autofunções simétricas (bósons) e uma distribuição de Fermi-Dirac, que se aplica a partículas descritas por autofunções anti-simétricas (férmions).

Iniciá-se o estudo com a revisão dos procedimentos usados na mecânica estatística clássica que deram origem a distribuição de Boltzmann, que será denominada aqui de distribuição de Maxwell-Boltzmann. Será visto, então, como os aspectos quânticos exigem mudanças significativas nos procedimentos clássicos.

Logo em seguida, deve-se deduzir as funções de distribuição quântica a partir da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Finalmente, deve-se considerar alguns exemplos de aplicações comparando-os, sempre que possível, com resultados experimentais.

12.2 - Indistinguibilidade de Partículas.

Se as ondas de de Broglie de duas partículas idênticas A e B se sobrepoem durante um processo de interação, então não se pode identificar essas partículas posteriormente.

Já foi visto, que essas propriedades de colisões microscópicas podem ser tratadas por meio de funções de onda do par de partículas em termos de simetria e anti-simetria. Nas casas em que a função energia potencial V é a soma das funções individuais de cada partícula, tem-se

$$V(1,2) = V(1) + V(2) \quad (12.1)$$

As soluções da equação de Schrödinger tem a forma

$$\psi_{\alpha\beta}(1,2) = \begin{cases} \psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) \\ \text{ou} \\ \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2) \end{cases} \quad (12.2)$$

onde, $\psi_{\alpha}(i)$, ou $\psi_{\beta}(i)$, são soluções da equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(i) \right] \psi_{\alpha}(i) = E_{\alpha} \psi_{\alpha}(i) \quad (12.3)$$

onde E_{α} é um autovalor de energia e ψ_{α} é a auto-função de uma partícula. Como se viu no Capítulo 10, existe então duas formas diferentes para a função de onda para as duas partículas:

Um estado anti-simétrico

$$\psi_{\alpha\beta}^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) - \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)] \quad (12.4)$$

que satisfaz a condição

$$\psi_{\alpha\beta}^A(1,2) = -\psi_{\alpha\beta}^A(2,1) \quad (12.5)$$

e um estado simétrico

$$\psi_{\alpha\beta}^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) + \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)] \quad (12.6)$$

que satisfaz a condição

$$\psi_{\alpha\beta}^S(1,2) = \psi_{\alpha\beta}^S(2,1) \quad (12.7)$$

Todas as partículas que tem spins semi-inteiros ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) tem auto-funções anti-simétricas e são conhecidas como férmions. Entre elas, incluem-se elétrons, prótons, neutrons e compostas de número ímpar de partículas, tais como átomos de ^3He e outros. Todas essas partículas devem satisfazer a estatística de Fermi-Dirac.

Todas as partículas que tem spins inteiros ($0, 1, 2, \dots$) tem auto-funções simétricas e são conhecidas como bósons. Entre elas, incluem-se fótons, mésons, fônons e compostas de número par de partículas, tais como átomos de ^4He e outros. Todas essas partículas devem satisfazer a estatística de Bose-Einstein.

Na notação ${}^3\text{He}$ e ${}^4\text{He}$ os números sobrescritos se referem as massas atômicas A do átomo. No núcleo do átomo de Hélio existem dois prótons e dois nêutrons quando $A=4$, e dois prótons e um nêutron quando $A=3$. No estado fundamental, o spin total do ${}^4\text{He}$ é nulo e do ${}^3\text{He}$ é $\frac{1}{2}$, pois pares de elétrons e pares de partículas nucleares possuem spins invertidos.

A densidade de probabilidade para qualquer partícula será:

$$|\psi_{\alpha\beta}(1,2)|^2 = \frac{1}{2} \left\{ \psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}^*(2) \psi_{\beta}(2) + \psi_{\beta}^*(1) \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}^*(2) \psi_{\alpha}(2) \right. \\ \left. + g \left[\psi_{\alpha}^*(1) \psi_{\beta}(1) \psi_{\beta}^*(2) \psi_{\alpha}(2) + \psi_{\beta}^*(1) \psi_{\alpha}(1) \psi_{\alpha}^*(2) \psi_{\beta}(2) \right] \right\} \quad (12.8)$$

onde $g = +1$ para bósons, $g = -1$ para férmions e $g = 0$ para partículas distinguíveis. Uma interpretação intuitiva dos vários termos da eq. (12.8) é mostrado na Fig. 12.1.

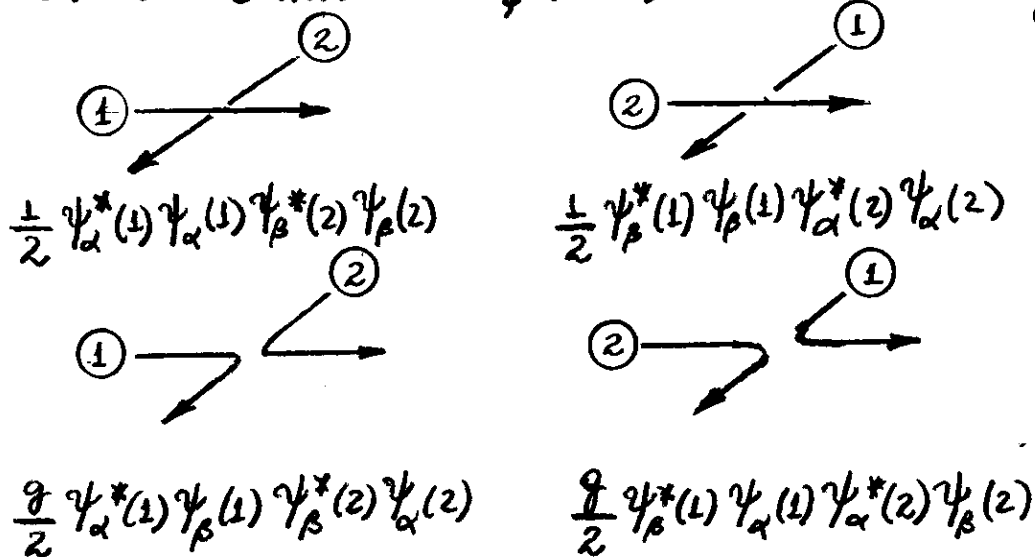


Fig. 12.1 - Descrição intuitiva dos termos presentes na eq. (12.8).

O 1º termo representa uma interação na qual a partícula 1 está no estado α e a partícula 2 está no estado β ambas antes e depois da Colisão.

No 2º termo a partícula 1 está em β e a partícula 2 em α ambas antes e depois da Colisão.

Se semente esses dois termos existem, isto é, se $g=0$, o resultado final seria equivalente a situação na qual as partículas são distinguíveis, com, por exemplo, a partícula 1 pintada de azul e a partícula 2 pintada de vermelha. Os efeitos relacionados à simetria estão contidos no terceiro e quarto termos, identificados como termos de interferência quântica ou termos de troca.

No 3º termo a partícula 1 inicia-se em β e a partícula 2 em α . Após a Colisão, as duas partículas trocam de estado.

No 4º termo a partícula 2 inicia-se em β e a partícula 1 em α . Após a Colisão, as duas partículas trocam de estado.

Partículas de mesma espécie, tal como uma coleção de bolinhas iguais e de cores diferentes, são distinguíveis e podem ser descritas por qualquer um dos termos da eq. (12.2).

Tais partículas de fato não ocorrem na natureza, mas tem uma grande importância conceitual. Tais partículas são ditas obedecerem a estatística de Maxwell-Boltzmann. Nota-se-a, posteriormente, que férmions e bósons podem ser tratados por meio da estatística de Maxwell-Boltzmann em temperaturas suficientemente altas.

Pode-se verificar sobre quais condições o efeito quântico torna-se importante considerando-se, localização ou deslocalização espacial, de um par de funções de onda do tipo $\psi_\alpha(i)$ e $\psi_\beta(j)$. Suponha, por exemplo, que a diferença principal entre $\psi_\alpha(1)$ e $\psi_\beta(2)$ é que as partículas são separadas por uma distância a . Um exemplo como esse já foi visto no Capítulo anterior, onde a autofunção molecular do H_2 foi escrita em termos de orbitais atômicos $1s$ localizados nas posições dos dois prótons. Se o comprimento de onda de de Broglie $\lambda \ll a$, termos de interferência na eq. (12.8) anulam-se e, é válida a estatística de Maxwell-Boltzmann. Por outro lado, se $\lambda > a$, as autofunções sofrem-se, os termos de interferência tornam-se importantes, e os efeitos quânticos ficam evidentes. Aspectos técnicos do comprimento de onda de de Broglie serão considerados posteriormente.

Sabe-se que as funções fermiônicas da eq. (12.4) anulam-se, de acordo com o princípio de Pauli, quando ambas as partículas ocupam o mesmo estado, isto é

$$\psi_{\alpha\alpha}^A(1,2) = 0 \quad (12.9)$$

Diz-se que os férmions são antisociáveis. Por outro lado, bósons são sociáveis, isto é, tem uma forte tendência de ocupar os mesmos estados, ou os mesmo lugares no espaço.

Para se avaliar o grau de tendência de ocupação de um mesmo lugar no espaço das partículas, adota-se $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{r}$ na eq. (12.8), isto é

$$\begin{aligned} |\psi_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r})|^2 &= \frac{1}{2} \left\{ |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 + |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 \right. \\ &\quad \left. + g \left[|\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 + |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 2 |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 + 2g |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 \right\} \end{aligned}$$

ou,

$$|\psi_{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r})|^2 = |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{r})|^2 (1+g) \quad (12.10)$$

No caso de férmions $g = -1$ e esta expressão anula-se como esperado. Para o caso de partículas que satisficam a estatística de Maxwell-Boltzmann $g = 0$ e $(1+g) = 1$, enquanto para bósons $g = 1$ e $(1+g) = 2$.

A forte tendência que os bósons tem de ocupar os mesmos lugares (ou estados) é importante para a compreensão de diversos fenômenos físicos, tal como a superfluidez do Hélio líquido ${}^4\text{He}$.

Sabe-se que as auto-funções de um sistema com mais de uma partícula, podem ser descritas por determinantes de Slater.

No caso de bósons, o determinante de Slater deve ser escrito por extenso, na forma de uma perce, em que os sinais (-) devem ser trocados pelo sinal (+). O resultado é uma função simétrica com a troca de estados entre pares de partículas. Por exemplo, no caso de três bósons ocupando três estados α, β e γ , tem-se

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha\beta\gamma}^S = \frac{1}{\sqrt{3!}} & [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)\psi_{\gamma}(3) + \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\gamma}(3) \\ & + \psi_{\gamma}(1)\psi_{\beta}(2)\psi_{\alpha}(3) + \psi_{\alpha}(1)\psi_{\gamma}(2)\psi_{\beta}(3) \\ & + \psi_{\beta}(1)\psi_{\gamma}(2)\psi_{\alpha}(3) + \psi_{\gamma}(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(3)] \quad (12.11) \end{aligned}$$

12.3 - Função de Distribuição Estatística.

Uma função de distribuição n_i fornece o número médio de partículas que ocupam estados de energia E_i a temperatura T .

Se a temperatura do sistema é aumentada, as partículas são redistribuídas a estados de mais altas energias e n_i é alterado. Espera-se que a função de distribuição dependa da natureza das partículas? No caso de Férmions, n_i deve ser zero ou um, por causa do princípio de Pauli (o estado encontra-se vazio ou ocupado por uma única partícula). Para bósons, n_i tem um comportamento consistente com a forte tendência das partículas de ocupar o mesmo estado.

Deseja-se analisar um sistema termodinâmico em que o número de partículas pode ser trocado com o meio externo. Para se medir qualquer quantidade termodinâmica, tal como pressão e temperatura, introduz-se no sistema um instrumento de medida calibrado e, em seguida, procede-se sua leitura por um período suficientemente longo. Cálculos teóricos das mesmas quantidades podem ser efetuados resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema de muitas corpos. Na verdade, essa é a grande dificuldade. A alternativa a esse tratamento, é examinar o comportamento da média de um grande número de sistemas equivalentes de uma só vez.

Considere-se uma caixa contendo um grande número de partículas. As partículas na caixa podem ocupar qualquer um dos níveis de energia $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$

Tais níveis de energia podem ser ocupados por n_1, n_2, \dots partículas, respectivamente. Para se encontrar valores médios de n_i , um número M grande de caixas aparentemente idênticas, cada uma com um certo número de partículas, são examinadas.

O conjunto dessas caixas constitui-se o que se chama de "ensemble" estatístico, e é ilustrado na Fig. 12.2.

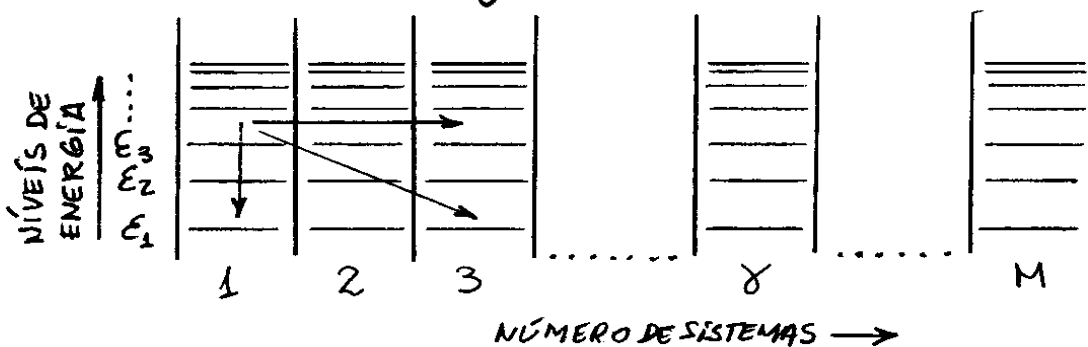


Fig. 12.2 - Ensemble de M sistemas idênticos.

O ensemble estatístico especifica os estados microscópicos, ou microestados, de um sistema físico no equilíbrio.

Do ponto de vista de trocas de temperatura e partículas, os sistemas físicos podem assumir três diferentes tipos de ensembles estatísticos:

1. Ensemble Microcanônico: É utilizado para sistemas físicos isolados com energia total invariante. Nesse caso, a estatística utilizada adota uma teoria de probabilidades iguais a priori.

2. Ensemble Canônico: É utilizado para sistemas que estão em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, fixa e impermeável. Nesse caso, a energia total do sistema pode variar e uma função de distribuição estatística apropriada é necessária para a descrição da teoria de probabilidade.

3. Ensemble Grande Canônico: É utilizado para sistemas que estão em contato com um reservatório de calor e partículas por meio de uma parede diatérmica, fixa e permeável. Nesse caso, energia total e número de partículas do sistema podem variar e uma função de distribuição estatística apropriada é necessária para a descrição da teoria de probabilidade.

Cada um desses ensembles deve estabelecer alguma conexão com a termodinâmica através de determinadas variáveis macroscópicas.

Propõe-se aqui analisar estatísticas de partículas

de diferentes naturezas quânticas sem se preocupar com os detalhes dos diferentes tipos de ensembles.

Por causa das possíveis variações dos estados das partículas em cada sistema de um determinado ensemble como o da Fig. 12.2, o nível E_i de um sistema particular γ pode conter $n_i^{(\gamma)}$ partículas. Por causa também das possíveis variações do número de partículas $N^{(\gamma)}$, a medida que os estados do sistema γ são alterados, tem-se

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(\gamma)} = N^{(\gamma)} \quad (12.12)$$

uma vez que se tem infinitos níveis de energia.

Se, em média, o valor de $N^{(\gamma)}$ é igual a N para cada um dos M sistemas, então

$$\sum_{\gamma=1}^M N^{(\gamma)} = MN = N_0 \quad (12.13)$$

Por outro lado, se existem N_i partículas no nível de energia E_i em todos os M sistemas, então

$$\sum_{\gamma=1}^M n_i^{(\gamma)} = N_i \quad (12.14)$$

A média do número $n_i^{(\gamma)}$ de partículas nos estados de energia E_i em qualquer um dos M sistemas do ensemble, é

$$n_i = \langle n_i^{(\gamma)} \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\gamma=1}^M n_i^{(\gamma)} = \frac{N_i}{M} \quad (12.15)$$

onde usou-se a eq. (12.14).

Ainda da eq. (12.14) e da eq. (12.12), tem-se

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{r=1}^M n_i^{(r)} = \sum_{r=1}^M \sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(r)} = \sum_{r=1}^M N^{(r)}$$

ou, da eq. (12.13)

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = MN \equiv N_0 \quad (12.16) \leftarrow$$

Por outro lado, se $E^{(r)}$ é a energia total do sistema r , então

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i^{(r)} \epsilon_i = E^{(r)} \quad (12.17)$$

de onde se pode tirar o valor médio da energia de cada um dos M sistemas do ensemble como o segue

$$E \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{M} \sum_{r=1}^M E^{(r)} \quad (12.18)$$

Da eq. (12.14) e (12.17), tem-se

$$\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i \sum_{r=1}^M n_i^{(r)} = \sum_{r=1}^M \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i n_i^{(r)} = \sum_{r=1}^M E^{(r)}$$

ou, da eq. (12.18)

$$\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = ME \equiv E_0 \quad (12.19) \leftarrow$$

As eqs. (12.16) e (12.19) são denominadas equações de vínculos, associadas ao número total N_0 e a energia total E_0 de todos sistemas do ensemble.

Da eq. (12.15), $N_i = Mn_i$, de modo que os vínculos dados nas eqs. (12.16) e (12.19) podem ser reescritos como:

$$N \equiv \langle N \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} N_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} Mn_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (12.20)$$

$$E \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i Mn_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \epsilon_i \quad (12.21)$$

A estatística quântica busca a distribuição mais provável de partículas nos níveis de energia ϵ_i , de um ensemble estatístico formado por M sistemas idênticos. Tal distribuição depende fundamentalmente da natureza quântica (distinguidade) das partículas analisadas.

Inicialmente, procura-se obter o número $W(N_i)$ de possíveis permutações (ou número total de microestados) que se pode fazer com $MN \equiv N_0$ partículas do ensemble, sem alterar o número N_i de partículas em cada nível i . O número de microestados $W(N_i)$ pode ser encontrado permutando-se todas as partículas, horizontalmente no mesmo nível de energia ϵ_i de todos os M sistemas do ensemble, verticalmente entre diferentes níveis de energia de um mesmo sistema, e diagonalmente entre diferentes níveis de energia de diferentes sistemas, como ilustrado na Fig. 12.2.

No equilíbrio térmico, qualquer um dos microestados definidos por $w(N_i)$ pode ocorrer com igual probabilidade e, por causa disso, $w(N_i)$ é conhecido como probabilidade termodinâmica.

Independentemente da natureza quântica das partículas do sistema, é possível mostrar que o comportamento da função $w(N_i)$ com N_i apresenta sempre um ponto de máximo. Assim, deve existir um número de partículas N_i no nível de energia E_i com maior probabilidade de ocorrer. Tal valor de N_i pode ser calculado por um processo de maximização da função $w(N_i)$.

Exemplo 12.1 - FACULTATIVO.

Use a definição do desvio da média $\Delta A = A - \langle A \rangle$, de uma grandeza A , para mostrar que num ensemble o desvio médio quadrático da energia total $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$ do seu valor médio, é dado por

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle (\Delta E)^2 \rangle = N (\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2)$$

onde $\langle \epsilon \rangle$ e $\langle \epsilon^2 \rangle$ são energias médias associadas a uma única partícula, e N é o número total de partículas.

Como $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$, então

$$\langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \epsilon_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \epsilon_i \rangle = N \langle \epsilon \rangle \quad (12.22)$$

Assim, pode-se escrever

$$\Delta E = E - \langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - N \langle E \rangle = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i - \langle E \rangle) = \sum_{i=1}^N \Delta \epsilon_i$$

de onde conclui-se, que

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta \epsilon_i \rangle = 0 \quad (12.23)$$

pois

$$\langle \Delta \epsilon_i \rangle = \langle \epsilon_i - \langle \epsilon_i \rangle \rangle = 0$$

Por outro lado, tem-se

$$(\Delta E)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \Delta \epsilon_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \Delta \epsilon_j \right) = \sum_{i=1}^N (\Delta \epsilon_i)^2 + \sum_{j \neq i}^N (\Delta \epsilon_i) (\Delta \epsilon_j)$$

portanto,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \epsilon_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j}^N \langle \Delta \epsilon_i \Delta \epsilon_j \rangle$$

porém, como $i \neq j$ e cada componente ϵ_i e ϵ_j são estatisticamente independentes, então

$$\langle \Delta \epsilon_i \Delta \epsilon_j \rangle = \langle \Delta \epsilon_i \rangle \langle \Delta \epsilon_j \rangle = 0$$

Logo, como na eq. (12.22), tem-se

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta E_i)^2 \rangle = N \langle (\Delta E)^2 \rangle = N \langle \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \rangle$$

ou,

$$(\Delta E)^2 = N \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (12.24)$$

12.3.1 - Estatística de Maxwell-Boltzmann.

A estatística de Maxwell-Boltzmann busca a distribuição de partículas clássicas, ou quânticas distinguíveis, mais provável nos níveis de energia E_i de um ensemble formado por M sistemas idênticos. O número de microestados $W(N_i)$ apropriado para tais partículas deve ser obtido a partir do procedimento discutido no final da seqüência anterior.

O número de maneiras de se permutar horizontalmente N_i partículas no nível de energia E_i dos M sistemas do ensemble, pode ser determinado como segue:

A primeira das N_i partículas pode ser colocada em qualquer um dos M sistemas do ensemble, existindo, portanto, M maneiras de se fazer isso. O mesmo deve ocorrer para a segunda das N_i partículas. Para cada escolha de localização da primeira partícula, permanece ainda um número M de escolhas para a segunda partícula. Assim, existem M^2 maneiras distintas de se permutar as duas primeiras partículas no nível E_i dos M sistemas do ensemble.

Seguindo-se esse mesmo raciocínio, conclui-se que o número total de maneiras de se permutar horizontalmente N_i partículas no nível E_i dos M sistemas do ensemble, é

$$W_h^{(i)} = M^{N_i}$$

onde o subscrito h refere-se a uma permutação horizontal.

Relações similares a equação anterior ocorrem para cada um dos infinitos níveis de energia do ensemble. O número total de maneiras de se permutar horizontalmente as partículas em todos os níveis de energia será, então

$$W_h = W_h^{(1)} W_h^{(2)} W_h^{(3)} \dots = \prod_{i=1}^{\infty} W_h^{(i)} = \prod_{i=1}^{\infty} M^{N_i}$$

Nas permutações horizontais, o termo M^{N_i} inclui trocas de posições entre partículas do mesmo nível i em diferentes sistemas do ensemble, que seria dado por $N_i!$, mais possibilidades de variações do número de partículas $N_i^{(\delta)}$ num mesmo sistema δ .

No caso de permutações verticais e diagonais, deve-se lembrar que o número de partículas N_i no mesmo nível i de todos os sistemas do ensemble deve manter-se constante. Assim, deve-se admitir somente trocas de posições

entre todas as MN partículas do ensemble, isto é

$$(MN)!$$

Essas permutações incluem também trocas de posições entre partículas do mesmo nível i em diferentes sistemas do ensemble que, entretanto, já estão incluídas nas permutações horizontais. Para remover essas possibilidades, Faz-se

$$W_{vd} = \frac{(MN)!}{N_1! N_2! N_3! \dots} = (MN)! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{N_i!}$$

onde os subscritos v e d referem-se às permutações verticais e diagonais.

Para cada um dos W_h microestados associados às permutações horizontais, existem W_{vd} diferentes microestados associados às permutações verticais e diagonais. Assim, o número total w de diferentes microestados no ensemble, é

$$W = W_h W_{vd} = \prod_{i=1}^{\infty} M^{N_i} \times (MN)! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{N_i!}$$

ou,

$$W = (MN)! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{M^{N_i}}{N_i!} \quad (12.25)$$

Essa relação determina o número total de microestados no ensemble para qualquer sistema de partículas que seguem a estatística de Maxwell-Boltzmann.

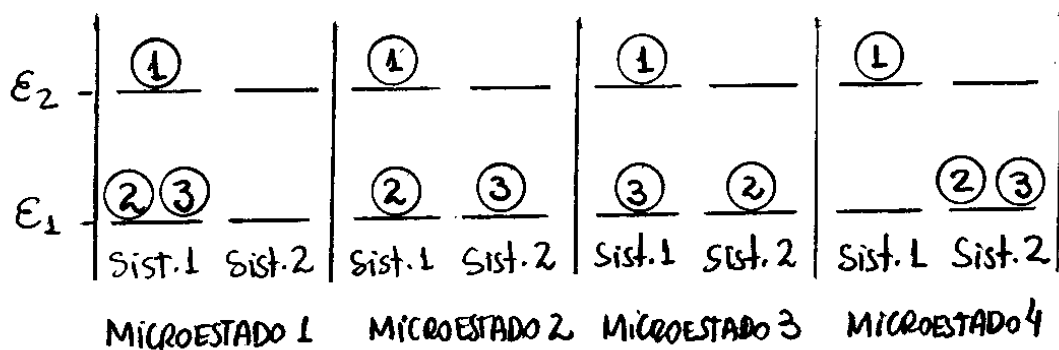
Exemplo 12.2

Considere um ensemble formado por dois sistemas ($M=2$) contendo um número total de partículas distinguíveis $MN=3$, em que o nível ϵ_1 tem 2 partículas ($N_1=2$) e o nível ϵ_2 tem 1 partícula ($N_2=1$). Determine o número total de microestados no ensemble e construa um diagrama que mostre como essas distribuições ocorrem.

Da eq. (12.25), o número total de microestados, é

$$W = (MN)! \prod_{i=1}^2 \frac{M^{N_i}}{N_i!} = 3! \frac{2^{N_1}}{N_1!} \frac{2^{N_2}}{N_2!} = 6 \frac{2^2}{2!} \frac{2^1}{1!} = 24$$

O diagrama que se segue mostra como 4 dessas 24 configurações ocorrem nesse ensemble particular.



Nessas 04 configurações, a partícula ① é mantida somente no nível ϵ_2 do sistema 1, enquanto que as partículas ② e ③ são distribuídas no nível ϵ_1 dos dois sistemas. Em cada uma dessas 04 configurações, as partículas ①, ② e ③ podem ser permutadas e gerar um total de

$$3 \times 4 = 12$$

(12.26)

microestados. Repetindo-se esse processo, agora com a partícula ① no nível ϵ_2 do sistema 2, obtém-se mais 12 microestados, gerando um total de 24 microestados como previstos.

Ainda da discussão feita no final da seção anterior, sabe-se que o ponto de máximo da função $W(N_1, N_2, \dots)$ define um conjunto N_1, N_2, \dots de ocupações mais provável de cada nível de energia. Encontrar a condição de máximo da função $W(N_1, N_2, \dots)$ é equivalente a encontrar a condição de máximo da função $\ln W(N_1, N_2, \dots)$, pois ambas as funções são mutuamente proporcionais. De acordo com a eq. (12.25), tem-se:

$$\ln W = \ln(NM!) + \ln M^{N_1} + \ln M^{N_2} + \dots - \ln N_1! - \ln N_2! - \dots$$

ou,

$$\ln W = \ln(NM!) + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i) \quad (12.27)$$

onde utilizou-se a aproximação de Stirling dada, por

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (12.28)$$

válida para valores grandes de n .

Deve-se notar porém, que a condição de máximo

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln W = 0 \quad (12.29)$$

não pode ser aplicada à função $\ln W(N_1, N_2, \dots)$, uma vez que, N_1, N_2, \dots , não são variáveis independentes. De um modo geral, a ocupação N_i de um nível i resulta na desocupação N_j de um nível j . Assim, pelo menos duas variáveis aleatórias N_i e N_j são mutuamente dependentes.

O problema das variáveis dependentes pode ser controlado reescrevendo a função $\ln W$ em termos dos vínculos $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = MN$ e $\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = EM$, dadas nas eqs. (12.16) e (12.19), como

$$F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln W - \alpha \left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \quad (12.30) \leftarrow$$

É evidente que a função $F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta)$ e $\ln W$ são essencialmente as mesmas, uma vez que os dois últimos termos na eq. (12.30) são na verdade zeros. Entretanto, é possível encontrar condições apropriadas para os parâmetros α e β que tornem independentes todas as variáveis N_1, N_2, \dots, α e β . Essa técnica foi idealizada por J. L. Lagrange no século XVIII, e é conhecida como método de Lagrange. Os parâmetros α e β são denominados de multiplicadores de Lagrange. Substituindo-se a eq. (12.23) na eq. (12.30), encontra-se

$$F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln(NM!) + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i) - \alpha \left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right)$$

ou,

$$F(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln(NM!) + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i - \alpha N_i - \beta N_i \epsilon_i) + \alpha NM + \beta EM \quad (12.31) \leftarrow$$

Impondo a condição de Normalização:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\sum_{i=1}^{\infty} N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i - \alpha N_i - \beta N_i E_i \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[N_1 \ln M - N_1 \ln N_1 - \alpha N_1 - \beta N_1 E_1 + \dots \right. \\ &\quad \left. + N_i \ln M - N_i \ln N_i + N_i - \alpha N_i - \beta N_i E_i + \dots \right] \\ &= \ln M - \ln N_i - \alpha - \beta E_i = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln N_i - \ln M = -\alpha - \beta E_i$$

$$\Rightarrow \ln \frac{N_i}{M} = -\alpha - \beta E_i \Rightarrow \frac{N_i}{M} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}$$

ou

$$N_i = M e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (12.32)$$

O parâmetro α pode ser eliminado utilizando-se o vínculo, $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = MN$, dado na eq. (12.16), isto é,

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} N_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{\infty} M e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \\ &= e^{-\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} Z \end{aligned}$$

ou

$$e^{-\alpha} = N/Z \quad (12.33)$$

onde

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i} \quad (12.34)$$

é denominado de função de partição.

Combinando-se as eqs. (12.32) e (12.33), obtém-se a ocupação N_i mais provável do nível i , como

$$N_i = \frac{NM}{Z} e^{-\beta E_i}$$

Assim, o número médio de partículas N_i mais provável com estados de energia E_i , em qualquer um dos M sistemas do ensemble, é

$$n_i = \frac{N_i}{M} = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta E_i}} \quad (12.35)$$

Essa equação, usualmente escrita na forma

$$n_{MB}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta E}} \quad (12.36)$$

é conhecida como a função distribuição de Maxwell-Boltzmann, válida para a estatística de partículas clássicas, ou partículas quânticas distinguíveis.

O parâmetro β poderia ser eliminado utilizando o outro vínculo, $\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i = ME$, dado na eq. (12.19).

Entretanto, por conveniência, mantém-se β como uma variável independente na função de distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Para se compreender o significado físico da variável β , basta notar que a célula de energia com índice discreto ϵ_i na eq. (12.35), pode ser adaptada para o caso de partículas livres com energia contínua, onde

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (12.37)$$

Nesse caso, a energia contínua E está associada a uma casca esférica num espaço de velocidades (v_x, v_y, v_z) , cujo raio v é obtido por

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \frac{2E}{m} \quad (12.38)$$

e, cuja derivada, fornece $2v dv = \frac{2}{m} dE$, ou

$$v dv = \frac{dE}{m} \quad (12.39)$$

onde dv é a espessura da casca esférica.

A casca esférica determina então um elemento de volume $d\mathcal{V}_v$ no espaço de velocidades dado por:

$$d\mathcal{V}_v = 4\pi v^2 dv = 4\pi v (v dv)$$

ou,

$$d\mathcal{V}_v = 4\pi \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{dE}{m} = 4\pi \sqrt{\frac{2}{m^3}} E^{1/2} dE \quad (12.40)$$

onde utilizou-se as eqs. (12.38) e (12.39). O número dn de partículas na célula de energia dE e proporcional ao volume da célula $d\mathcal{V}_v$, e é proporcional também ao fator de Maxwell-Boltzmann $e^{-\beta E}$ de acordo com a eq. (12.36), isto é

$$dn \propto e^{-\beta E} d\mathcal{V}_v$$

Por outro lado, da eq. (12.40), $d\mathcal{V}_v$ é proporcional a $E^{1/2} dE$ e, então

$$dn = A E^{1/2} e^{-\beta E} dE \quad (12.41) \leftarrow$$

onde A é uma constante de proporcionalidade. Dessa equação, encontra-se a energia cinética média $\langle E \rangle$ por partícula, com o

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E dn}{\int_0^\infty dn} = \frac{A \int_0^\infty E^{3/2} e^{-\beta E} dE}{A \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\beta E} dE} = \frac{\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}}{\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \beta^{-3/2}} = \frac{3}{2\beta} \quad (12.42) \leftarrow$$

onde, as integrais definidas utilizadas nos cálculos, foram consultadas em tabelas especializadas.

Sabe-se da teoria cinética dos gases que a energia cinética média por partícula, é

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.43)$$

onde, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$, é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do sistema. Comparando-se a eq. (12.42) com a eq. (12.43) conclui-se, que

$$\beta = 1/k_B T \quad (12.44)$$

ou seja, o multiplicador de Lagrange β está associada diretamente à temperatura absoluta T do sistema.

Exemplo 12.3 - FACULTATIVO.

Use a estatística de Maxwell-Boltzmann para resolver a energia média por partícula $\langle \epsilon \rangle$ de um sistema em termos da função de partição $Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i}$.

Da eq. (12.21), a energia média por partícula $\langle \epsilon \rangle$, é

$$\langle \epsilon \rangle \equiv \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \epsilon_i$$

Da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, dada na eq. (12.35), tem-se

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \epsilon_i} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

ou,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (12.45)$$

12.3.2 - Estatística de Fermi-Dirac.

A questão agora é encontrar as diferentes maneiras de se permitir MN partículas fermiônicas sobre os níveis quânticos de um ensemble formado por M sistemas idênticos. Cada nível i , de cada um dos M sistemas do ensemble, deve definir um estado quântico específico. Como agora se trata de férmions, somente uma das N_i partículas, disponibilizadas para o nível i , pode ocupá-lo em cada um dos M sistemas do ensemble. Assim, $N_i \leq M$ e, cada nível i do ensemble terá uma configuração com N_i partículas e $M - N_i$ buracos como mostra a Fig. 12.3.

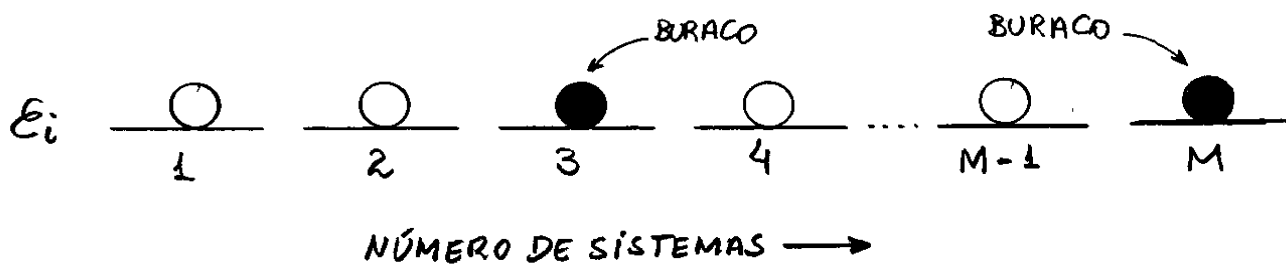


Fig. 12.3 - Configuração particular possível para N_i férmions no nível de energia E_i num ensemble contendo M sistemas.

Novos microestados podem ser construídos permutando-se partículas e buracos no nível i do ensemble. O número de maneiras de se permutar M objetos (partículas e buracos) no nível i é $M!$. Entretanto, nesse cálculo incluem-se permutações partícula-partícula e buraco-buraco que, para elementos indistinguíveis, não deve gerar microestados distintos. Assim, o número de configurações horizontais $w_h^{(i)}$, associadas ao nível i do ensemble, deve ser calculado dividindo-se $M!$ pelo número $N_i!$ de permutações partícula-partícula e $(M-N_i)!$ de permutações buraco-buraco, isto é

$$w_h^{(i)} = \frac{M!}{N_i! (M-N_i)!} \quad (12.46)$$

Deve-se notar que, para o caso particular onde $M=N_i$, tem-se

$$w_h^{(i)} = M! / M! 0! = 1$$

uma vez que $0! = 1$.

Como antes, deve-se agora avaliar os arranjos verticais e diagonais. Como trata-se de partículas indistinguíveis, então permutações de uma partícula de energia E_i com outra de energia E_j , não deve gerar novos microestados. Lembre-se que N_i deve manter-se constante e, portanto, não se deve esperar permutações entre partículas e buracos. Assim, o número total de microestados distintos W para férmions será, simplesmente

$$W = \prod_{i=1}^{\infty} W_n^{(i)} = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{M!}{N_i! (M - N_i)!} \quad (12.47)$$

Essa relação determina o número total de microestados no ensemble para qualquer sistema de partículas que seguem a estatística de Fermi-Dirac.

Para um caso particular em que $M=2$, $N_1=2$ e $N_2=1$, correspondente ao exemplo 12.2, a eq. (12.47) fornece

$$\begin{aligned} W &= \frac{2!}{N_1! (2 - N_1)!} \times \frac{2!}{N_2! (2 - N_2)!} = \frac{2!}{2! (2 - 2)!} \times \frac{2!}{1! (2 - 1)!} \\ &= \frac{2!}{2! 0!} \times \frac{2!}{1! 1!} = 2 \end{aligned}$$

Existem portanto, somente duas maneiras de se fazer permutações entre partículas para gerar microestados distintos, os quais estão ilustrados na Fig. 12.4.

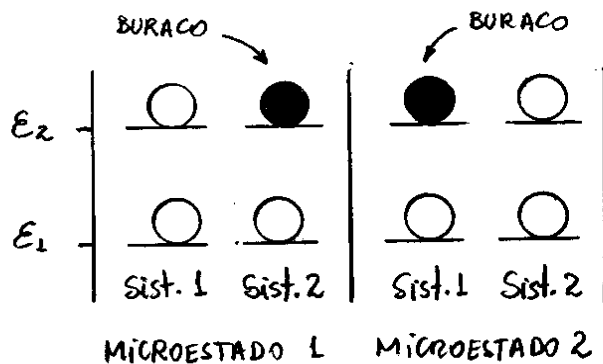


Fig. 12.4 - Exemplo com três férmions onde cada sistema tem dois níveis de energia com $N_1=2$ e $N_2=1$.

Como antes, a ocupação N_i mais provável do nível i é obtida maximizando a função $F(N_1, \dots, \alpha, \beta)$ sujeita aos vínculos dados nas eqs. (12.26) e (12.27), tal que

$$\begin{aligned}
 F &= \ln \left[\prod_{i=1}^{\infty} \frac{M!}{N_i! (M-N_i)!} \right] - \alpha \left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \leftarrow \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \ln \frac{M!}{N_i! (M-N_i)!} - \alpha \left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \left[\ln M! - \ln N_i! - \ln (M-N_i)! \right] \\
 &\quad - \alpha \left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i - NM \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i - EM \right) \leftarrow
 \end{aligned}$$

ou, utilizando-se a aproximação de Stirling, $\ln n! = n \ln n - n$, válida para grandes valores de n , obtém-se

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} \left[\ln M! - N_i \ln N_i + N_i - (M - N_i) \ln (M - N_i) + (M - N_i) \right] \\ - \alpha \sum_{i=1}^{\infty} N_i + \alpha NM - \beta \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i N_i + \beta EM$$

ou,

$$F = \ln M! + M + \alpha NM + \beta EM$$

$$- \sum_{i=1}^{\infty} \left[N_i \ln N_i + (M - N_i) \ln (M - N_i) + \alpha N_i + \beta \epsilon_i N_i \right]$$

Impondo-se a condição de maximização, obtém-se

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = - \sum_{i=1}^{\infty} \left[\ln N_i + \frac{N_i}{N_i} + (-1) \ln (M - N_i) + \frac{1}{M - N_i} (-1) (M - N_i) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] \\ = - \sum_{i=1}^{\infty} \left[\ln N_i - \ln (M - N_i) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] = 0 \quad \leftarrow$$

que fica satisfeita, se

$$\ln (M - N_i) - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \Rightarrow \ln \frac{M - N_i}{N_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$$

$$\Rightarrow \frac{M - N_i}{N_i} = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{N_i} = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1$$

ou,

$$N_i = \frac{M}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad \leftarrow$$

de modo que

$$n_i = \frac{N_i}{M} = \frac{L}{e^{\alpha} e^{\beta E_i} + 1} \quad (12.48)$$

Essa equação, usualmente escrita na forma

$$n_{FD}(E) = \frac{L}{e^{\alpha} e^{\beta E} + 1} \quad (12.49)$$

é conhecida como a função distribuição de Fermi-Dirac.

Como $e^{\alpha} e^{\beta E_i}$ é uma quantidade positiva ou nula, a eq. (12.48) revela uma propriedade esperada para férmions, que é

$$n_i \leq 1$$

ou seja, instantaneamente, para todos os níveis de energia E_i , nenhum estado pode ser ocupado por mais do que uma partícula ou, a ocupação pode ser, em média, menor que 1.

Na discussão acima, não se mencionou o spin das partículas fermiônicas. Deve-se enfatizar entretanto, que os estados a que se refere o nível de energia E_i contêm também os estados de spin de tais partículas e, portanto, esse aspecto está incluído ainda na eq. (12.48).

A eliminação da constante e^α na eq. (12.48) não é conveniente como no caso da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Na estatística de Fermi-Dirac, o multiplicador de Lagrange α tem um significado físico importante como se verá posteriormente. Entretanto, este parâmetro pode ainda ser relacionado com o número médio total N de partículas por meio da eq. (12.20), isto é

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^\alpha e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (12.50)$$

Em determinados casos limites, essa equação pode ser resolvida analiticamente e α pode ser expresso em termos de N , como também se verá mais adiante.

12.3.3 - Estatística de Bose-Einstein.

Nesse caso, lida-se também com partículas indistinguíveis que, entretanto, não estão limitadas a uma ou nenhuma partícula por estado. A contagem horizontal de estados em um ensemble pode ser compreendida observando-se a configuração particular de N_i partículas distribuídas sobre M sistemas separados por partições como mostra a Fig.

12.5.

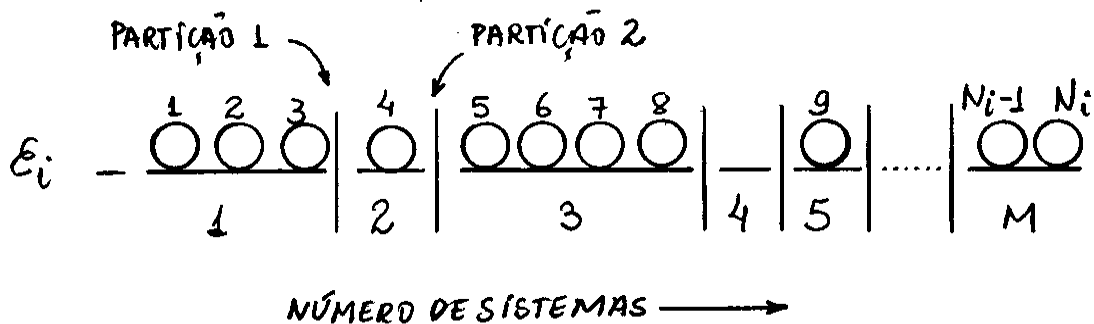


Fig. 12.5 - Possível configuração de N_i partículas de Bose-Einstein distribuídas sobre o nível ϵ_i de um ensemble com M sistemas.

Todas as configurações possíveis, podem ser geradas adotando-se um artifício conveniente, no qual analisa-se todas as possíveis permutações entre partículas e partições. Por exemplo, a permutação entre a partícula 2 e a partição 1, gera um novo microestado com uma partícula no sistema 1 e três partículas no sistema 2, como mostra a Fig. 12.6.

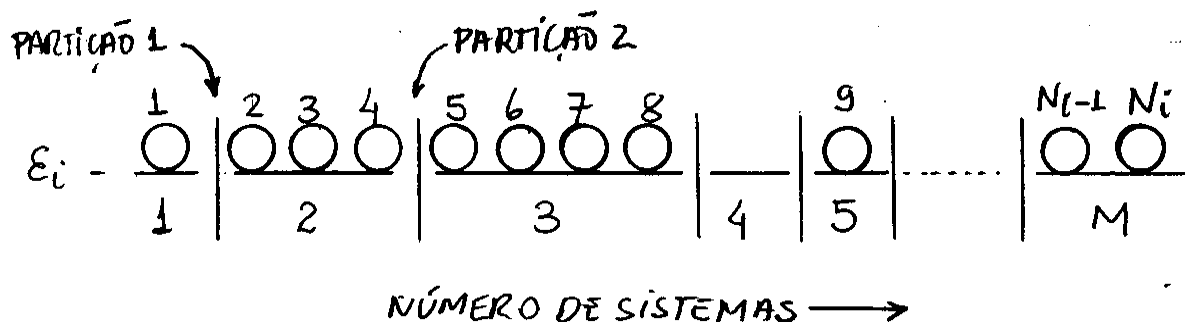


Fig. 12.6 - Novo microestado gerado da permutação entre a partícula 2 e a partição 1.

O número de maneiras de se promover permutações de todas as N_i partículas e todas as $M-1$ partições, é

$$(N_i + M - 1)!$$

entretanto, isso inclui $N_i!$ permutações entre partículas indistinguíveis e $(M-1)!$ permutações entre partições, também supostos indistinguíveis. Assim, o número de possíveis configurações horizontais $w_h^{(i)}$, associadas ao nível i do ensemble será corretamente calculado, por

$$w_h^{(i)} = \frac{(N_i + M - 1)!}{N_i! (M - 1)!}$$

Como no caso da estatística de Fermi-Dirac, todas as possíveis configurações associadas às permutações entre diferentes níveis de energia, serão

$$W = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{(N_i + M - 1)!}{N_i! (M - 1)!} \quad (12.51)$$

Essa equação determina o número total de microestados no ensemble para qualquer sistema de partículas que seguem a Estatística de Bose-Einstein.

Para o mesmo caso particular, $M=2$, $N_1=2$ e $N_2=1$, utilizado no exemplo 12.2,

a eq. (12.51), fornece

$$W = \frac{(N_1+M-1)!}{N_1!(M-1)!} \times \frac{(N_2+M-1)!}{N_2!(M-1)!} = \frac{(2+2-1)!}{2!(2-1)!} \times \frac{(1+2-1)!}{1!(2-1)!}$$

$$= \frac{3!}{2!1!} \times \frac{2!}{1!1!} = 6$$

3 desses 6 microestados distintos estão ilustrados na Fig. 12.7. Os outros 3 microestados são construídos trocando-se a única partícula em ϵ_2 do sistema 1 para o sistema 2.

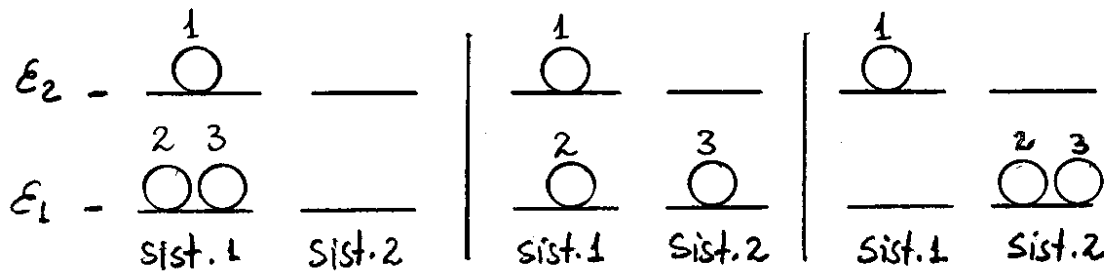


Fig. 12.7 - Três dos seis microestados associados a um ensemble com três bósons onde cada sistema tem dois níveis de energia com $N_1 = 2$ e $N_2 = 1$.

Repetindo-se o mesmo procedimento de maximização adotado na seção anterior, agora para a eq. (12.51), obtém-se

$$n_i = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (12.52)$$

ou, como se faz usualmente

$$n_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon} - 1} \quad (12.53)$$

para a função de distribuição de partículas que seguem a estatística de Bose-Einstein.

Mais uma vez não convém eliminar o multiplicador de Lagrange α . Entretanto, informações relevantes associadas a esse parâmetro podem ser obtidos escrevendo-se a eq. (12.52) em termos do número médio total N de partículas, isto é

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (12.54)$$

Para se perceber os aspectos estatísticos da função de distribuição de Bose-Einstein, adota-se arbitrariamente pelo o nível de energia mais baixo ($\epsilon_i = \epsilon_1 = 0$) na eq. (12.52), isto é

$$n_1 = \frac{1}{e^{\alpha} - 1} \quad (12.55)$$

Como n_1 expressa um número de partículas, então $n_1 \geq 0$ e, portanto, $e^{\alpha} - 1 \geq 0$ ou, $e^{\alpha} \geq 1$ ou ainda,

$$\alpha \geq 0 \quad (12.56)$$

No capítulo 14 será considerado os limites de baixas temperaturas em bósons. Nesses casos deve-se concluir que o multiplicador de Lagrange α para tais partículas será muito pequeno ($\alpha \rightarrow 0$), para temperaturas muito baixas ($T \rightarrow 0$).

A eq. (12.55) mostra que, nesses casos, n_1 deve aumentar drasticamente, isto é

$$n_1 \rightarrow \infty \text{ para baixas temperaturas} \quad (12.57)$$

Esse súbito aumento de partículas no estado mais baixo de energia, é conhecido como condensação de Bose-Einstein.

Tal fenômeno, descoberto por Einstein, é um exemplo marcante do fato de que bósons tem uma forte tendência de ocupar os mesmos estados e, será usado posteriormente, para ilustrar alguns aspectos da superfluidez do ^4He líquido à baixas temperaturas.

12.4 - Problema da Partícula Livre e Limite das Altas Temperaturas.

Existem circunstâncias em que o efeito quântico da indistinguibilidade das partículas não é relevante. Isso ocorre quando os termos de troca associados às funções de onda das partículas são dispensáveis. Esse aspecto ocorre quando comprimentos de onda de de Broglie, associados as partículas, são pequenos quando comparados ao livre caminho médio entre elas. Tais restrições estão vinculadas as altas temperaturas e podem ser compreendidas invocando-se o modelo da partícula livre, confinada num poço de potencial infinito. Esse assunto foi tratado na seção 7.4 do capítulo 7. Naquela ocasião considerou-se o problema unidimensional com a origem do sistema de coordenadas no centro do poço de potencial de largura $a \equiv L$, como mostra a Fig. 12.8.

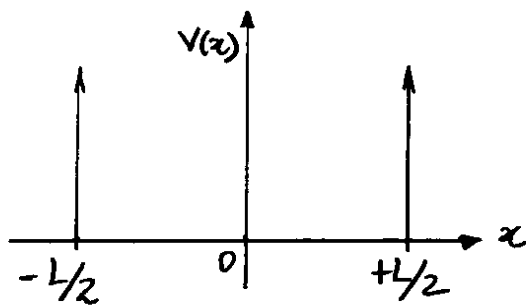


Fig. 12.8 - Representação de um poço de potencial infinito.

O resultado da análise mostrou que as funções de onda da partícula confinada no poço de potencial

infinito, são

$$\psi_n(x) = B_n \cos kx \quad ; \quad n=1,3,5,\dots$$

ou,

$$\psi_n(x) = A_n \cos kx \quad ; \quad n=2,4,6,\dots$$

(12.58)

onde, $k = n\pi/L$, e as energias da partícula são:

$$E_n = E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 ; n=1,2,3,\dots \quad (12.59)$$

A Fig. 12.9 mostra o comportamento das primeiras funções de onda da partícula no poço de potencial infinito, bem como, o comportamento da energia $E_n = E_k$, no espaço dos números de onda k .

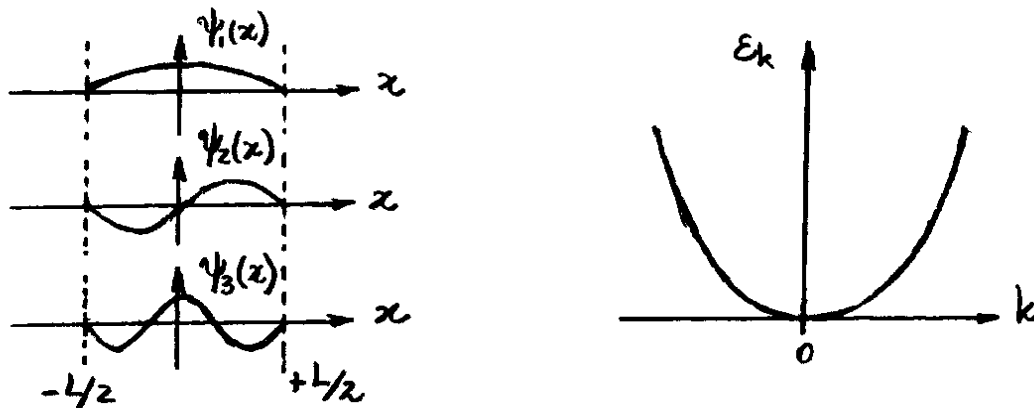


Fig. 12.9 - Comportamento das funções de onda $\psi_n(x)$ e energias E_k da partícula no poço de potencial infinito.

No caso tridimensional, $\psi_n(\vec{r}) = B_n \cos k_x x \cos k_y y \cos k_z z$, com uma expressão similar para a função senoidal, e

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (12.60)$$

ou,

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.61)$$

onde, $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$; $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ e n_x, n_y, n_z podem assumir valores inteiros.

Para se compreender os aspectos da estatística quântica à altas temperaturas, pode-se retornar a eq. (12.33) na qual o multiplicador de Lagrange α é dado por $e^\alpha = Z/N$, cuja função de partição Z é dado por:

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} \equiv \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \equiv \sum_{\epsilon} f(\epsilon) \quad (12.62)$$

onde

$$f(\epsilon) = e^{-\beta \epsilon} \text{ e } \beta = 1/k_B T \quad (12.63)$$

Para partículas livres num potencial de largura L , a soma em ϵ da função $f(\epsilon)$ deve atuar sobre os três números quânticos n_x, n_y, n_z . Para um poço de potencial de grandes dimensões ($L \rightarrow \infty$), o espaçamento entre níveis consecutivos, que é proporcional a $\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$, é tão pequeno que a somatória na eq. (12.62) pode ser aproximada para uma integral da função $f(\epsilon)$ sobre estados contínuos de energia ϵ . Para realizar esta operação, deve-se definir uma função densidade de estados espaciais $D_m(\epsilon)$, para as partículas livres de massa m , como o número de estados dn por unidade de intervalo de energia $d\epsilon$, ilustrado na Fig. 12.10, tal que:

$$D_m(\epsilon) = d\eta/d\epsilon \quad (12.64)$$

Com essa condição, a eq. (12.63) pode ser reescrita como:

$$Z = \sum_{\epsilon} f(\epsilon) = \int_0^{\infty} d\eta f(\epsilon) = \int_0^{\infty} d\epsilon D_m(\epsilon) f(\epsilon) \quad (12.65)$$

pois, $\sum_{\epsilon} \equiv \int_0^{\infty} d\eta \rightarrow$ soma sobre todos os estados quânticos espaciais.

A determinação da função densidade de estados $D_m(\epsilon)$ para partículas livres de massa m , segue um esquema análogo feito na seção 2.2 do capítulo 2, onde se obteve a densidade de estados $D_3(\omega) = 8\pi V \omega^2/c^2$ na eq. (2.28), para a radiação de cavidade. Para o caso em questão, deve-se partir da eq. (12.61), reescrita na forma:

$$\epsilon = \epsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \epsilon_0 n^2 \quad (12.66)$$

onde $\epsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$. A eq. (12.66) é a equação de uma esfera de raio

$$n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = (\epsilon/\epsilon_0)^{1/2} \quad (12.67)$$

no espaço de coordenadas n_x, n_y, n_z e cada combinação dos três números quânticos inteiros representa um ponto neste "espaço", como ilustra a Fig. 12.10.

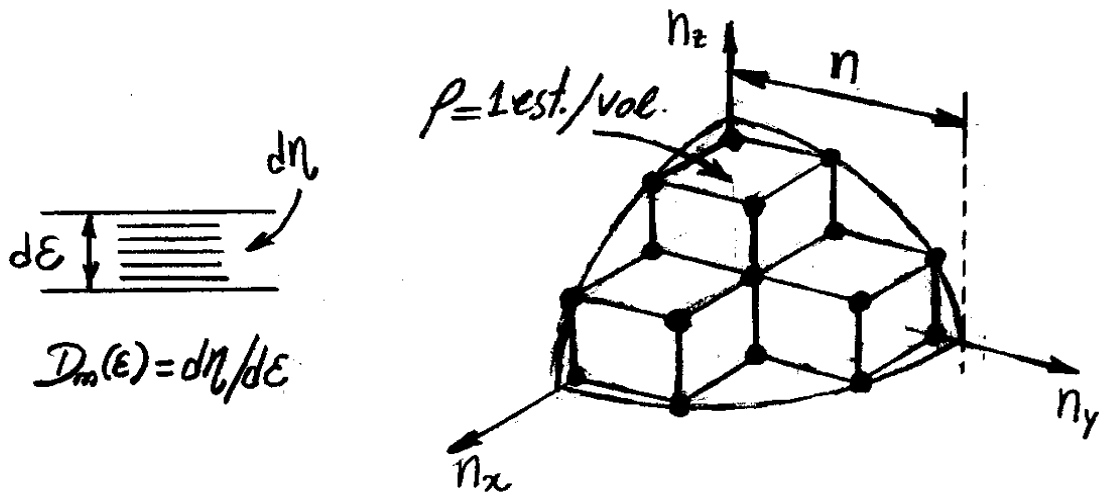


Fig. 12.10 - Estados quânticos de partículas livres num poço de potencial infinito tridimensional.

Como neste caso os números quânticos são todos positivos, o "espaço" está limitado a um octante da esfera. Se cada volume unitário contém um único estado definido pelo conjunto de números quânticos (n_x, n_y, n_z) , tal que seja possível definir uma densidade volumétrica de estados $\rho = 1 \text{ est./vol.}$, então o número total de estados η no interior do octante de volume $\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi n^3 \right)$, é

$$\eta = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi n^3 \right) \times \rho = \frac{1}{8} \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \right] \times 1 \text{ est./vol.}$$

ou

$$\eta = \frac{\pi}{6} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \quad (12.68)$$

onde usou-se a eq. (12.67). A densidade energética de estados $D_m(\epsilon)$ será portanto:

$$D_m(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{\pi}{4} \epsilon_0^{-3/2} \epsilon^{1/2}$$

ou, como $\epsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$

$$D_m(\epsilon) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \epsilon^{1/2} \quad (12.69)$$

onde $V = L^3$ é o volume da caixa cúbica definida pelo poço de potencial infinito tridimensional.

A função densidade de estados definida na eq. (12.69), pode ser aplicada a qualquer sistema de partículas, exceto para bósons sem massa, tais como o fótons e fônons, e férmions de spin $1/2$, tais como elétrons, prótons e nêutrons.

Para o caso de elétrons, a Densidade de estados é obtida da mesma forma que a eq. (12.69) desde que se inclua as duas orientações possíveis do spin do elétron para cada autofunção espacial, tal que

$$D_e(\epsilon) = 2 D_m(\epsilon) = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \epsilon^{1/2} \quad (12.70)$$

Para fótons, a densidade de estados é expressa por

$$D_\gamma(\nu) = 8\pi V \nu^2 / c^3 \quad (12.71)$$

Com a ressalva que agora $D_\gamma(\nu) = dn/d\nu$ é o número de estados dn por unidade de intervalo de frequência $d\nu$, como na eq. (2.28) do capítulo 2 para radiação de corpo Negro. Para fônons, existe uma versão apropriada desta equação para baixas temperaturas que será abordada posteriormente.

Se no intervalo $d\varepsilon$ existem $d\eta$ estados, ou níveis de energia disponíveis, e se o número de partículas mais provável de cada um desses níveis é $n(\varepsilon)$, dada pela distribuição estatística apropriada, então o número total de partículas $N(\varepsilon)d\varepsilon$ no intervalo $d\varepsilon$, ou entre ε e $\varepsilon+d\varepsilon$, será

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = n(\varepsilon)d\eta = \frac{d\eta}{d\varepsilon} n(\varepsilon)d\varepsilon = D(\varepsilon)n(\varepsilon)d\varepsilon \quad (12.72)$$

onde $D(\varepsilon)$ representa a função densidade de estados para qualquer sistema de partículas identificado por uma das eqs. (12.69), (12.70) ou (12.71).

Assumindo -se então $f(\varepsilon) = e^{-\beta\varepsilon}$ e a eq. (12.69) na eq. (12.65), obtém-se a função de partição

$$Z_m = \sum_{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} = \int_0^{\infty} d\varepsilon D_m(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}$$

Adotando-se a mudança de variável $x = \beta\varepsilon = \varepsilon/k_B T$, obtém-se

$$Z_m = \frac{m^{3/2}V(k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = \frac{m^{3/2}V(k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)$$

ou,

$$Z_m = V / \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} = V / \lambda_{th}^3 \quad (12.73)$$

onde a integral definida $\int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = \sqrt{\pi}/2$, foi consultada em tabelas especializadas, e

$$\lambda_{th} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (12.74)$$

é denominado de comprimento de onda térmico de de Broglie da partícula de massa m .

No caso do elétron, deve-se usar um fator 2 multiplicativo na eq. (12.73), isto é

$$Z_e = 2V / (h^2 / 2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (12.75)$$

tal que o comprimento de onda térmico de de Broglie é metade daquele dado na eq. (12.74).

Substituindo-se a eq. (12.73) em $e^\alpha = Z/N$, obtém-se

$$e^\alpha = Z/N = (V/\lambda_{th}^3) / N = 1/(N/V) \lambda_{th}^3 \propto T^{3/2} / (N/V) \quad (12.76)$$

onde usou-se a eq. (12.74). Assim, para baixas densidades N/V , ou altas temperaturas T , $e^\alpha \gg 1$. Nesse caso, a eq. (12.48), $n_{FD}(\epsilon) = 1/(e^\alpha e^{\beta\epsilon} + 1)$ para a estatística de Fermi-Dirac e, a eq. (12.53), $n_{BE}(\epsilon) = 1/(e^\alpha e^{\beta\epsilon} - 1)$, para a estatística de Bose-Einstein, reduzem-se a:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon}} = \frac{1}{Z/N e^{\beta\epsilon}} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} \quad (12.77)$$

que é a função distribuição para a estatística de Maxwell-Boltzmann, dada na eq. (12.36).

Exemplo 12.4 - FACULTATIVO.

Use o princípio da incerteza para mostrar que $\lambda_{th} \sim h/\langle p^2 \rangle^{1/2}$, onde p é o módulo do momento linear da partícula.

Do princípio da incerteza, $\Delta x \Delta p \sim \hbar/2 = h/4\pi$. Admitindo-se que para a partícula $\Delta x \sim \lambda_{th}$ e, além disso, que em média, o momento de cada partícula é nulo, $\langle p \rangle \sim 0$, então $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \sim \langle p^2 \rangle$. Assim,

$$\Delta x \Delta p = \lambda_{th} \langle p^2 \rangle^{1/2} \sim h/4\pi$$

isto é, a menos de uma constante, pode-se assumir que:

$$\lambda_{th} \sim h/\langle p^2 \rangle^{1/2}$$

o que qualifica λ_{th} como uma grandeza associada a médias estatísticas.

Exemplo 12.5 - FACULTATIVO.

A probabilidade de se encontrar uma das N partículas de um sistema, em média, em um dos estados de energia $\epsilon_i = \epsilon$, é $P(\epsilon) = n(\epsilon)/N$ que, de acordo com a eq. (12.77), para o caso da estatística de Maxwell-Boltzmann, torna-se $P(\epsilon) = e^{-\beta\epsilon}/N$. Use essa equação para encontrar uma função densidade de probabilidade $p(\epsilon) = dP/d\epsilon$ e, a partir disso, mostre que a energia média por partícula clássica é $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$.

Se no intervalo $d\varepsilon$ existem $d\eta$ estados, ou níveis disponíveis de energia, e se a probabilidade de uma partícula ocupar cada um desses níveis é $P(\varepsilon)$, então a probabilidade de que essa partícula esteja no intervalo $d\varepsilon$, ou entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$, é

$$dP \equiv p(\varepsilon)d\varepsilon = d\eta P(\varepsilon)$$

Esta equação define a densidade de probabilidade $p(\varepsilon)$, dada por

$$p(\varepsilon) \equiv \frac{dP}{d\varepsilon} = \frac{d\eta P(\varepsilon)}{d\varepsilon} = D_m(\varepsilon) P(\varepsilon) \quad (12.78)$$

ou, usando-se $P(\varepsilon) = e^{-\beta\varepsilon}/Z$ e os eqs. (12.69), (12.73) e (12.74)

$$\begin{aligned} p(\varepsilon) &= D_m(\varepsilon) \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z_m} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon}^{1/2} \times \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(V/\lambda_{th}^3)} \leftarrow \\ &= \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} \times \lambda_{th}^3 e^{-\beta\varepsilon} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} \left(\frac{\hbar^2\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \\ &= \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 \frac{\hbar^3}{(2\pi)^3}} \varepsilon^{1/2} \frac{\hbar^3\beta^{3/2}}{2^{3/2}\pi^{3/2} m^{3/2}} e^{-\beta\varepsilon} = \frac{8\pi}{2^2} \frac{\beta^{3/2}}{\pi^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \end{aligned}$$

ou ainda,

$$p(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \quad (12.79) \leftarrow$$

A energia média $\langle\varepsilon\rangle$ de uma partícula, de acordo com a eq. (12.79) é dada, por

$$\langle\varepsilon\rangle = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon p(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon}$$

ou, adotando-se a mudança de variável
 $x = \beta E$,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{dx}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{3/2} e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \left(\frac{1}{\beta^{5/2}}\right) \int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T) \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.80)$$

onde, a integral definida, $\int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-x} = 3\sqrt{\pi}/4$,
foi consultada em tabelas especializadas e,
adotou-se $\beta = 1/k_B T$.

12.5. Estatística de Gases Ideais.

Nessa seção propõe-se analisar o comportamento da pressão, em um gás ideal nas condições de altas temperaturas e baixas densidades.

Por motivos de simplicidade, pode-se considerar um processo adiabático, onde não ocorrem trocas térmicas entre o sistema e suas vizinhanças. Nesse caso, determinadas variáveis macroscópicas (pressão ou volume), das quais depende a energia E_i das partículas, devem ser alteradas muito lentamente, juntamente com E_i , enquanto o sistema deve permanecer no mesmo estado quântico.

Por exemplo, um pêndulo simples no estado fundamental, $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{g/l} \ell$, pode ter sua energia alterada para $E_0' = \frac{1}{2} \hbar \omega' = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{g/l'} \ell'$, se o comprimento do fio ℓ for lentamente encurtado para ℓ' . Nota-se que, desde que o processo seja lento, o pêndulo é ainda mantido no estado fundamental $\frac{1}{2} \hbar \omega'$. O que ocorre de fato é que o sistema não é mais o mesmo ($\ell \neq \ell'$) e, nesse novo sistema, os novos níveis de energia são deslocados por uma quantidade $\delta E = \frac{1}{2} \hbar (\omega - \omega')$ em relação aos níveis anteriores, como mostra o diagrama acima.

Se um gás é submetido a uma compressão, com uma conseqüente redução lenta de volume dV , então um nível de energia E_i aumenta para $E_i + dE_i$ e as partículas nesse nível, têm um ganho de energia dE_i .

Se n_i o número médio de partículas no nível E_i , o ganho de energia total dE em todo o sistema, é

$$dE = \sum_{i=1}^{\infty} n_i dE_i \quad (12.81)$$

Este aumento de energia é uma conseqüência de um trabalho realizado sobre o sistema por um agente externo. Se o gás está numa caixa de comprimento L , então esse comprimento é reduzido de dL e o trabalho dW , realizado por uma força externa F , é

$$dW = -F dL \quad (12.82)$$

O sinal (-) ocorre porque um aumento de trabalho w resulta numa redução do comprimento L . Se a força F atua sobre a base de área A da caixa, então identifica-se aí uma pressão $P = F/A$. Assim, a eq. (12.82), torna-se

$$dW = -PA dL = -PdV$$

Se esse trabalho é responsável pelo ganho de energia dE , dado na eq. (12.81), então

$$-PdV = \sum_{i=1}^{\infty} n_i d\epsilon_i$$

ou,

$$P = - \sum_{i=1}^{\infty} n_i \frac{d\epsilon_i}{dV} \quad (12.83)$$

Um gás ideal pode ser tratado como um sistema quântico de partículas livres, confinadas numa caixa cúbica de arestas de comprimento L , onde

$$\epsilon_i \equiv \epsilon_n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = C_i L^{-2} \quad (12.84)$$

onde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ e $C_i = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2 \hbar^2 / 2m$. Como o volume é $V = L^3$, então

$$L = V^{1/3}$$

e

$$\epsilon_i = C_i V^{-2/3}$$

cuja derivada em relação a V , fornece

$$\frac{d\epsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3} C_i V^{-5/3} = -\frac{2}{3} \frac{C_i V^{-2/3}}{V} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V}$$

Assim, da eq. (12.83), para sistemas de partículas livres que seja clássico, Fermi ou Bose, tem-se

$$P = -\sum_{i=1}^{\infty} n_i \left(-\frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V} \right) = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \epsilon_i = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (12.85)$$

onde E é a energia média total do gás.

Para um gás de Maxwell-Boltzmann, ou sistemas de Fermi ou Bose nos limites de alta temperatura ou baixa densidade, a energia média por partícula, de acordo com a eq. (12.80), é $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$. Se N é o número médio de partículas no sistema, então

$$E = N \langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (12.86)$$

cuja substituição na eq. (12.85) resulta, em

$$PV = N k_B T \quad (12.87)$$

que é a equação que formaliza a lei dos gases ideais.

De um modo geral, as funções de distribuições quânticas podem ser escritas, como

$$n_i = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \pm 1} \times \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}}{1 \pm e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (12.88)$$

onde o sinal (+) refere-se a férmions e o sinal (-) refere-se a bósons. A distribuição clássica resulta da eq. (12.88) para $e^{\alpha} \gg 1$, ou $e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \ll 1$. Usando-se a expansão binomial

$$\frac{1}{1 \pm x} = 1 \mp x + x^2 + \dots \quad (12.89)$$

na eq. (12.88), obtém-se

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} (1 \mp e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} + \dots) \quad (12.90)$$

Substituindo-se essa equação na eq. (12.83) é possível mostrar, utilizando-se argumentos que são dispensáveis aqui, que

$$PV = Nk_B T \left(1 \pm \frac{N}{V} \frac{\lambda_{th}^3}{2^{5/2}} + \dots \right) \quad (12.91)$$

Os termos entre parênteses compõem uma série infinita de potências

$$\lambda_{th}^3 N/V \quad (12.92)$$

e, é denominada de expansão virial.

O fator $\lambda_{th}^3 N/V$ é pequeno para baixas densidades e altas temperaturas e, nesse caso, a eq. (12.91) reduz-se na eq. (12.87) válida para um gás ideal clássico. Em caso contrário, nota-se que a pressão para férmions é maior do que para partículas clássicas e a pressão para bósons é, por outro lado, menor. Isto está de acordo com o fato de que férmions são anti-sociáveis e bósons são sociáveis.

12.6 - Estatística de Fótons.

Sabe-se que Planck foi capaz de introduzir um procedimento estatístico para a radiação de um corpo negro equivalente ao procedimento estatístico de Maxwell-Boltzmann. As partículas osciladoras, que compunham as paredes da cavidade, e que podiam ocupar estados de energia $n h \nu$, formavam as fontes radiadoras do espectro de corpo negro. Essas partículas foram tratadas como distinguíveis por causa da sua forte localização na rede cristalina das paredes sólidas da cavidade. Planck obteve a densidade de energia considerando que a radiação encontrava-se em equilíbrio com os osciladores.

Einstein observou que os argumentos utilizados por Planck não levava em conta um tratamento rigoroso da quantização da radiação emitida pelos osciladores. Nos argumentos de Planck, somente a quantização das energias dos osciladores tinha sido considerada.

Sabe-se agora que fótons são partículas de spin $s=1$ e, portanto, comportam-se como bósons. Assim, a indistinguilidade dessas partículas deve ser levada em consideração nos cálculos de suas energias médias. Como fótons são partículas sem massa eles podem ser criados e destruídos enquanto são emitidos ou absorvidos. Assim, o número de fótons na cavidade não se mantém constante, mas depende da temperatura e frequência. Isso significa que neste caso, a expressão

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = NM \quad (12.93)$$

não é mais um vínculo para a estatística de Bose-Einstein, uma vez que o número médio total N de partículas deve ser variante. Em outras palavras, a condição imposta para o uso do multiplicador de Lagrange α para a função $\ln W$ é agora desnecessário.

Assim, a estatística de Bose-Einstein apropriada para fótons é construída tomando-se $\alpha = 0$ na equação $n_i = 1 / (e^{\alpha} e^{\beta E_i} - 1)$, isto é

$$n_{\nu} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.94)$$

onde tomou-se $n_i \equiv n_{\nu}$ e $E_i = h\nu$. Essa equação define então, o número médio de fótons de frequência ν a temperatura T . A energia média no modo de frequência ν é dado então, por

$$\langle E \rangle = n_{\nu} h\nu = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.95)$$

que concorda com o resultado de Planck no tratamento da radiação de um corpo negro expresso na eq. (2.42).

Exemplo 12.6 - FACULTATIVO.

Use a estatística de fótons para mostrar que a densidade de energia $\rho_{\nu}(\nu)d\nu$ no intervalo de frequências entre ν e $\nu + d\nu$ corresponde ao mesmo resultado obtido por Planck, na eq. (2.43), para o espectro da radiação do corpo negro.

Da eq. (12.72), o número total de fótons, no intervalo de energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, é $N(\epsilon)d\epsilon = D_\nu(\epsilon)n_\nu(\epsilon)d\epsilon$. Assim, a densidade de energia $\rho_\nu(\epsilon)$ nesse mesmo intervalo de energia,

$$\rho_\nu(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon}{V} N(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon}{V} D_\nu(\epsilon)n_\nu(\epsilon)d\epsilon$$

ou, em termos de frequência $\nu = \epsilon/h$

$$\rho_\nu(\nu) h d\nu = \frac{h\nu}{V} D_\nu(\nu) n_\nu h d\nu$$

ou ainda,

$$\rho_\nu(\nu) d\nu = \frac{h}{V} D_\nu(\nu) n_\nu \nu d\nu$$

que combinada com as eqs. (12.71) e (12.94), fornece

$$\rho_\nu(\nu) d\nu = \frac{h}{V} \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \nu d\nu$$

ou,

$$\rho_\nu(\nu) d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu$$

que concorda com a eq. (2.43) obtida por Planck para a radiação do corpo negro.

12.7 - Modelo de Einstein para Sólidos - Estatística de Osciladores Atômicos.

Foi novamente Einstein que constatou que a quantização das energias dos osciladores das paredes da cavidade de corpo negro, modifica as propriedades térmicas dos sólidos. Na maioria dos sólidos, átomos ou moléculas, são mantidos em pequenas regiões do espaço denominadas de sítios, que formam a rede cristalina do sólido.

No modelo de Einstein, todas as partículas oscilam harmonicamente com a mesma frequência ν_0 , como se estivessem presas em seus sítios por molas de mesma constante elástica. Se as partículas são mantidas nos seus sítios na rede cristalina, então sua função de onda tem pouca sobreposição. Assim, não é necessário considerar a indistinguibilidade das partículas, e a estatística de Maxwell-Boltzmann pode ser adotada, tal que

$$N_n = N_0/2 e^{-\beta E_n} \quad ; \quad E_n = n h \nu_0 \quad ; \quad \beta = 1/k_B T \quad (12.96)$$

Cada oscilador tem diferentes energias $E_n = n h \nu_0$ e a energia média $\langle E \rangle$ por oscilador é calculada como:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} N_n E_n}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n h \nu_0 e^{-n \beta h \nu_0}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \beta h \nu_0}}$$

O resto dos cálculos é exatamente igual ao que se fez no capítulo 2 para obter a eq. (2.42), tal que :

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu_0}{e^{\beta h\nu_0} - 1} \quad (12.97) \leftarrow$$

ou, precisamente

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3h\nu_0}{e^{\beta h\nu_0} - 1} \quad (12.98) \leftarrow$$

onde o fator 3 foi introduzido porque cada oscilador pode mover-se em qualquer uma das 3 direções do espaço. Note-se que, a eq. (12.97) é essencialmente a mesma que a eq. (12.95). A diferença é que, no primeiro caso, $h\nu$ é a energia de um fóton que compõe o espectro de radiação e, no segundo caso, $h\nu_0$ é a energia quantizada dos osciladores que compõe a rede cristalina do sólido.

A energia total média E para N partículas no sólido, é

$$E = N\langle \epsilon \rangle = \frac{3N h\nu_0}{e^{\beta h\nu_0} - 1} \quad (12.99)$$

A capacidade térmica C é definida como o calor total necessário para aumentar a temperatura de todo o sistema de um determinado valor T , isto é

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{3N(h\nu_0)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu_0}}{(e^{\beta h\nu_0} - 1)^2} \quad (12.100)$$

O calor específico c é definido como a capacidade térmica por partícula, isto é $c = C/N$.

A função exponencial $e^{\beta h\nu_0}$ pode ser expandida, como

$$e^{\beta h\nu_0} = 1 + \beta h\nu_0 + \dots \quad (12.101)$$

Para altas temperaturas, ou pequenos valores de β , tem-se $e^{\beta h\nu_0} \approx 1 + \beta h\nu_0$. Nesse caso, a eq. (12.99) torna-se

$$E = \frac{3N h\nu_0}{\beta h\nu_0} = 3N k_B T ; \quad k_B T \gg h\nu_0 \quad (12.102)$$

em concordância com a lei clássica da equi-partição da energia $E = \frac{1}{2} k_B T$, por partícula ($N=1$), por grau de liberdade (6 no total). Ainda para altas temperaturas, da eq. (12.102), a capacidade térmica, é

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N k_B ; \quad k_B T \gg h\nu_0 \quad (12.103)$$

Essa é a lei de Dulong e Petit, enunciada por P.L. Dulong e A.T. Petit em 1819, e diz que, para altas temperaturas a capacidade térmica torna-se independente da temperatura T .

Por outro lado, para baixas temperaturas, ou grandes valores de β , tem-se

$$e^{\beta h\nu_0} \gg 1$$

e a eq. (12.100), torna-se

$$C \approx \frac{3N(h\nu_0)^2}{k_B T^2} e^{-\beta h\nu_0}; \quad k_B T \ll h\nu_0 \quad (12.104)$$

que tende a zero no limite em que $T \rightarrow 0$, como mostra a Fig. 12.11

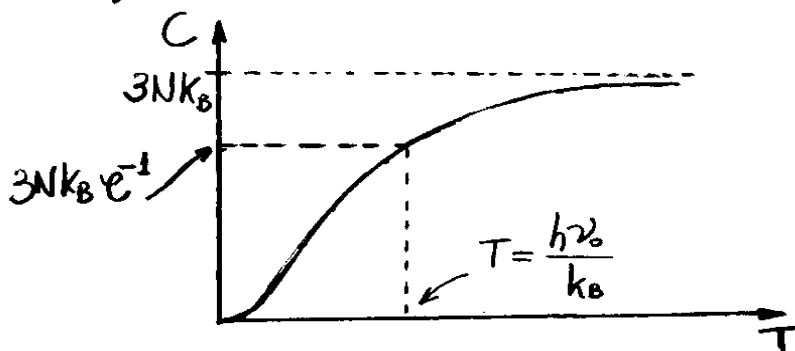


Fig. 12.11 - Capacidade térmica de sólidos como função da temperatura de acordo com o modelo de Einstein.

Note-se na Fig. 12.19 que, para altas temperaturas C se aproxima do valor clássico $3Nk_B$, mas cai a zero para temperaturas muito baixas que, em geral, concorda com resultados experimentais. Os aspectos quânticos começam a dominar, quando

$$k_B T \approx h\nu_0$$

ou, da eq. (12.104), quando

$$C \approx \frac{3N(h\nu_0)^2 k_B}{(k_B T)^2} e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}} = \frac{3N(h\nu_0)^2 k_B}{(h\nu_0)^2} e^{-\frac{h\nu_0}{h\nu_0}} = 3Nk_B e^{-1}$$

De um modo geral, a invariância da capacidade térmica a altas temperaturas e a sua queda a baixas temperaturas, previstos no modelo de Einstein, estão de acordo com resultados experimentais. Entretanto, a baixas temperaturas, encontra-se que a queda da capacidade térmica não segue exatamente a função exponencial dada na eq. (12.104).

12.8 - Modelo de Debye para Sólidos - Estatística de fônons.

A correção dos desvios no modelo de Einstein foi proposta por Debye, assumindo que os átomos, ou moléculas, são interligados por forças harmônicas, como mostrado na Fig. 12.12, para um caso unidimensional de massas e molas interligadas.

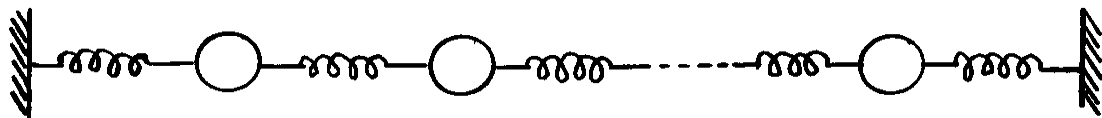


Fig. 12.12 - Sistema unidimensional de partículas interligadas por molas.

Uma das características mais importante desse modelo é que, ondas acústicas longitudinais e transversais podem propagar-se através do sólido. Tais ondas podem ter comprimentos de onda longos (dimensões da amostra), ou muito curtos (dimensões da separação entre partículas).

Para comprimentos de onda longos (baixa frequência) onde não importa a estrutura quantizada da rede cristalina do sólido, os modos acústicos obedecem a equações de onda clássicas, como aquelas utilizadas no capítulo 2 para o tratamento da radiação de um corpo negro, como na eq. (2.23), isto é

$$v = \frac{c_s}{2L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad (12.105)$$

onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros positivos. Entretanto, aqui c_s é a velocidade do som no cristal e L é o comprimento do mesmo.

Apesar da teoria ondulatória do som ser análoga àquela discutida para a radiação eletromagnética no capítulo 2, existem entretanto, três importantes diferenças entre modos acústicos e eletromagnéticos:

1. Para o som, o número de modos não é infinito, pois, comprimentos de onda muito curtos não são permitidos. O comprimento de onda mínimo equivale ao dobro da distância entre partículas na rede cristalina.

2 - A eq. (12.105) vale somente para baixas frequências. No caso de altas frequências, o sistema gera uma dispersão da onda sonora associada a efeitos não-elásticos das forças que interligam as moléculas.

3- Para o som, existem 03 polarizações e não 02 como no caso da radiação. Para qualquer direção de propagação da onda sonora, existem dois modos transversais e um modo longitudinal.

O tratamento do modelo unidimensional de um cristal, ilustrado na Fig. 12.12, será analisado em detalhes no próximo Capítulo. Nessa análise deve-se deparar com uma frequência máxima ν_m que depende da constante elástica K , das supostas molas, e das massas m de cada molécula.

A analogia entre uma onda acústica num cristal e uma onda eletromagnética é tão evidente que a idéia de um fônon pode ser introduzida. Cada modo ν , caracterizado pelos inteiros n_1, n_2 e n_3 , pode resultar numa variedade de estados quânticos de energia

$$E_\nu = n_\nu h\nu \quad (12.106)$$

Nesses casos, diz-se que existem n_ν bósons, denominados de fônons, cada um com energia $h\nu$, que se movem através do cristal. Essas "partículas" sem massa formam os modos acústicos coletivos que tem uma ação cooperativa com o movimento de um grande número de partículas no cristal.

É bem sabido que a arquitetura estrutural dos materiais pode ser estudada por técnicas de espalhamento de partículas, tal como, espalhamento de neutrons por núcleos. Nesse processo de espalhamento observa-se também uma espécie de espalhamento Compton de fônons por neutrons. O neutron pode absorver ou gerar fônons enquanto atravessa o cristal.

Como fônons são bósons, o número médio mais provável dessas "partículas" com modo de frequência ν , a uma temperatura T, é

$$n_{\nu} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.107)$$

assim como fótons. Da eq. (12.106), a energia média para um modo acústico de frequência ν , é

$$\langle E_{\nu} \rangle = n_{\nu} h\nu = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.108)$$

A energia total do sólido é a soma de $\langle E_{\nu} \rangle$ sobre todos os inteiros n_1, n_2, n_3 dos quais depende ν , isto é

$$E = 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} \langle E_{\nu} \rangle = 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.109)$$

onde o fator 3 permite incluir as três polarizações possíveis para fônons.

Como a ocorrência de uma frequência máxima ν_m deve ser verificada para fônons, é importante considerar limites de altas temperaturas na eq. (12.109). Se $k_B T \gg h\nu_m$, a exponencial $e^{\beta h\nu}$ pode ser escrita, como

$$e^{\beta h\nu} = 1 + \beta h\nu + \dots \approx 1 + \beta h\nu$$

e a eq. (12.109), torna-se

$$E = 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{h\nu}{\beta h\nu} = 3Nk_B T \quad (12.110)$$

onde a quantidade número total médio N de fônons segue da soma sobre todos os inteiros n_1, n_2 e n_3 . A eq. (12.110) concorda com a previsão do modelo de Einstein para altas temperaturas expressa na eq. (12.102), que é experimentalmente correta.

Nos limites de baixas temperaturas, $k_B T \ll h\nu_m$, onde é muito grande o limite máximo de frequência ν_m , pode-se recorrer ao fato de que, nesse caso, é muito grande também o número médio N de fônons no cristal. Assim, a soma sobre os inteiros n_1, n_2 e n_3 na eq. (12.109) é extensa com variações extremamente suaves, de modo que, sem prejuízos daquilo que se pretende, pode-se transformar os somatórios em integrais, isto é

$$E = 3 \int_0^N dn_1 \int_0^N dn_2 \int_0^N dn_3 \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (12.111)$$

Para temperaturas T muito baixas, um número muito grande de altas frequências ν devem satisfazer a condição $h\nu \gg k_B T$ ou $\beta h\nu \gg 1$. Somente para essas frequências, tem-se

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \approx \frac{1}{e^{\beta h\nu}} \ll 1 \quad ; \quad (h\nu \gg k_B T)$$

tal que, essas frequências tem contribuições desprezíveis na soma da eq. (12.111). Conclui-se disso que, somente baixas frequências dadas por

$$h\nu \lesssim k_B T$$

Contribuem significativamente para o valor de E .

De fato, a conclusão deve ser esta pois, à temperaturas muito baixas, a maioria dos fônons presentes no cristal devem ter baixas energias. Assim, a eq. (12.105), $\nu = c_s/2L \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$, válida para baixas frequências pode ser aplicada. Nesse caso, pode-se definir uma função densidade de estados $D_s(\nu)$ para fônons essencialmente a mesma que para fótons, dada na eq. (12.71), diferindo somente por um fator $3/2$, por causa da presença de 3 polarizações, em vez de 2 e na troca de c por c_s , a velocidade do som, isto é

$$D_s(\nu) = \frac{3}{2} \frac{8\pi \nu^2 V}{c_s^3} = \frac{12\pi \nu^2 V}{c_s^3} \quad ; \quad (k_B T \ll h\nu_m) \quad (12.112)$$

As variáveis de integração n_i na eq. (12.111) podem ser trocadas por variáveis de frequência ν , recorrendo-se a definição da função densidade de estados da eq. (12.112). Como $D_\nu(\nu)d\nu$ dá o número de modos de frequências entre ν e $\nu+d\nu$, então

$$3 \int_0^N dn_1 \int_0^N dn_2 \int_0^N dn_3 = \int_0^{\nu_m} d\nu D_\nu(\nu)$$

tal que a eq. (12.111) pode ser reescrita como:

$$E = \int_0^{\nu_m} d\nu D_\nu(\nu) \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

ou, de acordo com a eq. (12.112)

$$E = \frac{12\pi V}{c_s^3} \int_0^{\infty} d\nu \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}; \quad (k_B T \ll h\nu_m) \quad (12.113)$$

A troca do limite superior ν_m por ∞ é permitido porque, para temperaturas muito baixas, as altas frequências não contribuem para o cálculo de E . Fazendo-se a troca de variável $z = \beta h\nu$ na eq. (12.113), obtém-se

$$\begin{aligned} E &= \frac{12\pi V}{c_s^3} \int_0^{\infty} \frac{dz}{\beta h} \left(\frac{z}{\beta h} \right)^2 \frac{h(z/\beta h)}{e^z - 1} \\ &= \frac{12\pi V}{c_s^3 h^3} (k_B T)^4 \int_0^{\infty} dz \frac{dz}{e^z - 1} \end{aligned}$$

ou, consultando-se uma tabela especializada de integrais, encontra-se

$$E = \frac{12\pi V}{c_s^3 h^3} (k_B T)^4 \left(\frac{\pi^4}{15} \right) = \frac{12}{15} \frac{\pi^5 V}{c_s^3 h^3} (k_B T)^4 \quad (12.114) \leftarrow$$

e a capacidade térmica $C = dE/dT$, é

$$C = \frac{16}{5} \frac{\pi^5 V}{c_s^3 h^3} k_B (k_B T)^3 ; (k_B T \ll h\nu_m) \quad (12.115) \leftarrow$$

Assim, sólidos a baixas temperaturas, tem capacidade térmica proporcional a T^3 , devido a excitações de seus fônons, em vez de proporcional a $e^{-\beta h\nu}$ como previsto no modelo de Einstein. A proporcionalidade de C com T^3 é verificada experimentalmente, e foi obtida primeiramente por Debye.

Debye reescreveu a eq.(12.115), como

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (12.116) \leftarrow$$

onde

$$T_D = \frac{h c_s}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (12.117) \leftarrow$$

é uma característica definida para sólidos, denominada de Temperatura de Debye.

O limite de altas temperaturas, $T \gg T_D$, a capacidade térmica dos sólidos é constante e, é dada pela eq. (12.103), isto é $C = 3Nk_B$. Por outro lado, no limite de temperaturas muito baixas, $T \ll T_D$, a capacidade térmica dos sólidos varia com T^3 de acordo com a eq. (12.116).

O intervalo da temperatura de Debye deve variar de, $T_D = 30\text{K}$ para o hélio sólido e, $T_D = 1860\text{K}$ para o diamante.

12.9 - O limite de baixas temperaturas para Férmiões.

Diversos ensembles de fêrmions frequentes na natureza tem seus estados mais baixos de energia totalmente ocupados a temperaturas muito baixas. Esses sistemas são denominados de Fermi degenerados e, é o assunto que se propõe discutir nessa seção.

A função de distribuição para fêrmions, dada na eq. (12.49), pode ser escrita, como

$$n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta E + \alpha} + 1} \quad ; \quad \beta = 1/k_B T$$

Dados experimentais mostram que para temperaturas muito baixas, o multiplicador de Lagrange α para Fêrmions pode assumir valores negativos. Para incorporar esse aspecto a esse parâmetro, escreve-se

$$\alpha = -\beta E_F(T)$$

onde $E_F(T)$ é denominado de energia de Fermi, de modo que:

$$n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - E_F)} + 1} \quad (12.118)$$

Dessa equação nota-se que $n_{FD}(E) = 0,5$ quando $E = E_F(T)$.

Pode-se notar também, que:

$$n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{-\beta(E-E_F)} + 1} \quad \text{p/ } E \leq E_F \quad \text{e), } n_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \quad \text{p/ } E > E_F$$

Assim, quando $T \rightarrow 0$, ou $\beta \rightarrow \infty$, tem-se $n_{FD}(E) \rightarrow 1$ no primeiro caso e $n_{FD}(E) \rightarrow 0$ no segundo caso. Logo, para $T=0$, $n_{FD}(E)$ é uma função descontínua, como mostrado na Fig. 12.13, onde todas as partículas ocupam os estados mais baixos de energia, sem violar o princípio de Pauli, e o nível de energia mais alto ocupado é $E_F(0)$.

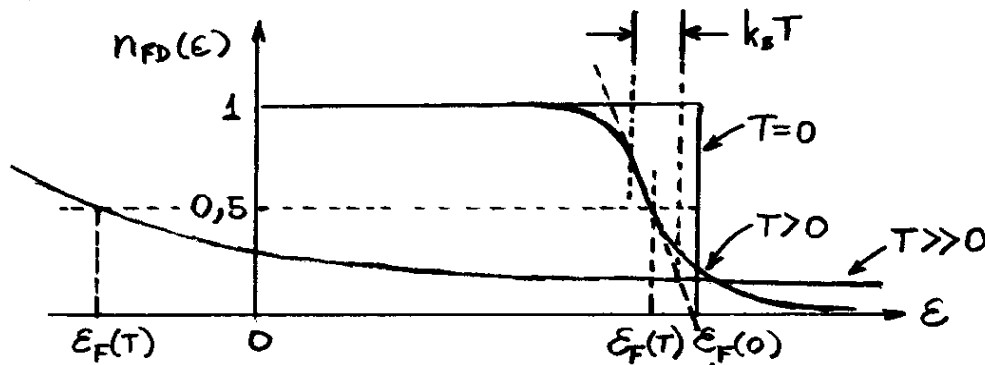


Fig. 12.13 - Comportamento da função distribuição de Fermions para várias temperaturas T .

Se a temperatura for aumentada a partir de $T=0$, as partículas devem ser removidas dos níveis $E \leq E_F(0)$ para níveis mais elevados, como se observa também na Fig. 12.13. Nesse caso, $E_F(T)$ não é mais o nível mais elevado com ocupação, mas ainda é o nível para o qual $n_{FD}(E) = 0,5$. O valor de $E_F(T)$ diminui com o aumento da temperatura T , podendo até, assumir valores negativos como se vê na Fig. 12.13. Nesses casos, todos os estados $E > 0$ contêm, em média, um número de partículas $n_{FD}(E) < 0,5$.

Da eq. (12.72), ou seja, $N(\epsilon)d\epsilon = D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon$, obtém-se o número $N_{FD}(\epsilon)$ de férmions por intervalo $d\epsilon$ de energia:

$$N_{FD}(\epsilon) = D(\epsilon) n_{FD}(\epsilon) = \frac{D(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1}$$

onde, de acordo com a eq. (12.70), para o caso de elétrons a densidade de estados é $D(\epsilon) = D_e(\epsilon) = (2m^{3/2}/\sqrt{2}\pi^2\hbar^3)V\epsilon^{1/2}$, tal que:

$$N_{FD}(\epsilon) = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2} n_{FD}(\epsilon) = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} \quad (12.119)$$

Cujo comportamento para $T=0$ e $T>0$ encontra-se no gráfico da Fig. 12.14. A linha tracejada origina-se do fato que $D(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$.

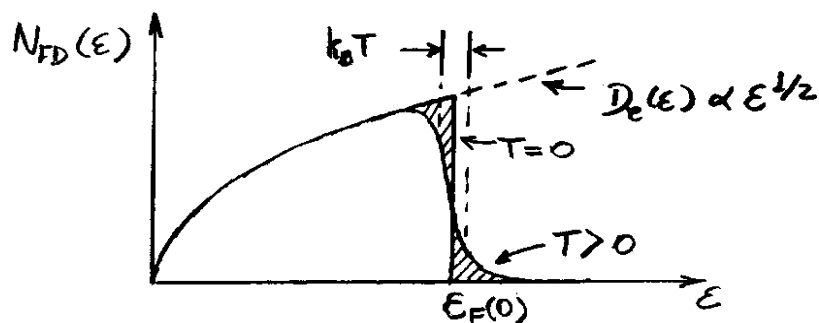


Fig. 12.14 - Comportamento da densidade energética de férmions $N_{FD}(\epsilon)$ em função da energia ϵ para diferentes temperaturas T .

As regiões hachuradas entre as curvas para $T=0$ e $T>0$, representam os férmions próximos da energia de Fermi que são transferidos para estados desocupados acima de $\epsilon_F(0)$.

A energia de Fermi $E_F(0)$ para $T=0$ é tão importante que vale a pena explorá-la um pouco mais.

O número médio $N = \sum_i n_i$ de partículas no ensemble de férmions pode ser calculado integrando-se $N_{FD}(\epsilon)$ em todo o intervalo de energia, isto é

$$N = \int_0^{\infty} N_{FD}(\epsilon) d\epsilon = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F(0)} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{m^{3/2}V}{\hbar^3} E_F^{3/2}(0) \quad (12.120)$$

onde, substituiu-se a primeira parte da eq. (12.119) e, em seguida, assumiu-se que $n_{FD}(\epsilon) = 1$ e que o limite superior da integral possa ser trocado por $E_F(0)$ para o caso em que $T=0$. Resolvendo-se a eq. (12.120) para $E_F(0)$, obtém-se

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (12.121)$$

Essa equação mostra que a energia de Fermi $E_F(0)$ para $T=0$, correspondente ao estado mais elevado com ocupação, só depende da concentração N/V de férmions.

A energia total E para o sistema de N partículas a temperatura $T=0$, onde $n_{FD}(\epsilon) = 1$ entre $\epsilon=0$ e $\epsilon=E_F(0)$, é

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} N_{FD}(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F(0)} n_{FD}(\epsilon) \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{2m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F(0)} \epsilon^{3/2} d\epsilon \\ &= \frac{2}{5} \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V E_F^{5/2}(0) = \frac{3}{5} \left[\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{m^{3/2}V}{\hbar^3} E_F^{3/2}(0) \right] E_F(0) \end{aligned}$$

ou, da eq. (12.120)

$$E = \frac{3}{5} N E_F(0) \quad (12.122)$$

e portanto, a energia média por partícula $E/N = \frac{3}{5} E_F(0)$, é três quintos da energia máxima $E_F(0)$.

Na seção 12.5 concluiu-se que o princípio de Pauli induz um aumento da pressão sobre férmions em relação ao gás ideal de Maxwell-Boltzmann. Esse efeito é ainda mais notável a temperaturas muito baixas.

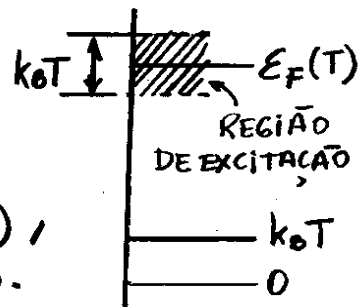
Em $T=0$ existe uma pressão residual, denominada de pressão de Pauli P_p , que pode ser determinada combinando-se a eq.(12.88) com a eq.(12.122), isto é

$$P_p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F(0) \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \quad (12.123)$$

pois, da eq.(12.121), $E_F(0)$ é proporcional a $(N/V)^{2/3}$.

Os cálculos das propriedades dos férmions a baixas temperaturas diferente de zero, é consideravelmente mais difícil do que o caso $T=0$. Pode-se recorrer, entretanto, a argumentos heurísticos, ou conjunto de regras, para encontrar a dependência com a temperatura de uma das mais importantes quantidades experimentais, a capacidade térmica de um sistema fermiônico.

Quando a temperatura T é aumentada a partir de $T=0$, férmions que estariam em estados abaixo de $E_F(0)$ migram para estados de energia $E \geq E_F(T)$, como mostra o diagrama ao lado.



Se $k_B T \ll E_F(T)$, ou regime degenerado, então a região de excitação, $E_F(T) \pm k_B T/2$, em torno de $E_F(T)$, é uma banda de largura $k_B T$ muito estreita, em que $N_{FD}(E)$ e E tem um comportamento aproximadamente linear, como mostra a Fig. 12.13. Assim, se existem N partículas em estados $E \leq E_F(0)$, então o número de partículas que migram para estados superiores $E \geq E_F(T)$ é uma fração

$$\Delta N = \frac{[k_B T/2 - (-k_B T/2)]}{E_F(0) - 0} N = \frac{k_B T}{E_F(0)} N$$

quando a energia é aumentada de $k_B T$. Logo, o aumento de energia total ΔE , deve ser

$$\Delta E \sim N \left[\frac{k_B T}{E_F(0)} \right] k_B T ; (k_B T \ll E_F) \quad (12.124)$$

A Capacidade térmica C é o aumento de energia ΔE dividido pelo aumento de temperatura T , isto é

$$C \sim \frac{\Delta E}{T} = N k_B \left[\frac{T}{E_F(0)/k_B} \right] = N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (12.125)$$

onde,

$$E_F(0) = k_B T_F \quad (12.126)$$

define o que se denomina de Temperatura de Fermi.

Um cálculo rigoroso, fornece

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) ; (k_B T \ll E_F) \quad (12.127)$$

A temperatura de Fermi T_F pode ser usada como uma escala de medida do grau de degenerescência do sistema. Se $T \ll T_F$, o sistema tem forte efeito de indistinguibilidade de partícula e os aspectos quânticos são dominantes. Por outro, se $T \gg T_F$ um tratamento clássico pode ser invocado.

Exemplo 12.4

Os elétrons da camada mais externa de átomos metálicos são exemplos de elétrons de condução tipicamente utilizados para transmissão de eletricidade. No processo de condução de elétrons num metal, adota-se um modelo de partículas não-interagentes, cuja justificativa não é trivial. Assumindo-se esse modelo como válido, e que o metal tem um elétron de condução por átomo, com separação entre elétrons $a \approx 0,1 \text{ nm}$, (a) Calcule a temperatura de Fermi T_F para esse sistema. (b) Encontre uma expressão para a capacidade térmica desse sistema que inclua efeitos de criação de fônons por vibrações térmica de átomos.

Se num volume $V = a^3$ tem-se somente uma partícula, então a densidade N/V de partículas, é $N/V = 1/a^3$.

(a) A temperatura de Fermi T_F é calculada utilizando-se as eqs. (12.126) e (12.121), isto é

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2)^{2/3} \frac{1}{a^3}$$

ou,

$$T_F \sim \frac{\hbar^2}{k_B m a^2} \approx \frac{(1 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{(1,39 \times 10^{-23} \text{ J/K})(9,1 \times 10^{-31} \text{ kg})(10^{-10} \text{ m})^2} \approx 8 \times 10^5 \text{ K} \quad (12.128)$$

(b) Se o experimento é efetuado a uma temperatura que está abaixo de, ambas, temperatura de Debye T_D e temperatura de Fermi T_F , então, da eq. (12.128) $C = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B (T/T_D)^3$ e, da eq. (12.127) $C = \frac{\pi^2}{2} N k_B (T/T_F)$, a capacidade térmica de um metal deve ter a seguinte forma:

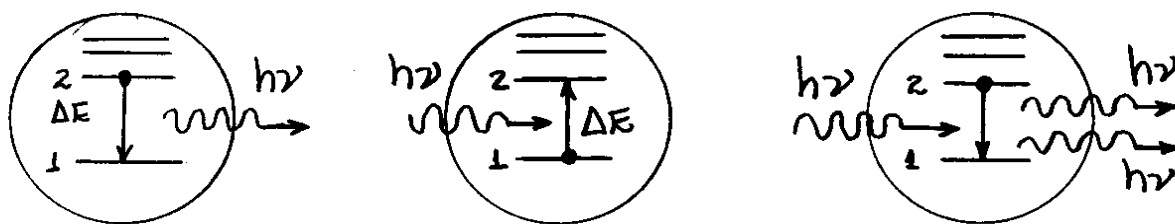
$$C = N k_B \left[A \left(\frac{T}{T_F} \right) + B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \right] \quad (12.129)$$

onde A e B são constantes numéricas da ordem da unidade.

12.10. Lasers e Masers - FACULTATIVO.

O laser, sigla que significa "light amplification by stimulated emission of radiation", é um dispositivo optoeletrônico capaz de produzir um feixe intenso de fótons coerente por um processo de transição radiativa denominada de emissão estimulada.

O maser, cujo nome tem a mesma origem do laser, com a palavra "light" substituída por "microwave", foi o antecessor do laser. O funcionamento de ambos os dispositivos baseia-se nos processos de absorção e emissão mostrados na Fig. 12.15.



(a) Emissão Espontânea
(Parâmetro A_{21})

(b) Absorção
(Parâmetro B_{12})

(c) Emissão Estimulada
(Parâmetro B_{21})

Fig. 12.15 - Processos de excitação atômica responsáveis pela geração da luz de um laser.

Em cada caso, o fóton incidente tem energia que seja exatamente com a diferença em energia ΔE entre dois níveis atômicos particulares.

A Fig. 12.15(a) mostra a emissão espontânea, onde o átomo excitado decai a um estado de mais baixa energia espontaneamente com posterior emissão de um fóton.

A Fig. 12.15(b) mostra o processo de absorção, onde o átomo absorve um fóton cuja energia é suficiente para excitá-lo a partir do estado de mais baixa energia.

A Fig. 12.15(c) mostra o processo de emissão estimulada, no qual um fóton incidente induz a deexcitação do átomo de um estado superior para um estado inferior. Nesse caso, o mecanismo de transição é tal que, após interação, o átomo emite dois fótons, ambos com mesma energia do fóton incidente.

Para gerar a taxa de fótons, característica peculiar dos lasers, é necessário que os átomos do meio estejam previamente num estado excitado apropriado. Tal condição pode ser atingida utilizando-se, por exemplo, uma descarga elétrica.

Como os átomos interagem com uma radiação incidente de frequência ν , as populações dos dois níveis de energia são governadas, simultaneamente, pelos três processos indicados na Fig. 12.16.

A dinâmica de tal sistema foi primeiramente analisado por Einstein em 1917. O problema pode ser discutido considerando-se os dois níveis de energia E_1 e E_2 com populações de átomos dependente do tempo, dadas respectivamente por n_1 e n_2 , como mostra a Fig. 12.16.

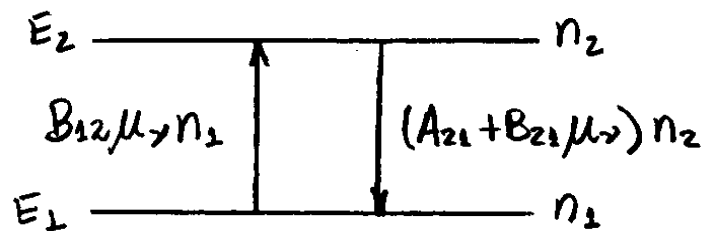


Fig. 12.16 - Variação das populações de átomos para os dois níveis de energia. Os átomos estão submetidos a uma radiação de frequência $\nu = (E_2 - E_1)/h$.

A população de átomos no nível superior é suprida pelo processo de absorção, que cresce a uma taxa $B_{12} \mu \nu n_1$, proporcional portanto, ao número de átomos n_1 no nível mais baixo, bem como a densidade de energia $\mu \nu$ da radiação incidente de frequência ν .

A população do nível mais baixo n_1 cresce com a emissão espontânea a uma taxa $A_{21} n_2$ e cresce também com a emissão estimulada a uma taxa $B_{21} \mu \nu n_2$, ambas proporcionais a população n_2 de átomos no nível superior.

Obviamente, a taxa de emissão espontânea não depende da densidade de energia μ_ν uma vez que, tal efeito não deve envolver estímulos de radiação incidente.

Em tais representações as constantes A_{21} , B_{21} e B_{12} são denominadas de Coefficientes de Einstein.

As taxas de crescimento e decaimento das populações de átomos nos níveis superior e inferior são dados respectivamente, por

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\mu_\nu n_1 - (A_{21} + B_{21}\mu_\nu)n_2 \quad (12.130)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = (A_{21} + B_{21}\mu_\nu)n_2 - B_{12}\mu_\nu n_1 \quad (12.131)$$

Após um determinado intervalo de tempo, os números n_1 e n_2 ficam aproximadamente constantes e, as eqs. (12.130) e (12.131) tornando-se idênticas, resultam

$$(A_{21} + B_{21}\mu_\nu) = B_{12}\mu_\nu (n_1/n_2) \quad (12.132)$$

Assumindo-se que os átomos seguem à distribuição de Maxwell-Boltzmann no equilíbrio térmico a uma temperatura T , obtém-se

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-E_1/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}} = e^{(E_2 - E_1)/k_B T} = e^{h\nu/k_B T} \quad (12.133)$$

que substituída na eq. (12.132), fornece para a densidade de energia espectral

$$\mu_\nu = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu/k_B T} - B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \left[\frac{1}{B_{12}/B_{21} (e^{h\nu/k_B T} - 1)} \right] \quad (12.134)$$

Admitindo-se, por exemplo, que os átomos sejam expostos a uma radiação característica de corpo negro, representada pela fórmula de Planck:

$$\mu_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

pode-se concluir, que

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{e} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (12.135)$$

A primeira dessas equações, mostra que são iguais as probabilidades de ocorrências das emissões estimulada (B_{21}) e absorção (B_{12}).

A segunda equação, por outro lado, mostra que $A_{21}/B_{21} \propto \nu^3$, isto é, quanto maior a energia $h\nu = E_2 - E_1$, maior será a probabilidade

de ocorrência da emissão espontânea (A_{21}) em relação a probabilidade de ocorrência da emissão estimulada (B_{21}).

Adotando-se $B_{12}/B_{21} = 1$ na eq. (12.134), obtém-se

$$\frac{A_{21}}{B_{21} h\nu} = e^{h\nu/k_B T} - 1 \quad (12.136)$$

Mostrando que, quando $h\nu \gg k_B T$, a emissão espontânea (A_{21}) é dominante em relação a emissão estimulada (B_{21}). A emissão estimulada (B_{21}) começa a se tornar importante quando $h\nu \approx k_B T$ e pode dominar os processos de decaimento dos estados excitados quando $h\nu \ll k_B T$.

Os lasers operam através de um meio ativo de átomos cujos estados de energia podem ser seletivamente populados. Normalmente, à temperatura ambiente, quase todos os átomos encontram-se inicialmente no estado fundamental, de modo que $n_2 \ll n_1$.

Para que o laser seja operado, é necessário que as emissões estimuladas sejam mais numerosas que as absorções. Isso é possível quando se consegue uma inversão de população ($n_2 \gg n_1$). Tal condição pode ser alcançada por mecanismos de bomba montos apropriados, tais como descargas elétricas ou outras fontes de luz.

Uma luz verde de um flash bombeia iões de Crômio no cristal de rubi para um estado excitado, e deexcitações não-radiativas, características de sólidos, traz os iões para o estado metastável. Segue então emissões estimuladas, gerando um feixe de luz coerente vermelho de comprimento de onda $\lambda = 694 \text{ nm}$.

Num sistema de três níveis, o efeito laser tem início somente quando a população do estado fundamental fica reduzida a, pelo menos, 50%. Grandes potências de bombeamento são necessárias para se alcançar esta condição. Essa ineficiência resulta do fato de que os átomos no estado fundamental absorvem fortemente a radiação emitida por outros átomos. Esse problema não ocorre em sistemas lasers de quatro níveis uma vez que, nesses casos, o estado fundamental não pode participar da transição laser, como mostra a Fig. 12.18.

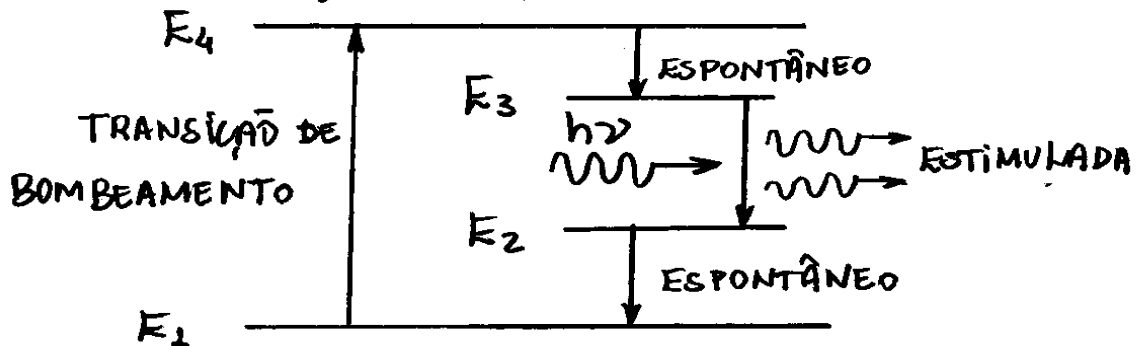


Fig. 12.18 - Sistema laser de quatro níveis com mecanismo de bombeamento para o nível E₄.

O bombeamento leva os átomos do estado fundamental para o nível E_4 que, espontaneamente, decaem para o nível metastável E_3 . As transições lasers são estimuladas do nível E_3 para o nível E_2 por fótons de energia $h\nu = E_3 - E_2$. Transições espontâneas do nível E_2 para o nível E_1 , garantem a manutenção da inversão de população entre os níveis E_2 e E_3 . Observa-se na figura que os átomos no estado fundamental são incapazes de absorver luz laser de frequência ν .

O laser gasoso de He-Ne, desenvolvido por A. Javan, W. R. Bennet Jr. e D. R. Herriot em 1961, tem seu funcionamento baseado no esquema de quatro níveis, mostrado na Fig. 12.19.

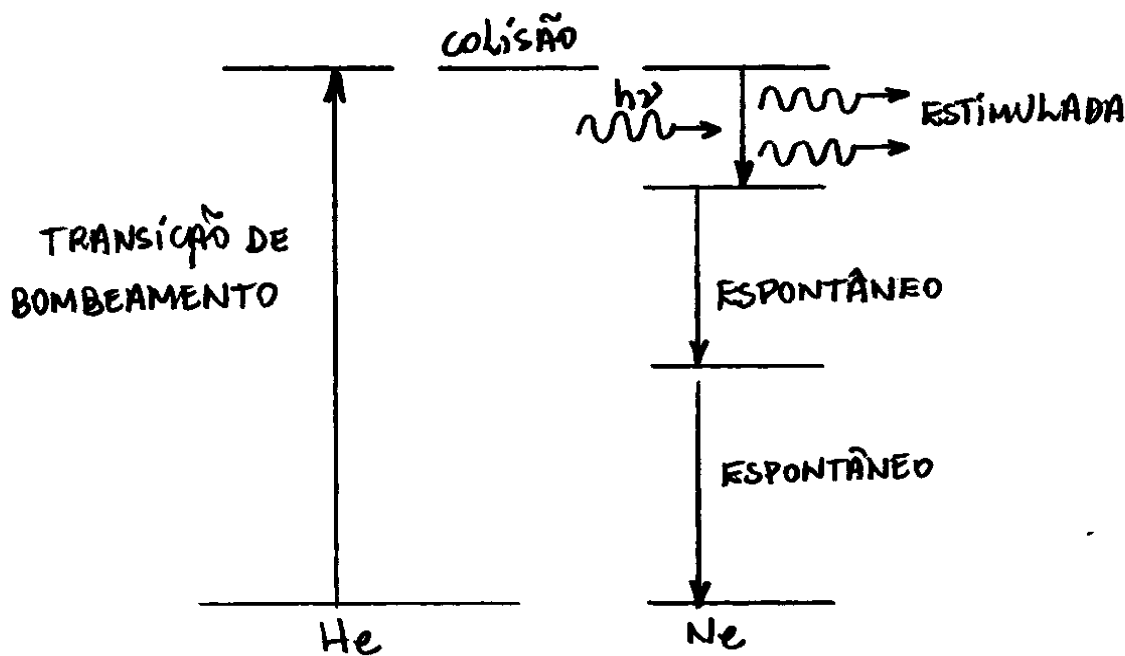


Fig. 12.19 - Esquema de quatro níveis para um laser de He-Ne.

O meio ativo para o laser de He-Ne é composto por uma mistura de 10:1 de Hélio e Neônio a baixa pressão ($\approx 1 \text{ mmHg}$). Uma descarga elétrica bombeia os átomos de Hélio para um estado excitado que tem aproximadamente a mesma energia do quarto nível do átomo de neônio. Uma transferência ressonante de energia de excitação ocorre entre o Hélio e o Neônio, via processo de colisão.

O processo de deexcitação do Neônio ocorre como esquematizado na Fig. 12.19. A presença do Hélio melhora o desempenho do laser de He-Ne. Uma descarga num meio formado apenas de Neônio, resultaria num bombeamento menos seletivo, populando níveis não desejáveis.

O laser de He-Ne gera um feixe de luz coerente vermelho de comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. Outros comprimentos de onda podem ser gerados dependendo da potência de bombeamento.

A Fig. 12.20 mostra as características de uma cavidade ressonante de um laser de meio ativo gasoso. Dois espelhos, geralmente planos, definem o tamanho apropriado da cavidade para acomodar vários modos ressonantes da radiação.

Um dos espelhos é parcialmente transparente para possibilitar a saída do feixe de luz, quando este atingir uma determinada intensidade.

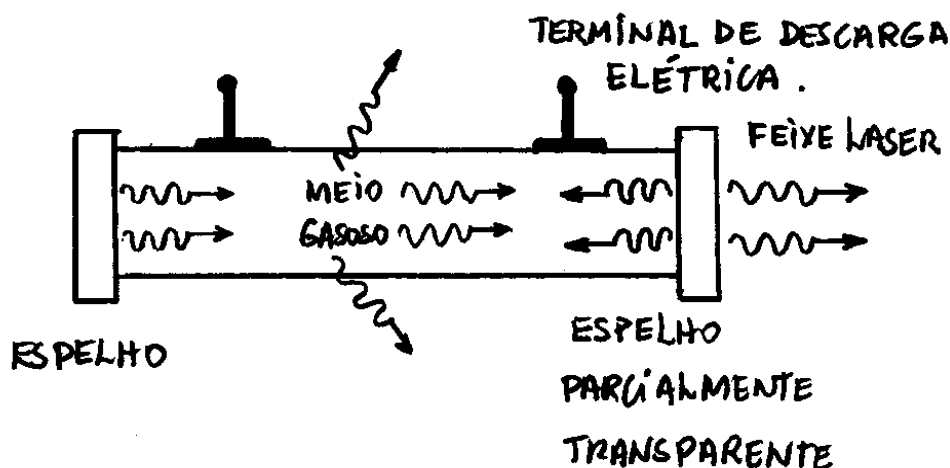


Fig. 12.20-Componentes básicos de um laser cujo meio ativo é um gás.

A cavidade de um laser é formada por um espectrômetro de alta resolução denominado de interferômetro de Fabry-Perot de varredura. Com esse interferômetro observa-se que a radiação consiste de um número discreto de comprimentos de onda. Para se entender como essas linhas discretas surgem e como estão relacionadas com as emissões atômicas, é necessário examinar os efeitos que os espelhos exercem sobre a luz no interior da cavidade.

Os dois espelhos do laser formam uma cavidade ressonante que mantém um padrão de ondas estacionárias que satisfaz a seguinte condição:

$$n \frac{\lambda}{2} = L$$

ou

$$\nu = \frac{nc}{2L} \quad (12.137)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz no meio ativo, L é o comprimento da cavidade e n é um inteiro.

Em geral, os valores de n são grandes, por exemplo, se $L = 0,5 \text{ m}$ e $\lambda = 500 \text{ nm}$, tem-se $n \approx 2 \times 10^6$.

Cada valor de n que satisfaz a eq. (12.137), define um modo axial, ou longitudinal, na cavidade.

O feixe axial mantém-se e reforça-se à medida que oscila através do meio ativo. É este efeito que explica o forte grau de colimação do feixe laser emergente, que se comporta essencialmente como uma onda plana coerente.

Da eq. (12.137), a separação em frequência $\delta\nu$ entre modos adjacentes ($\delta n = 1$), será

$$\delta\nu = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{c}{2L} \delta n = \frac{c}{2L} \quad (10.138)$$

Para o exemplo em que $L = 0,5\text{ m}$, tem-se $\delta\nu = 300\text{ MHz}$. Nota-se então que $\delta\nu$ é independente de n , e assim os modos de oscilação na cavidade consistirão de um grande número de diferentes frequências, dadas pela eq. (10.137), e separadas por $c/2L$, como mostra a Fig. 12.21.

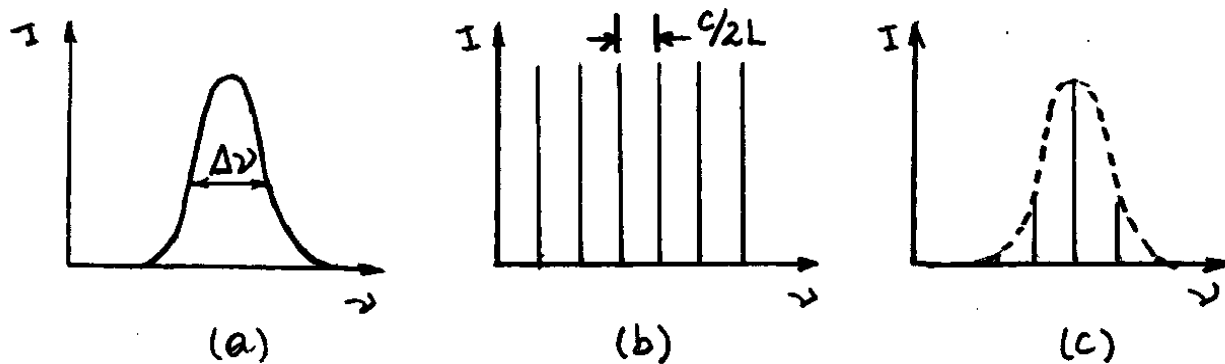


Fig. 12.21- (a) Transições atômicas no meio ativo do laser, (b) modos da cavidade e, (c) modos axiais na saída do laser.

Enquanto o número inteiro n fornece vários modos axiais, mostrados na Fig. 12.21 (a), somente aqueles que estão dentro da curva de transição do laser poderão, de fato, oscilar como mostrado na Fig. 12.21 (c). Por exemplo, para uma transição de comprimento de onda $\lambda = 632,8\text{ nm}$ emitido pelo neônio, a largura em frequência é $\Delta\nu = 1,5 \times 10^9\text{ Hz}$.

Nesse caso, para uma cavidade de comprimento $L = 0,5 \text{ m}$, para o qual $\delta\nu = 300 \text{ MHz}$, espera-se que estejam presentes um número de modos $n = \Delta\nu / \delta\nu = 5$.

Todos os modos axiais contribuem para um único ponto, ou "spot", de luz na saída do laser. Entretanto, existem também modos transversais que se apresentam na forma de um padrão de "spots" luminosos como mostra a Fig. 12.22.

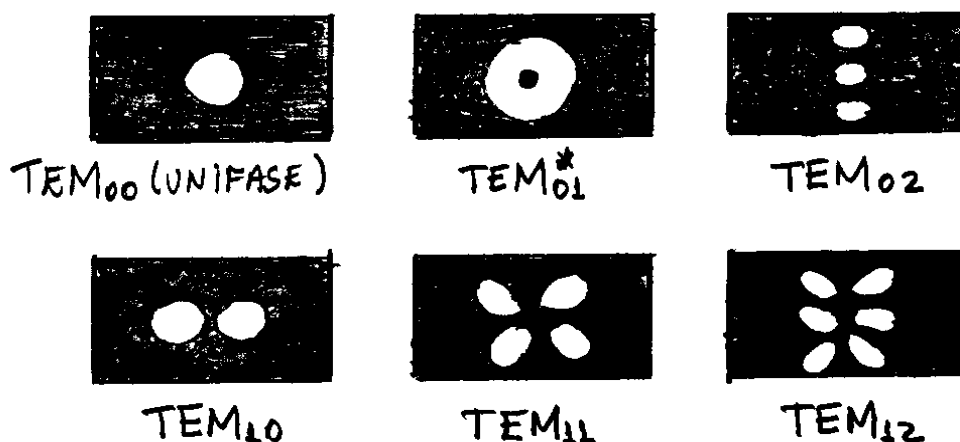


Fig. 12.22- Alguns modos Transversais de mais baixa ordem comuns num feixe laser.

Os modos transversais são gerados por ressonância e, devido ao fato de ocorrerem nas direções dos campos eletromagnéticos da radiação, são designados de modos eletromagnéticos transversais (TEM).

Uma análise rigorosa dos modos TEM não é simples e não será apresentada aqui. O que se pode comentar é que esses modos são caracterizados por dois inteiros p e q na forma TEM_{pq} . O inteiro p dá o número de mínimos presentes no feixe quando varrido horizontalmente e q , o número de mínimos quando varrido verticalmente.

O modo TEM_{00} é frequentemente denominado de unifase, pois nesse caso, todos os pontos da frente de onda estão em fase.

Um laser que opera somente no modo TEM_{00} possui uma grande pureza espectral e um considerável grau de coerência. Por outro lado, um laser que opera em multimodo apresenta uma potência relativamente maior que um monomodo.

Por fim, deve-se mencionar que a teoria dos lasers começou com a análise de Einstein sobre a emissão estimulada. Essas ideias básicas foi eventualmente colocadas em prática quase quatro décadas mais tarde.

O primeiro laser foi na verdade um maser, construído em 1954 por C. H. Townes, que usava amônia como meio ativo, para gerar um feixe coerente de microondas.

O feixe de luz gerado por um laser é coerente, muito estreito e possui uma alta intensidade. Essas importantes propriedades fazem com que os lasers possam ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas. A coerência, por exemplo, faz dos lasers fontes de luz ideais para a gravação de Hologramas, como se verá na próxima seção.

12.11 - Holografia - FACULTATIVO.

Uma das aplicações mais interessantes dos lasers é a holografia. Essa técnica permite a gravação de imagens tridimensionais denominadas de hologramas.

Nas fotografias comuns, a intensidade de luz refletida por um objeto é registrada em um filme fotográfico. Quando esse filme é observado por reflexão ou transmissão, depara-se com uma imagem bidimensional.

Na holografia, a luz de um laser é dividida em duas partes, o feixe referência e o feixe objeto. A superposição desses feixes de luz resulta num padrão de interferência que também pode ser registrado num filme fotográfico.

A Fig. 12.23 mostra as montagens experimentais que podem ser usadas para registrar e observar hologramas por transmissão, onde os feixes de referência e objeto do mesmo lado do filme.

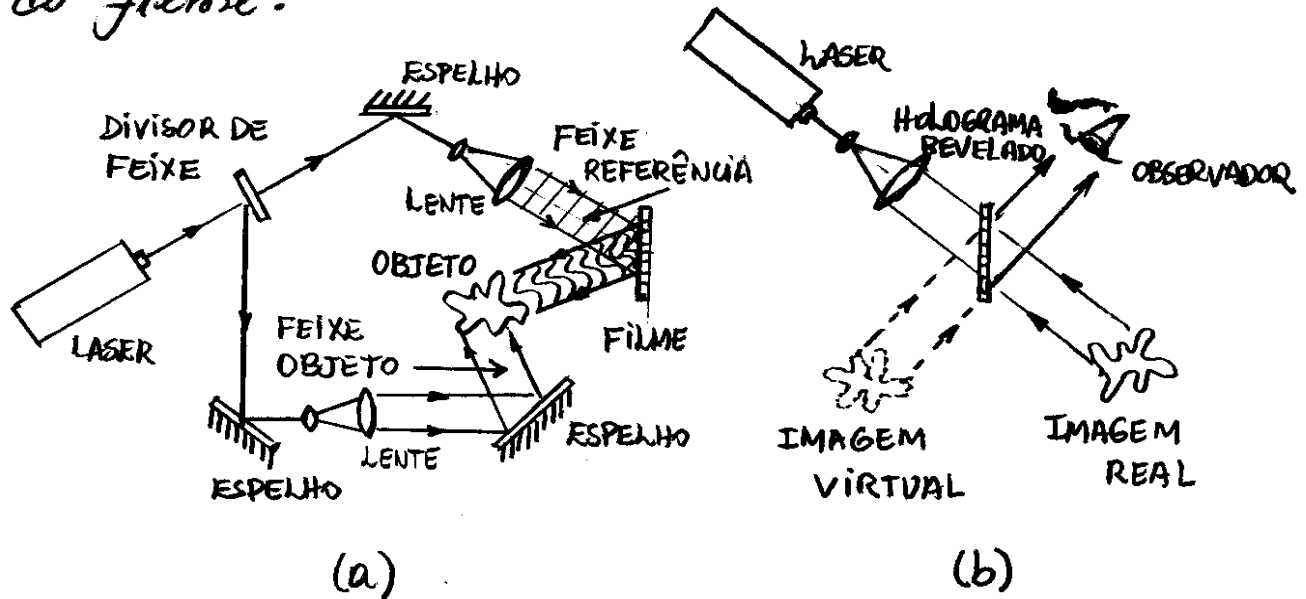


Fig. 12.23- (a) Montagem experimental para registro de um holograma de transmissão e, (b) Observação do holograma registrado.

O padrão de interferência, ou padrão holográfico, só é possível se formar porque a coerência do laser mantém a diferença de fase entre o feixe referência e o feixe objeto durante toda a exposição.

As franjas de interferência registradas no filme comportam-se como uma rede de difração que, quando iluminada com o próprio laser, revela uma imagem tridimensional.

Isso ocorre porque o padrão holográfico registra, não somente as amplitudes, mas também as fases das ondas emitidas por cada ponto do objeto.

Hologramas por reflexão, onde os feixes de referência e o feixe objeto incidem em lados opostos do filme, tem a grande vantagem de serem observados também com luz branca comum.

A holografia pode ser usada em reconhecimento de padrões, processamento de imagens, armazenamento de dados em forma digital e medidas interferométrica de precisão.

Atualmente, a holografia tem sido aplicada em importantes ensaios não-destrutivos. Assim por exemplo, objetos submetidos a esforços mecânicos ou variações de temperatura, podem ser monitorados por técnicas holográficas.

Lista de Exercícios

1- Considere um ensemble formado por dois sistemas ($M = 2$) cada um contendo dois níveis de energia ε_1 e ε_2 . Os níveis de energia ε_1 e ε_2 são ocupados, cada um, por duas partículas ($N_1 = N_2 = 2$). Encontre o número de maneiras W de permutar as partículas nos estados se essas forem: (a) distinguíveis, (b) férmions ou (c) bósons. Explique essas contagens com a ajuda de diagramas esquemáticos.

2- Dê uma justificativa que permita afirmar que a distribuição de Maxwell-Boltzmann se situa entre as distribuições de Bose-Einstein e Fermi-Dirac.

3- Sabe-se que, para a estatística de Maxwell-Boltzmann, a energia média por partícula é $\langle \varepsilon \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$, onde $Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i}$ é a função de partição. Use esse resultado e o fato que $Z = V / \lambda_{th}^3$, onde $\lambda_{th} = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$ é o comprimento de onda de de Broglie térmico, para mostrar que $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$.

4- Utilizando a estatística de Maxwell-Boltzmann, $n_i = \left(\frac{N}{Z} \right) e^{-\beta \varepsilon_i}$, e o fato que $\langle \varepsilon \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$, mostre que a flutuação de energia por partícula $\Delta \varepsilon$, pode ser escrita em termos da função de partição Z , como

$$(\Delta \varepsilon)^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

(Sugestão: Primeiramente mostre que $\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$ e, em seguida, adote a

identidade $\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2$).

5- Considere um sistema de N partículas distinguíveis no qual cada partícula tem dois possíveis níveis de energia $\varepsilon_1 = 0$ e $\varepsilon_2 = \Delta$. Um exemplo desse sistema é um sólido com vacâncias, ou lacunas, em posições intermediárias na rede cristalina, que podem ser ocupadas por elétrons. (a) Encontre as funções distribuições n_1 , n_2 e construa um gráfico da razão n_2/n_1 como função do parâmetro $\tau = e^{-\beta \Delta}$, no intervalo $0 \leq \tau \leq 1$ correspondente a variação da temperatura de zero a infinito. (b) Encontre a energia média $\langle \varepsilon \rangle$ e o calor específico $c = \frac{d \langle \varepsilon \rangle}{dT}$.

Construa gráficos $\langle \varepsilon \rangle / \Delta$ e c/k_B como função de τ ou de $k_B T / \Delta$.

6- Um reservatório é ocupado com gás de H_2 a uma pressão de 1 atm ($1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$) à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$). (a) Assumindo o sistema como um gás ideal, encontre a concentração N/V de partículas. (b) Estime o espaçamento a entre partículas usando

$a \sim \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$. (c) Calcule o comprimento de onda térmico λ_{th} de de Broglie. Para que temperatura o gás deve ser resfriado para que os efeitos quânticos fiquem importantes? Estime essa

temperatura por meio da comparação do comprimento de onda térmico de de Broglie com o espaçamento entre partículas. Repita os cálculos para elétrons de condução num metal onde o espaçamento médio entre partículas é $a = 0,1nm$.

7- Nas equações do gás ideal usou-se grandezas não-relativísticas. Explique porque isso é permitido nesse caso, considerando-se o efeito da temperatura e a natureza das partículas.

8- A equação $p(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \sim \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}$ dá a densidade de probabilidade de Maxwell-Boltzmann de encontrar a energia de uma partícula no intervalo de energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Encontre a energia mais provável maximizando a função $p(\varepsilon)$. Compare o resultado com

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

9- Encontre a energia total E e a capacidade térmica C da radiação de corpo negro de uma cavidade de volume V . Mostre que C tem a mesma dependência com a temperatura que um sistema de fônons a baixa temperatura. Estime esse valor para a temperatura ambiente ($300K$) e a volume de $1cm^3$.

10- Cite algumas semelhanças e diferenças entre fótons e fônons.

11- O hélio sólido pode ser fabricado somente pela pressurização do hélio líquido a uma temperatura muito baixa. Sua temperatura de Debye é da ordem de $\Theta = 30K$ como determinado por medidas de capacidade térmica. Se a separação entre partículas é $a \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \sim 0,3nm$ determine a velocidade do som c_s nesse material. Compare seu resultado com a velocidade do som no ar ($330m/s$), para observar uma anomalia associada ao hélio sólido. É notório que a velocidade na maioria dos sólidos é maior do que a velocidade do som no ar.

12- Dê o significado físico para a temperatura de Debye.

13- A frequência máxima da onda sonora nos sólidos é aproximadamente dada, por $v_m = \frac{c_s}{2L} \sqrt{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} \approx \frac{c_s}{2L} \approx \frac{c_s}{a}$ onde a é o espaçamento médio entre partículas. Sabendo-se que a velocidade do som no cobre é da ordem de $5000m/s$ e o espaçamento médio entre átomos é $a \approx 0,2nm$, determine o valor de v_m nesse metal. Essa frequência é audível pelo ouvido humano? Justifique.

14- Calcule a temperatura de Fermi T_F associada ao sistema de prótons e neutrons no interior de um núcleo atômico. Nos cálculos, considere uma separação entre partículas da ordem de $a \sim 10^{-15}m$. Na sua opinião, temperaturas como essa poderiam ser alcançadas atualmente? Justifique.

15- Uma anã branca é o nome que se dá ao estágio final de algumas estrelas. Devido a alta temperatura de Fermi T_F , os elétrons no interior de uma anã branca são muito degenerados. Quando uma estrela queima, todo o seu combustível de hidrogênio é transformado principalmente em plasmas de núcleo de Hélio (Partículas α) e elétrons. As forças gravitacionais entre os núcleos de Hélio causa o colapso da estrela até que ocorra um equilíbrio com a pressão de Pauli P_p dos elétrons, dada por $P_p = \frac{2}{5} \rho \varepsilon_F(0)$. A pressão gravitacional P_G para dentro da estrela pode ser calculada usando-se uma equação análoga a $P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$ discutida no texto, isto é

$$P_G \sim \frac{E_G}{V} \sim \frac{GM^2}{R} \frac{1}{R^3}$$

onde E_G é a energia potencial gravitacional, $G = 6,673 \times 10^{-11} N.m^2 / Kg^2$ é a constante gravitacional, R é o raio da estrela e $M \sim NM_{He}$ é a massa da estrela constituída de N átomos de Hélio, cada um de massa M_{He} . Como $P_p = \frac{2}{5} \rho \varepsilon_F(0)$ e $\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$, então a pressão de Pauli P_p para fora da estrela, é

$$P_p \sim \frac{N}{R^3} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{N}{R^3} \right)^{2/3}$$

onde m_e é a massa do elétron e o número de elétrons é $2N$, o dobro do número de núcleos de Hélio.

(a) Igualando-se P_p e P_G , encontre uma expressão para o raio R de uma estrela no seu estágio de anã branca. Use a massa solar $M = M_s = 1,99 \times 10^{30} Kg$, para mostrar que o sol deve ter um raio da ordem de $R \sim 700Kg$ no seu estágio de anã branca.

O resultado do item (a) mostra que a anã branca é um objeto muito compacto. Entretanto, isso não deve estar totalmente correto, uma vez que, efeitos relativísticos não foram considerados no cálculo do raio R .

(b) Mostre que efeitos relativísticos deveriam ser levados em conta no cálculo de R , encontrando-se o que se chama de **velocidade de Fermi** v_F , por

$$\varepsilon_F(0) = \frac{1}{2} m_e v_F^2$$

Enquanto a idéia básica dos cálculos efetuados acima permanecem válidos, o tratamento relativísticos deve produzir resultados interessantes tal como: Para massas de estrelas maior do que $1,4M_s$, a pressão de Pauli não consegue equilibrar o colapso gravitacional, ocorrendo uma **supernova**, formando uma **estrela de neutron** ou um **buraco negro**. Essa massa crítica é conhecida como o **limite Chandrasekhar**, descoberta por S. Chandrasekhar em 1934.

CAPÍTULO 13 – SÓLIDOS

ÍNDICE

- 13-1- Estrutura dos Sólidos
- 13.2- Sólidos Amorfos e Vidros
- 13.3- Espalhamento de Bragg e Zonas de Brillouin
- 13.4- Modos Vibracionais de uma Rede Cristalina - Facultativo
- 13.5- Gás de Elétrons Livres em Metais
- 13.6- Modelo de Banda de Energia em Sólidos
 - 13.6.1- Origem das Bandas de Energia
 - 13.6.2- Massa Efetiva do Elétron no Cristal
 - 13.6.3- Funções de Bloch e Modelo de Kronig – Penney
 - 13.6.4- Funções de Onda de um Elétron num Potencial Periódico
- Geral – Facultativo
 - 13.6.5- Solução da Equação de Onda nas Fronteiras das Zonas de Brillouin - Facultativo
- 13.7- Metais, Isolantes e Semicondutores
- 13.8- Teoria de Semicondutores
- 13.9- Dispositivos Semicondutores
 - 13.9.1- Introdução
 - 13.9.2- Junção p-n
 - 13.9.3- Diodos
 - 13.9.4- Transistores

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **6 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 13

SÓLIDOS

13.1 - Estrutura dos Sólidos.

Sólidos são materiais resistentes a forças de deformação. Um cristal é um tipo particular de sólido que apresenta uma simetria espacial bem definida. Sólidos que não apresentam uma estrutura cristalina regular são denominados de amorfos.

A energia potencial periódica de átomos em cristais regulares funcionam como pequenas barreiras de potencial, tal que, elétrons mais externos podem tunelar de um átomo para o outro. Esse efeito tem uma contribuição importante para ligação atômica nos sólidos que, algumas vezes, comportam-se como verdadeiras moléculas gigante. Essa característica peculiar de sólidos, resulta em estruturas bem definidas para os níveis de energia dos elétrons nesses materiais. Os estados definem bandas de níveis de energia com espaçamentos muito estreitos, separadas por regiões de energias proibidas denominadas de bandas de gap.

Poderia-se definir um sólido simplesmente como uma substância rígida. Entretanto, a rigidez pode ser observada em outras substâncias sob determinadas condições. Por exemplo, água no interior de uma seringa pode impor uma forte rigidez quando o êmbolo é pressionado. Na verdade, o que diferencia um sólido de um líquido, ou gás, é a habilidade que os sólidos tem de resistir às forças de cisalhamento. Essa resistência estaria associada ao fato de que cada partícula de um sólido é ligada por um poço de potencial de partículas vizinhas, do qual dificilmente poderia escapar. O conjunto de partículas assim dispostos forma o que se chama de rede cristalina e, as posições ocupadas por tais partículas são denominadas de sítios da rede cristalina.

Um cristal ideal é constituído por uma repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Nos cristais mais simples, tais como o cobre, a prata, o ferro e metais alcalinos, a unidade estrutural é representada por um conjunto de átomos ou por um grupo de moléculas, até cerca de 100 para cristais inorgânicos e 10000 para cristais de certas proteínas.

Considere-se a formação de uma estrutura sólida num plano a uma temperatura de zero absoluto ($T = 0K$).

Se os pequenos movimentos do zero absoluto forem desprezados, então, o primeiro par de átomos é formado por um dos átomos mantido no ponto de mínimo $-E$ de um potencial, por exemplo, de Lennard-Jones, do outro átomo a uma distância a entre eles. A mellhor posição para o terceiro átomo é tal que os três átomos formam um triângulo equilátero de lado a , como mostra a Fig. 13.1. A energia desse trio é $-3E$.

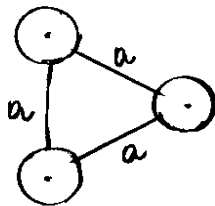


Fig. 13.1 - Três átomos com separação interatômica a , tal que a interação entre pares tem um mínimo de energia $-E$.

Um quarto átomo pode ser adicionado em qualquer uma das três posições possíveis, tal que seja mantida a uma distância a entre dois vizinhos. Seguindo esse processo, a estrutura deve ser construída numa forma hexagonal como mostra a Fig. 13.2.

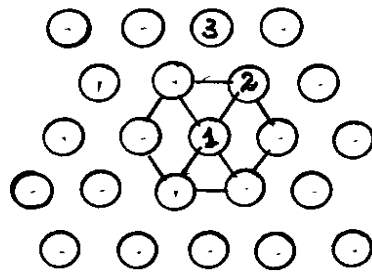


Fig. 13.2 - Rede hexagonal, ou triangular, em duas dimensões.

Note-se que cada partícula na estrutura é um centro de um hexágono tal que ela tem seis vizinhas. As partículas 1 e 2 são vizinhas mais próximas e as partículas 1 e 3 são vizinhos com segunda aproximação. A estrutura que tem esse tipo de formação é denominada de rede hexagonal ou, simplesmente rede triangular.

Considere-se a existência de N partículas numa rede hexagonal. A energia de interação de uma partícula e seus seis vizinhos é -6ϵ . Cada partícula está no centro de um hexágono tal que a energia total de todo o sistema, seria $-6\epsilon N$. Entretanto, olhando para um par de partículas na Fig. 13.2, nota-se que nessa energia total inclui-se a interação entre duas partículas duas vezes, uma quando uma partícula é centro do hexágono e outra quando a outra assume essa posição. Assim, o valor correto da energia total é metade do valor $-6\epsilon N$, isto é

$$E_t = -3\epsilon N \quad (13.1)$$

Essa é então a energia mais baixa para um potencial, como o de Lennard-Jones, para uma estrutura bidimensional com interações isotrópicas de uma rede hexagonal.

Considere-se agora a formação de estruturas cristalinas regulares em três dimensões.

Por exemplo, com o acréscimo de uma quarta partícula no elemento triangular bidimensional da Fig. 13.1, pode-se construir um tetraedro com uma estrutura primitiva regular tridimensional, como mostra a Fig. 13.3.

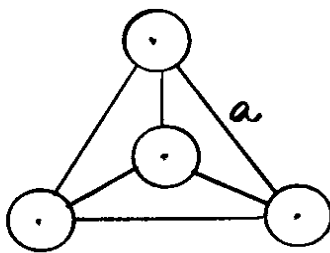


Fig. 13.3 - Tetraedro formado por quatro partículas igualmente espaçadas.

A construção de estruturas regulares a partir de estruturas primitivas tetraédricas é possível, desde que a estrutura seja montada por camadas independentes, com o objetivo de minimizar o volume intersticial entre partículas.

A Fig. 13.4 mostra uma camada com agrupamento compacto de partículas, representada por esferas, com centros indicadas por pontos A.

Uma segunda e idêntica camada de esferas pode ser superposta a esta, com seus centros marcados pelos pontos B ou, equivalentemente, sobre os pontos marcados por C.

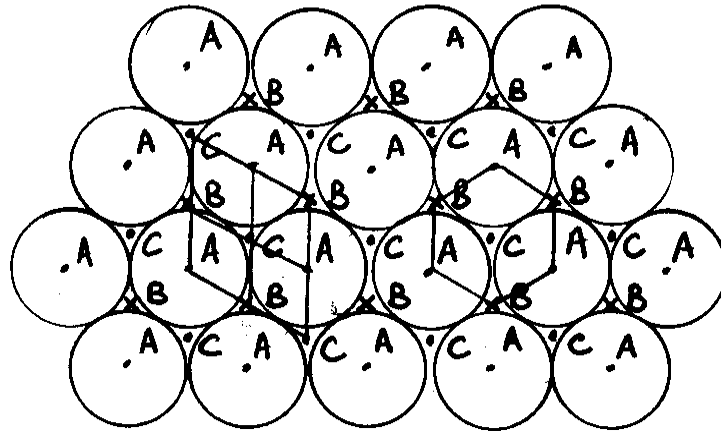


Fig. 13.4 - Camada com agrupamento compacto de partículas, representadas por esferas.

Se os centros da segunda camada estiverem sobre B, existem duas escolhas não equivalentes para a terceira camada. Ela poderá ser tal que as esferas estejam centradas em A ou em C. Se os centros estiverem em A, a sequência será ABABAB... e a estrutura resultante será denominada de hexagonal compacta (hcp). Se os centros estiverem em C, a sequência será ABCABCABC... e a estrutura resultante será denominada de cúbica de face centrada (fcc).

Um conjunto de pontos geométricos, representados por vetores posição \vec{r} , ilustrado na Fig. 13.5, formam uma rede cristalina se existem três vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , tal que, para quaisquer vetores \vec{r}_j e \vec{r}_k , tem-se

$$\vec{T} = \vec{r}_j - \vec{r}_k = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (13.2)$$

Neste caso, as portas geométricas são as sítios da rede cristalina e \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são vetores primitivos da rede cristalina, ou constantes de rede, que determinam sua periodicidade, representada pelo vetor \vec{T} .

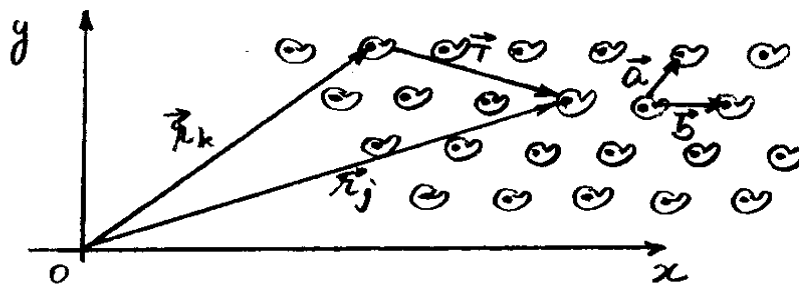


Fig. 13.5 - Representação espacial de uma rede cristalina, com o eixo z suprimido.

Um paralelepípedo formado por vetores primitivos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , como mostra a Fig. 13.6, define o que se chama de Célula primitiva de Wigner-Seitz.

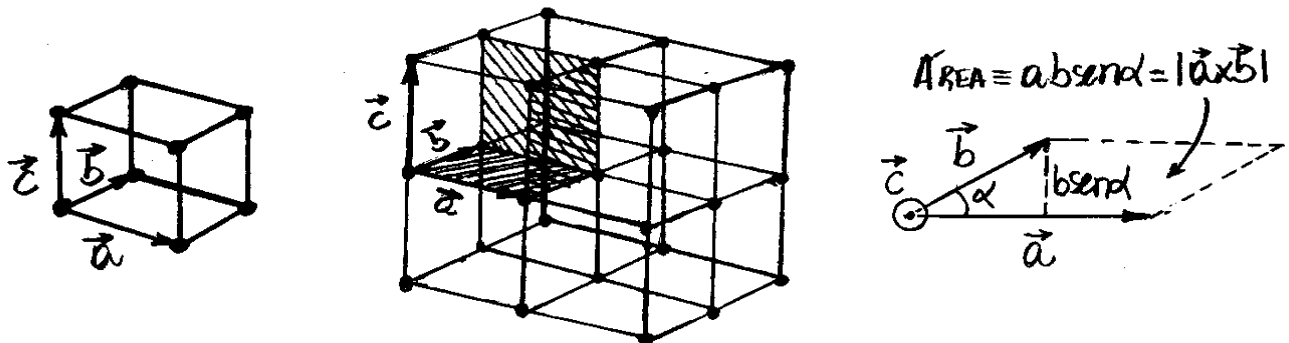


Fig. 13.6 - Célula primitiva de Wigner-Seitz numa rede cristalina.

Como se pode concluir também da Fig. 13.6, o volume V_c da célula primitiva de Wigner Seitz, é

$$V_c = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}| \quad (13.3)$$

Se a célula primitiva é formada por uma estrutura monoatómica, os átomos podem ser colocados nos vértices da rede espacial. Uma rede real com essas características é denominada de rede de Bravais.

Somente alguns sólidos reais tem a rede cristalina coincidente com uma rede de Bravais. Entretanto, qualquer sólido real pode ser aproximado por alguma dessas redes ideais, e isso facilita principalmente a análise das propriedades de simetria desses materiais.

Rotacões, reflexões e translações, são as operações de simetria que, em geral, se procura investigar nos cristais. Dado um sólido perfeito, ou uma rede de Bravais, existe um número de operações de simetria que o descreve e que permite classificá-lo. O estudo das propriedades de simetria dos cristais é denominado de cristalografia.

A Fig. 13.7 (a) mostra uma rede quadrada no plano, que é invariante sob rotações de 90°.

A Fig. 13.7(b) mostra uma rede hexagonal no plano, que é invariante sob rotações de 60° e 120° . Em ambas as figuras, as rotações são feitas em torno de um eixo que passa por um ponto da rede e perpendicular ao plano.

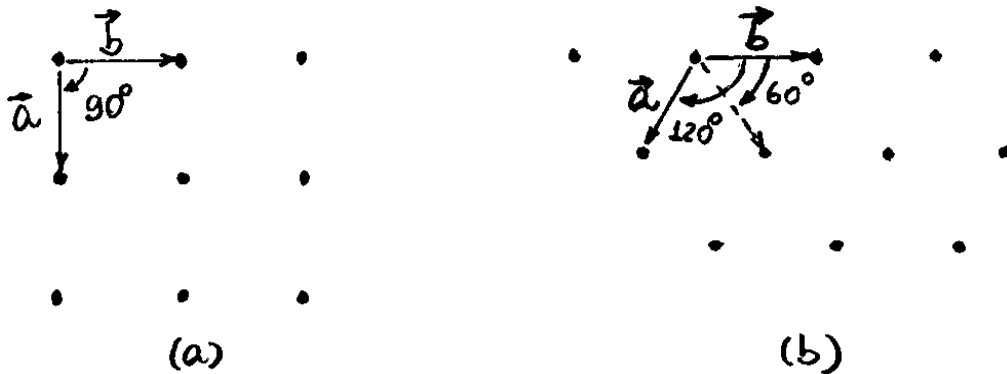
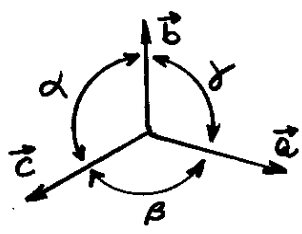
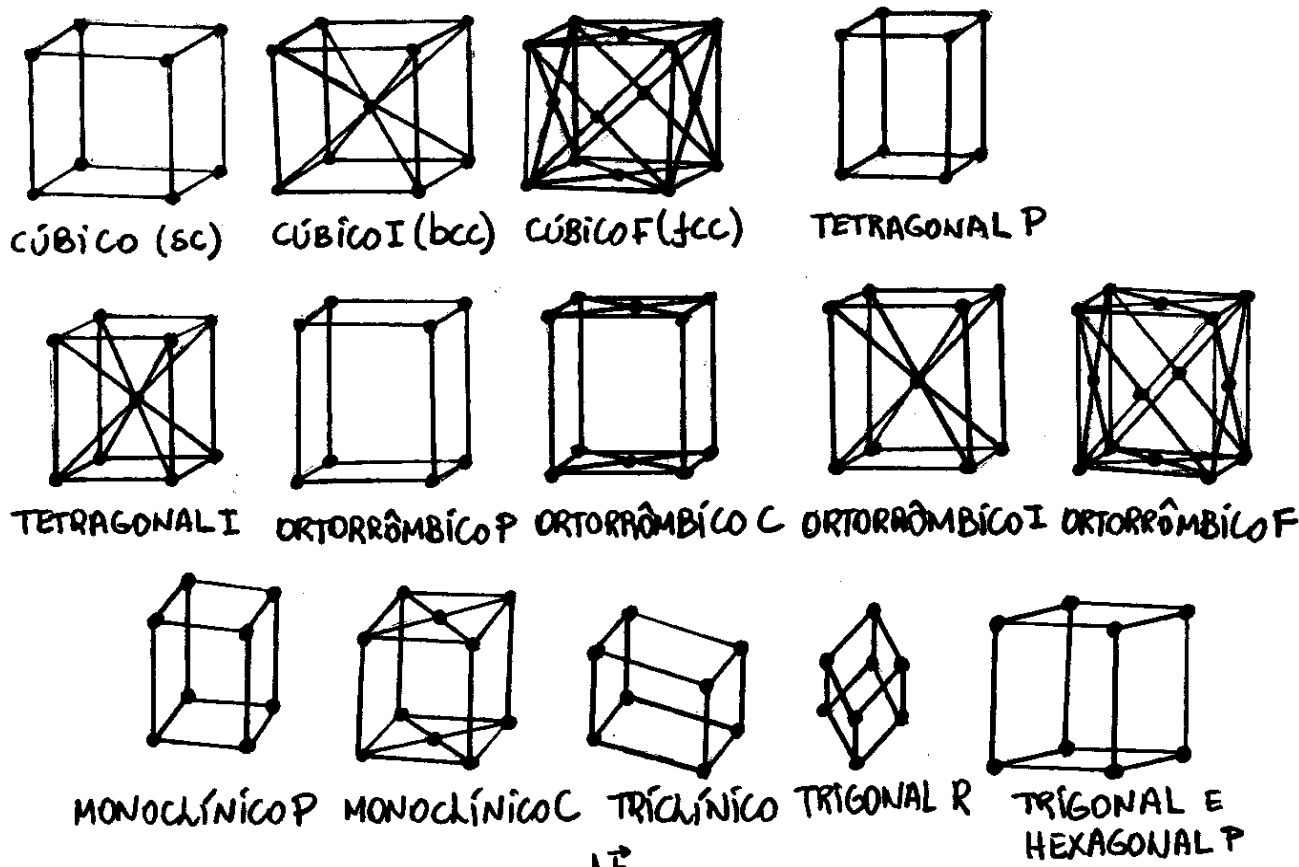


Fig. 13.7 - Operação de rotação para, (a) rede quadrada e, (b) rede hexagonal, onde em ambas, $|\vec{a}| = |\vec{b}|$.

Os grupos de simetria necessitam de pelo menos 14 tipos de redes reais, ou de bravais, uma geral, denominada de rede triclinica, e 13 especiais, como indicadas na Fig. 13.8. Cada tipo de rede de bravais é caracterizado pelos eixos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e pelos ângulos α , β , γ .

No sistema cúbico, existem três redes: a rede cúbica simples (sc), a rede cúbica de corpo centrado (bcc) e a rede cúbica de face centrada (fcc), todas indicadas na Fig. 13.8.



SISTEMA	Nº DE REDE	SÍMBOLO DA REDE	CONSTANTES DA REDE
TRICLÍNICO	1	P	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
MONOCLÍNICO	2	P, C	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
ORTORRÔMBICO	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONAL	2	P, I	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
CÚBICO	3	P(sc), I(bcc), F(fcc)	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TRIGONAL	1	R	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
HEXAGONAL	1	P	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \text{ e } \gamma = 120^\circ$

Fig. 13.8 - Tipos de redes de Bravais em três dimensões.

Um dos aspectos mais importantes que determina a estrutura primitiva dos sólidos é a imposição direcional das ligações por agentes externos. Por exemplo, o carbono pode ser encontrado na forma de grafite ou diamante, duas estruturas distintas, que dependem das condições iniciais de preparação do carbono.

Outra possibilidade é a construção de estruturas cristalinas de substâncias com mais de um elemento químico. O cristal de CsCl, por exemplo, tem átomos de Césio nas arestas de uma estrutura cúbica, com átomos de Cloro no centro do cubo. Trata-se de uma estrutura com arranjo bcc que, no entanto, pode também apresentar-se como um arranjo cúbico simples (sc), dependendo do processo de cristalização.

As ligações responsáveis pela formação das moléculas ocorrem também na formação dos sólidos. Por exemplo, a estrutura do cristal de diamante é mantida por ligações covalentes entre carbonos, e as ligações iônicas entre o Cl e o Na são responsáveis pela junção de cristais de NaCl.

Os metais ocupam uma posição especial no estudo dos sólidos. Cerca de 66% dos elementos da tabela periódica cristalizam-se na fase metálica e possuem alta condutividade elétrica e alta maleabilidade. Além disso, metais podem ser combinados para formar uma infinidade de ligas e compostos, resultando

em diversos materiais com diferentes propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e magnéticas. Os metais são formados por um tipo de ligação covalente denominada de ligação metálica. Assim como a ligação covalente, a ligação metálica decorre da superposição de funções de onda atômicas de sítios vizinhos na rede cristalina. Entretanto, tal superposição é muito maior no caso da ligação metálica e, além disso, a ligação metálica não possui o caráter direcional da ligação covalente.

Na molécula de água os átomos de hidrogênio são ligados ao átomo de oxigênio covalentemente. Cada hidrogênio pode também ser ligado a um oxigênio da outra molécula de água, formando uma segunda ligação denominada de ligação hidrogênica, ou força de hidrogênio.

A ligação hidrogênica tem uma energia da ordem de $0,1 \text{ eV}$ e, é essencialmente caracterizada por ligações iônicas entre o próton do hidrogênio e átomos de grande eletronegatividade, tais como F, O e N. O gelo é um exemplo de uma estrutura cristalina formada por moléculas de água conectadas por ligações hidrogênicas.

Moléculas de H_2 atraem-se por forças de van der Waals e formam o que se chama de sólidos moleculares. Outros exemplos de sólidos moleculares são, O_2 e estado sólido de gases nobres.

13.2 - Sólidos Amorfos e Vidros.

A Fabricação de vidros é possível por meio de foros especiais a temperaturas de aproximadamente 1550°C , utilizando-se matérias primas de superfícies de pedreiras cuidadosamente selecionadas. A substância no estado vítreo é formada pelo resfriamento do material a partir do seu estado líquido normal.

Na passagem para o estado vítreo, a qualquer temperatura, não ocorre periodicidade espacial como nos cristais, entretanto, o estado vítreo é caracterizado por maior rigidez devido a aumento acentuado da viscosidade.

Qualquer líquido super resfriado, cuja viscosidade de cisalhamento é maior que 10^{13} poises (10^{12} Pa.s), pode ser chamado de vidro. Este valor é tomado para definir a temperatura T_g de transformação líquido-vidro, e o limite entre o estado líquido e o estado vítreo, como mostra o gráfico da Fig. 13.9.

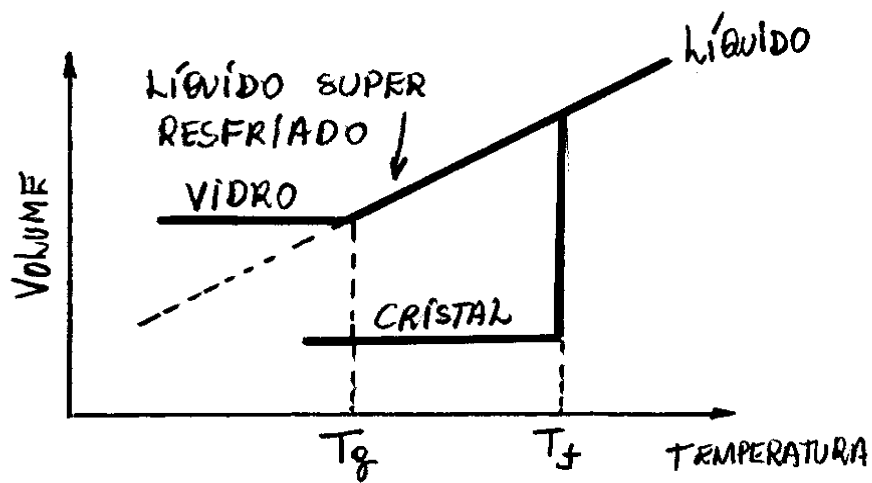


Fig. 13.9 - Comportamento entre o volume e a temperatura de um material típico no estado líquido, cristalino e vítreo.

Assim como os líquidos ordinários e, ao contrário dos cristais, os vidros possuem uma estrutura atômica completamente irregular, como mostra a Fig. 13.10. Um ou mais anéis difusos são observados por difração de raios X em vidros ou em líquidos.

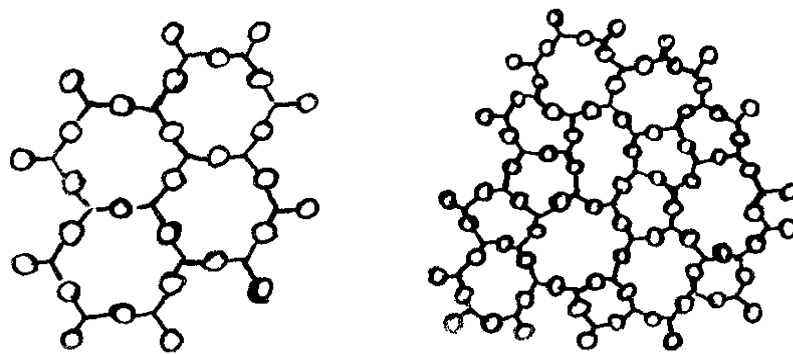


Fig. 13.10 - Representação bi-dimensional com destaque das diferenças entre: (a) a estrutura regular de um cristal e, (b) a estrutura caótica de um vidro.

13.3 - Espalhamento de Bragg e zonas de Brillouin.

Sabe-se que, quando um cristal é irradiado com raios X, estes são espalhados por elétrons de átomos individuais tal que, a estrutura regular desses materiais comportam-se como uma rede de difração. As radiações espalhadas interferem-se constructivamente em determinadas direções e destrutivamente em outras. O padrão de interferência assim obtido revela as características particulares da estrutura do cristal. Essa técnica foi proposta por M.T.F. von Laue em 1912, implementada e utilizada por W.L. Bragg, nessa mesma época, na análise da estrutura de diversos tipos de cristais.

Técnicas de difração com elétrons, propostas por Davisson e Germer em 1927, também podem ser usadas na análise de estruturas cristalográficas.

A estrutura de um cristal pode ser representada por um conjunto de planos regulares ocorrendo na rede cristalina. A Fig. 13.11 mostra uma versão bi-dimensional de vários desses planos que podem espalhar um feixe de raios-X incidente no cristal. Evidentemente, alguns planos são mais dominantes do que outros por causa da variação da densidade de partículas ao

longo da estrutura cristalina. A face exposta na superfície do cristal é uma de uma série de tais planos dominantes, que são conhecidos também como planos de Bragg.

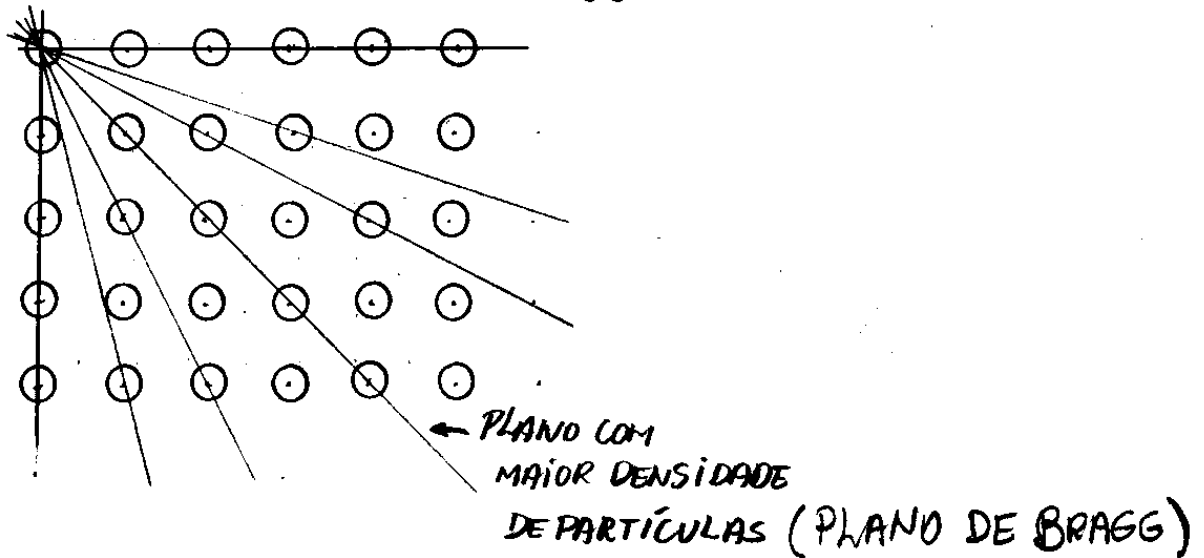


Fig. 13.11 - Versar bi-dimensional de vários planos espalhadores em um cristal. Os planos dominantes, com maior densidade de partículas, são denominados de planos de Bragg.

A posição e a orientação do plano de Bragg no cristal são identificadas por três números inteiros (hkl), denominados de índices de Miller. Os índices de Miller são os números inteiros obtidos a partir do mínimo múltiplo comum entre os inversos dos números de intersecção do plano do cristal com os três eixos espaciais. Por exemplo, o plano da Fig. 13.12, intercepta os eixos nos pontos 3, 2, 2. Seus inversos são $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Obtendo-se o mínimo múltiplo comum ($\frac{2, 3, 3}{6}$), encontra-se os índices de Miller (2, 3, 3).

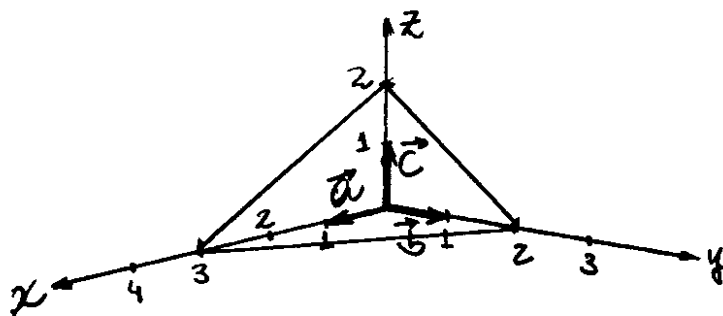


Fig. 13.12- Plano de um cristal com índices de Miller (2, 3, 3).

Se um plano cortar um eixo do lado negativo, o índice de Miller correspondente será negativo, indicado colocando-se um sinal negativo sobre o índice. Para uma intersecção no infinito, o índice de Miller será zero.

Os índices de Miller de alguns planos importantes da rede cúbica encontram-se ilustrados na Fig. 13.13(a).

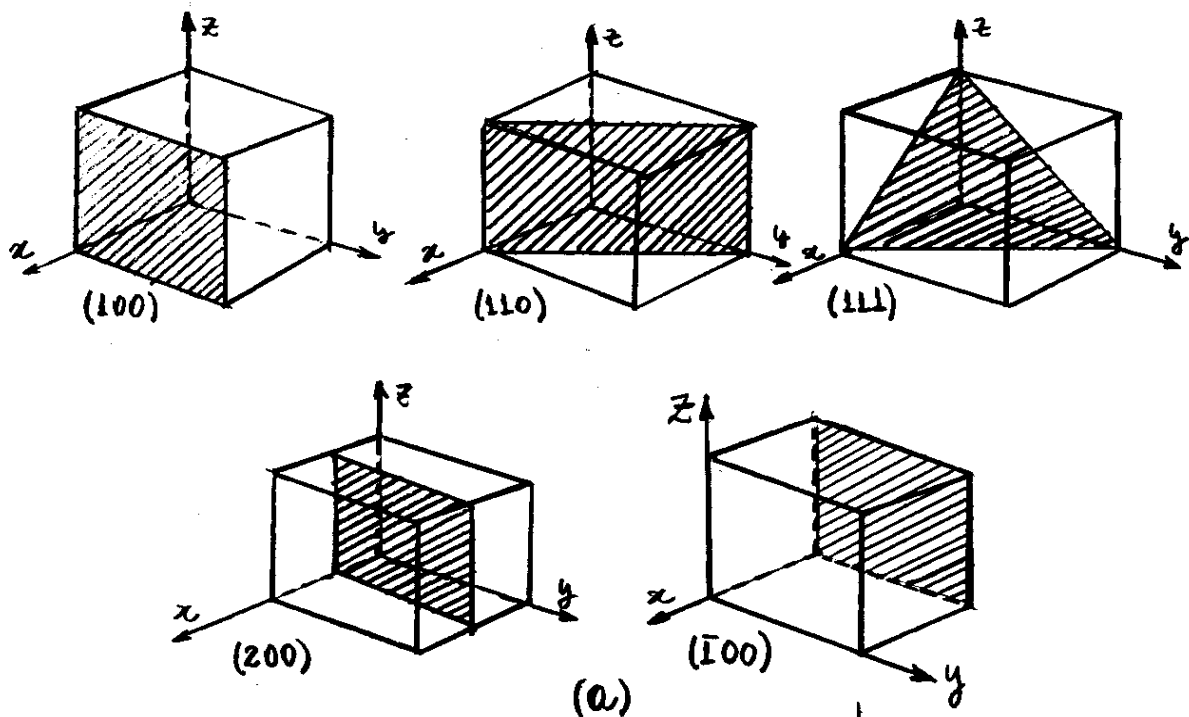
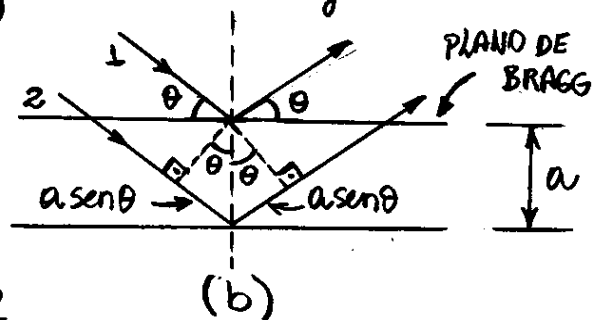


Fig. 13.13- (a) Índice de Miller de alguns planos de Bragg de redes cúbicas e,

(b) Reflexões de Bragg de raios X em pares de planos de Bragg em um cristal qualquer.



A Fig. 13.13(b) mostra reflexões de raios X em pares de planos de Bragg de um cristal. Interferências construtivas ocorrem quando diferenças de caminho óptico correspondem a números inteiros de comprimentos de onda:

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad ; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13.4)$$

onde a é a separação entre planos (constante de rede). Um filme fotossensível pode ser utilizado para registrar a radiação espalhada e fornece informações sobre a estrutura do cristal. Um exemplo

de um padrão como esse, para um cristal de NaCl, denominado frequentemente de padrão de difração de Bragg, é mostrado na Fig. 13.14.

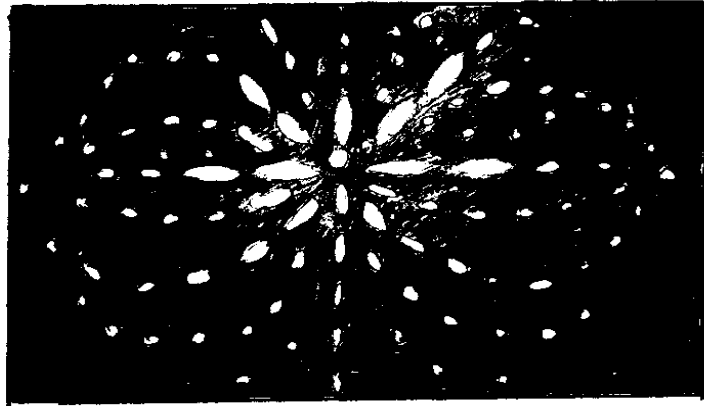


Fig. 13.14 - Registro de um padrão de difração de raios X devido ao espalhamento de Bragg de um cristal de NaCl.

Cada conjunto de planos paralelos pode ser caracterizado por um vetor unitário normal \hat{n} a eles. A direção de cada raio espalhado pode ser representada em termos do vetor \hat{n} .

Sejam \vec{k} o vetor de onda do feixe incidente e \vec{k}' o vetor de onda do feixe espalhado, como ilustrado na Fig. 13.15.

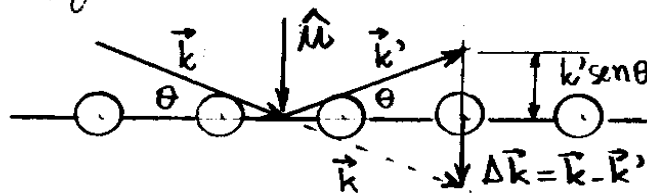


Fig. 13.15 - Descrição vetorial de raios X espalhados num cristal.

O momento transferido para a rede cristalina, é

$$\Delta \vec{k} = k \Delta \vec{k} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}') \quad (13.5)$$

Como o cristal é massivo, seu reflexo é desprezível e, então

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (13.6)$$

Da Fig. 13.15 e, da eq. (13.4), tem-se

$$\Delta \vec{k} = 2k \sin \theta \hat{u} = k \frac{n\lambda}{a} \hat{u}$$

ou, combinando-se com a eq. (13.6)

$$\Delta \vec{k} = \frac{2\pi}{a} n \hat{u} \equiv \vec{G} ; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13.7)$$

Essa equação define um conjunto de vetores \vec{G} cujas direções são perpendiculares aos planos de Bragg e cujo módulo comum é inversamente proporcional a separação a entre os planos. \vec{G} está associado portanto à frequência espacial de planos de Bragg no cristal. É possível mostrar que, o conjunto infinito e discreto de vetores \vec{G} definem uma rede no espaço de momentos denominada de rede recíproca. Cada ponto dessa rede fictícia corresponde a um momento que pode ser observado pela rede real de partículas. Existe somente uma correspondência entre os sítios na rede recíproca e as regiões brilhantes de um padrão de espalhamento.

A eq. (13.7) pode ser escrita na forma

$$\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$$

ou

$$\vec{k} - \vec{G} = \vec{k}' \quad (13.8)$$

Em análises cristalográficas adota-se usualmente espalhamentos elásticos, onde em módulo, os vetores de onda \vec{k} e \vec{k}' são idênticos. Nesses casos, escreve-se a eq. (13.8), como

$$(\vec{k} - \vec{G})^2 = k'^2 = k^2$$

ou

$$G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0 \quad (13.9)$$

Essa equação é uma outra forma de se expressar a lei de Bragg, e fornece o resultado central da teoria do espalhamento elástico em redes periódicas.

Como $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ na eq. (13.7) então, se \vec{G} for um vetor da rede recíproca, então o vetor $-\vec{G}$ também será e, consequentemente, a eq. (13.9) pode assumir uma forma equivalente dada por $G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0$.

Se δ é o ângulo entre os vetores \vec{k} e \vec{G} , a eq. (13.9) torna-se

$$k \cos \delta = \frac{1}{2} G \quad (13.10)$$

Para os casos em que \vec{k} e \vec{G} são paralelos ($\gamma=0$) ou antiparalelos ($\gamma=\pi$), tem-se

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm n\pi/a \quad (13.11)$$

uma vez que $G = 2\pi\pi/a$. A primeira ordem ($n=1$) de interferência construtiva, ocorre para $k = \pm\pi/a$. A região no espaço \vec{k} entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$ é denominada de 1ª zona de Brillouin da rede cristalina. Zonas de Brillouin superiores ocorrem para outros valores do inteiro n . As regiões no espaço \vec{k} separadas pelas zonas de Brillouin definem os "gaps", ou lacunas, de energias cujos detalhes serão discutidos no estudo do modelo de bandas de energia em cristais.

Na seção anterior definiu-se a célula de Wigner-Seitz como a menor região primitiva na rede cristalina real. A primeira zona de Brillouin é definida como sendo uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. As zonas de Brillouin fornecem uma interpretação geométrica para a condição de Bragg dada na eq. (13.10). A Fig. 13.16 mostra como isso ocorre.

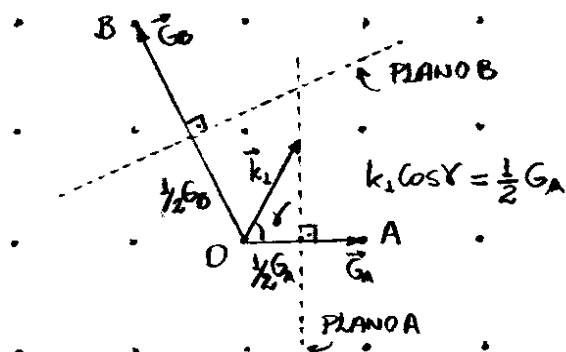


Fig. 13.16. Pontos próximos a origem numa rede recíproca.

Constroem-se planos perpendiculares a vetores \vec{G} passando por seus centros. Qualquer vetor \vec{k} da origem até este plano satisfaz a condição de Bragg dada pela eq (13.10). Todos os planos assim formados definem os limites da 1ª zona de Brillouin. Um feixe de raios X que incide sobre um cristal terá interferência construtiva no feixe espalhado se, seu vetor de onda corresponder a algum vetor \vec{G} dentro da Zona de Brillouin.

A Fig. 13.17(a) mostra a primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal em duas dimensões e, a Fig. 13.17(b) mostra essa região para uma rede linear unidimensional.

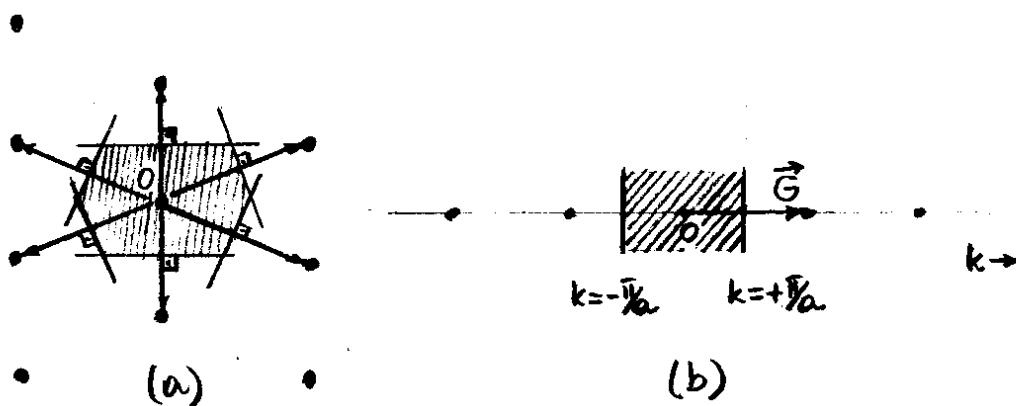


Fig. 13.17 - Células de Wigner-Seitz de uma rede recíproca (a) oblíqua bidimensional e, (b) linear unidimensional.

Os limites da zona de Brillouin da rede recíproca linear estão em $k = \pm\pi/a$, onde a é o lido primitivo da rede real.

13.4 - Modos vibracionais de uma Rede Cristalina (Facultativo).

Quando um fônon, de número de onda \vec{k} , se propaga ao longo de uma rede cristalina, planos inteiros de átomos movem-se em fase com deslocamentos paralelos, ou perpendiculares, ao vetor \vec{k} , como mostra a Fig. 13.18.

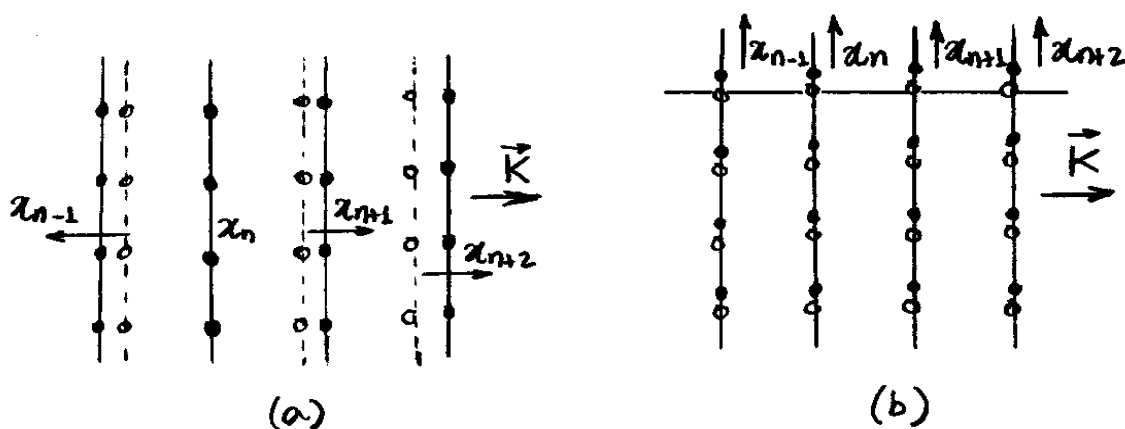


Fig. 13.18 - Modos de vibração numa rede cristalina, (a) Longitudinal e, (b) Transversal.

Supõe-se que a força sobre o plano n, resultante do deslocamento do plano $n+m$, seja proporcional à diferença $x_{n+m} - x_n$ entre seus deslocamentos. A força total F_n , sobre o plano n , é

$$F_n = \sum_m C_m (x_{n+m} - x_n) \quad (13.12)$$

Essa é a forma da lei de Hooke para a vibração de uma rede cristalina.

A constante elástica C_m tem valores diferentes para os modos longitudinal e transversal.

A equação de movimento do plano n , é

$$M \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \sum_m C_m (x_{n+m} - x_n) \quad (13.13)$$

onde M é a massa de um átomo. Assumindo-se soluções temporais do tipo

$$x_n(t) = e^{-i\omega t}$$

ou, $d^2 x_n / dt^2 = -\omega^2 x_n$, a eq. (13.13), resulta em

$$-M\omega^2 x_n = \sum_m C_m (x_{n+m} - x_n) \quad (13.14)$$

As soluções dessa equação constituem-se de ondas progressivas, do tipo

$$x_{n+m} = A e^{i(n+m)ka} \quad (13.15)$$

onde a é a separação entre os planos e \vec{k} é o vetor de onda do fônon. Substituindo-se a eq. (13.15) na eq. (13.14), tem-se

$$-\omega^2 M A e^{inka} = \sum_m C_m [e^{i(n+m)ka} - e^{inka}] A$$

ou

$$\omega^2 M = - \sum_m C_m (e^{imka} - 1) \quad (13.16)$$

Devido a uma simetria translacional, $C_m = C_{-m}$, e então

$$\omega^2 M = - \sum_{m>0} C_m (e^{imka} + e^{-imka} - 2)$$

ou, como $2 \cos mka = e^{imka} + e^{-imka}$, tem-se

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{m>0} C_m (1 - \cos mka) \quad (13.17)$$

Os pontos de máximo dessa função, ocorrem para

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2}{M} \sum_{m>0} ma C_m \sin(mka) = 0$$

ou

$$k = \pm \pi/a \quad (13.18)$$

que é o intervalo de k que define a 1ª Zona de Brillouin. Se as interações ocorrerem somente entre planos vizinhos mais próximos, x_{n-1} e x_{n+1} , de modo que $m=1$, a eq. (13.17) reduz-se, a

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos ka) = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{1}{2} ka \quad (13.19)$$

ou

$$\omega = \left(\frac{4C_1}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| \quad (13.20)$$

A Fig. 13.19 mostra o comportamento da frequência ω como função do número de onda k do fônon, de acordo com a eq. (13.20).

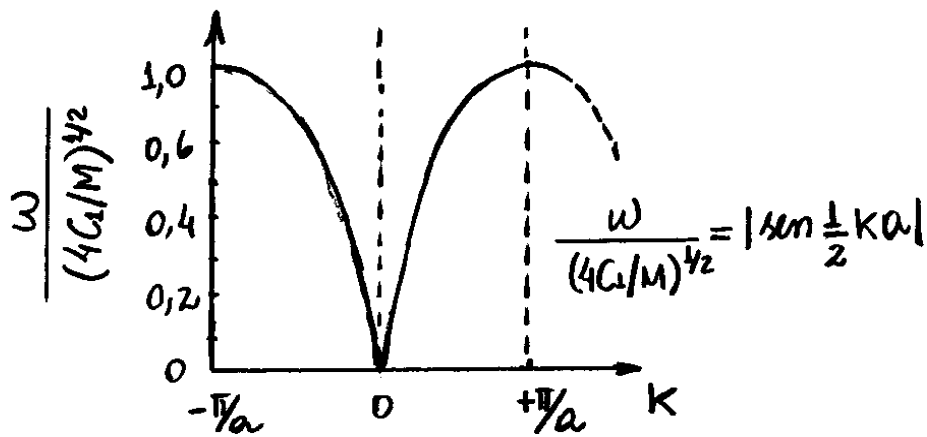


Fig. 13.19 - Comportamento de ω como função do número de onda k do fônon.

Supondo-se que k esteja fora da 1ª zona de Brillouin, mas que $k' = k - Gp = k - 2\pi/a p$, onde p é um inteiro, esteja no interior desta, então, a razão entre os deslocamentos de planos consecutivos, dados na eq. (13.15), é

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = \frac{Ae^{i(n+1)ka}}{Ae^{inka}} = e^{ika} = e^{i2\pi p} e^{i(Ka - 2\pi p)} = e^{iKa}$$

pois, $a k' = a k - 2\pi p$ e $e^{i2\pi p} = 1$. Conclui-se disso que, os deslocamentos de planos cristalinos podem ser descritos por vetores de onda k' que estejam, somente, no interior da 1ª zona de Brillouin.

Nos limites $k = k_{\text{máx}} = \pm \pi/a$, a solução $x_n = Ae^{inka}$ não é mais uma onda progressiva, mas uma onda estacionária, pois

$$x_n = Ae^{in k_{\text{máx}} a} = Ae^{\pm in \pi} = A(-1)^n \quad (13.21)$$

Assim, os átomos alternados devem oscilar em contra fase uma vez que $x_n = \pm A$, dependendo de n ser par ou ímpar. Nesse caso, a onda não deve se propagar nem para a direita nem para a esquerda.

A transmissão de energia através do cristal é representada pela velocidade de grupo dada, de acordo com a eq. (13.19), por

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \left(\frac{4C_1}{M}\right)^{1/2} \frac{a}{2} \cos ka = \left(\frac{C_1 a}{M}\right)^{1/2} \cos ka \quad (13.22)$$

Nota-se que, para $k = \pm \pi/a$, tem-se $v_g = 0$, como é de se esperar para o caso de uma onda estacionária.

O valor geral da constante elástica C_m pode ser determinado multiplicando-se ambos os membros da eq. (13.17) por $\cos(\ell ka)$, onde ℓ é um inteiro, e integrando-se no intervalo da 1ª zona de Brillouin, isto é

$$\begin{aligned} M \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk \omega_k^2 \cos(\ell ka) &= 2 \sum_{m>0} C_m \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk (1 - \cos m ka) \cos(\ell ka) \\ &= -2\pi C_\ell / a \end{aligned}$$

pois a integral anula-se, exceto para $m = \ell$. Então, trocando-se ℓ por m , tem-se

$$C_m = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk W_k^2 \cos(mKa) \quad (13.23)$$

Este resultado expressa a constante elástica do m -ésimo plano de átomos em termos da transformada de Fourier de W^2 como função de K , que se aplica somente para redes monoatômicas.

13.5 - Gás de elétrons livres em Metais

Importantes propriedades físicas de metais, particularmente metais simples, podem ser explicadas a partir de um modelo de gás de elétrons livres.

Logo após a descoberta do elétron por Thomson em 1897, P. Drude propõe o modelo onde elétrons num metal comportam-se como um gás clássico. Efeitos quânticos são incluídos no modelo de Drude em 1928 por Sommerfeld. De acordo com o modelo, os elétrons mais fracamente ligados aos átomos movem-se livremente através do metal.

O problema da partícula livre confinada num poço de potencial infinito, foi mencionado no capítulo anterior. Naquela ocasião concluiu-se que, no caso tridimensional, as funções de onda $\psi_n(\vec{r}) \equiv \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ e as energias $E_n \equiv E_{\vec{k}}$ dos estados possíveis são dadas respectivamente, por

$$\psi_n(\vec{r}) \equiv \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = B_n \cos k_x x \cos k_y y \cos k_z z \quad (13.24)$$

Com uma expressão similar para uma função senoidal, e

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (13.25)$$

onde, $k_x = n_x \pi/L$, $k_y = n_y \pi/L$, $k_z = n_z \pi/L$, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Aqui é conveniente usar o termo orbital \vec{k} para denotar as funções $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ associadas a ocupações espaciais dos elétrons.

Como o momento linear é $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, a velocidade v do elétron no orbital k , é

$$\vec{v} = \hbar \vec{k} / m \quad (13.26)$$

No caso do movimento de elétrons livres em metais longos, tais como um cristal macroscópico cúbico de comprimento L , é conveniente adotar um solução $\psi_k(\vec{r})$ de ondas progressivas, do tipo

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (13.27)$$

com condições de contorno periódicas dadas por

$$\psi_k(x+L, y, z) = \psi_k(x, y, z) \quad (13.28)$$

e expressões similares para as coordenadas y e z . Nesse caso, as componentes do vetor de onda \vec{k} devem assumir valores discretos dados, por

$$k_x = 2n_x \pi / L \quad ; \quad k_y = 2n_y \pi / L \quad ; \quad k_z = 2n_z \pi / L \quad (13.29)$$

onde

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (13.30)$$

A verificação disso pode ser feita como segue:

$$\begin{aligned} \psi_k(x+L) &= e^{ik_x(x+L)} = e^{i \frac{2n_x \pi}{L} (x+L)} = e^{i2n_x \pi (\frac{x}{L} + 1)} \\ &= e^{i2n_x \pi x / L} e^{i2n_x \pi} = e^{ik_x x} e^{i2n_x \pi} = e^{ik_x x} = \psi_k(x) \end{aligned} \quad (13.31)$$

A solução de ondas progressivas e condição de contorno periódica para elétrons livres, são particularmente úteis no tratamento de estruturas cristalinas. Nesse caso, considera-se o movimento de elétrons em potenciais periódicos, onde a função de onda se repete em $x=0$ quando o elétron associado alcançar a posição $x=L$.

Para se compreender o comportamento de elétrons que se movimentam livremente no metal, começa-se tentando distribuir N elétrons em orbitais disponíveis. Como trata-se de férmions, o princípio de Pauli impede que dois elétrons tem um conjunto de números quânticos idênticos. Assim, um orbital designado por n , ou k , pode acomodar no máximo 2 elétrons, um com spin para cima e outro com spin para baixo. Por exemplo, para 6 elétrons no estado fundamental, as orbitais devem ser preenchidas de acordo com a Tab. 13.1.

n, k	1	1	2	2	3	3	4	4
m_s	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Ocupação do elétron	1	1	1	1	1	1	0	0

Tab. 13.1 - Ocupação de orbitais n , ou k , para um sistema com 6 elétrons

Definiu-se nível de Fermi n_F como sendo o nível de energia preenchido mais elevado, onde começa-se a preencher os níveis a partir de $n=1$ até que os N elétrons sejam acomodados. É conveniente adotar um número N par de elétrons, tal que

$$n_F = N/2 \quad (13.32)$$

A eq. (13.25) mostra que, para um sistema com N elétrons livres no estado fundamental, os orbitais ocupados podem ser representados por pontos no interior de uma esfera no espaço k , como mostra a Fig. 13.20, denominada de esfera de Fermi.

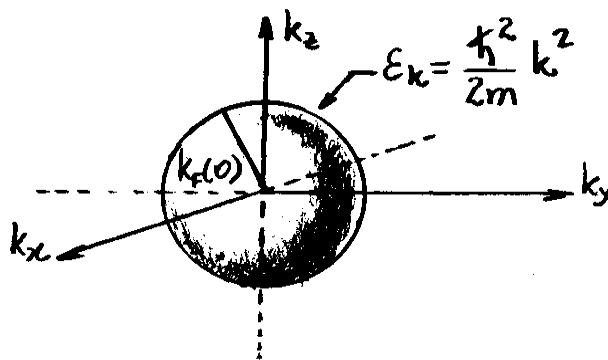


Fig. 13.20. Esfera de Fermi para um sistema com N elétrons no estado fundamental.

De acordo com a eq. (13.25), na condição de zero absoluto ($T=0$), onde o estado fundamental é estabelecido, o raio $k_F(0) \equiv k_F$ da esfera de Fermi está relacionado à energia de Fermi $E_F(0) \equiv E_F$, por

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(0) \quad (13.33)$$

Combinando-se a eq. (13.33) com a eq. (12.125) do capítulo anterior, que expressa a energia de Fermi como $E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 N/V \right)^{2/3}$, obtém-se

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

ou,

$$k_F(0) = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (13.34)$$

que, substituída na eq. (13.26), resulta numa velocidade de Fermi $v_F(0)$ dada, por

$$v_F(0) = \left(\frac{\hbar}{m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (13.35)$$

Deve-se notar que ambas as grandezas, o raio da esfera de Fermi $k_F(0)$ e a velocidade $v_F(0)$, com a qual sua superfície evolui, são dependentes da concentração N/V de elétrons.

A habilidade de conduzir calor e eletricidade são as características mais notáveis dos metais. Algumas classes de experimentos, relacionadas principalmente às propriedades de transporte em metais, envolvem condições térmicas ou elétricas fora do equilíbrio.

Por exemplo, se uma das extremidades de uma barra metálica é mantida a uma alta temperatura, então o calor será transferido para a outra extremidade na tentativa de estabelecer o equilíbrio termodinâmico.

A situação é mostrada na Fig. 13.21.

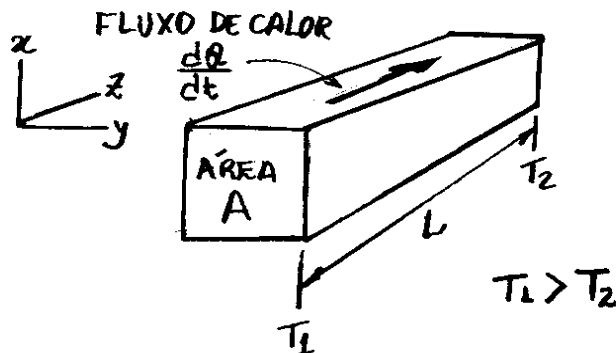


Fig. 13.21 - Arranjo para medida do coeficiente de condutividade térmica de um metal.

A densidade de corrente térmica J_T , ou seja, o fluxo de calor dQ/dt por unidade de área A , é proporcional ao gradiente de temperatura na direção do eixo z , dT/dz , isto é

$$J_T = \left(\frac{1}{A}\right) \frac{dQ}{dt} = -k_T \frac{dT}{dz} \quad (13.36)$$

onde k_T é denominado de Coeficiente de condutividade térmica. O sinal (-) indica que o calor é transferido do ponto de alta temperatura para o ponto de baixa temperatura ou, na direção negativa de dT/dz .

Similarmente, define-se a condutividade elétrica k_E como uma constante de proporcionalidade entre um campo elétrico $E = -dV/dz$, estabelecido no metal, e a densidade de corrente J_E , isto é

$$J_E = \left(\frac{1}{A}\right) \frac{dQ}{dt} = k_E E \quad (13.37)$$

Sabe-se que no equilíbrio, o campo elétrico é nulo, entretanto, o interesse aqui é nas condições fora do equilíbrio. As cargas fluem na tentativa de cancelar o campo elétrico no metal. A condição fora do equilíbrio pode ser restabelecida utilizando-se uma fonte de tensão DC.

Na presença de um campo elétrico \vec{E} , um elétron de carga $-e$ é acelerado por uma força $-eE$, enquanto interage com impurezas ou outros elétrons do metal. Essas interações resistivas no metal é proporcional à velocidade do elétron v , então, de acordo com a 2ª lei de Newton, tem-se

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \alpha\vec{v} \quad (13.38)$$

onde α é uma constante que determina a natureza das forças dissipativas do sistema. Quando o campo elétrico é desligado ($\vec{E}=0$), a eq. (13.38) torna-se

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\alpha}{m}\vec{v} \quad (13.39)$$

cuja solução é

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-(\alpha/m)t} = \vec{v}_0 e^{-t/\tau} \quad (13.40) \leftarrow$$

onde \vec{v}_0 é a velocidade inicial do elétron, e

$$\tau = m/\alpha \quad (13.41) \leftarrow$$

é uma constante denominada de tempo de relaxação.

Utilizando-se cálculos microscópicos, cujos detalhes não serão apresentados aqui, é possível mostrar que γ é da ordem do intervalo de tempo médio $\langle \Delta t \rangle_{col.}$ entre colisões de elétrons, isto é

$$\gamma \sim \langle \Delta t \rangle_{col.}$$

Quando o campo elétrico está presente ($\vec{E} \neq 0$), o sistema deve relaxar até $d\vec{v}/dt = 0$. Da eq. (13.38), isso ocorre quando a velocidade do elétron, é

$$\vec{v} = -\frac{e\vec{E}}{\alpha} = -\frac{e\gamma}{m} \vec{E} \quad (13.42)$$

onde usou-se a eq. (13.41) para eliminar a constante α .

Para que o princípio de Pauli não seja violado, os elétrons não podem ter o mesmo momento, ou velocidade $\vec{v} \neq 0$ dada na eq. (13.42). Para se incluir uma propriedade fermiônica, supõe-se que cada elétron na esfera de Fermi tenha uma velocidade que varia de valores discretos $\vec{v}_n = n \delta \vec{v}$, com n inteiro, de uma mesma quantidade $\delta \vec{v}$ dada pela eq. (13.42), isto é

$$\delta \vec{v} = -\frac{e\gamma}{m} \vec{E} \quad (13.43)$$

Assim, toda a esfera de Fermi é formada por momentos que variam de uma quantidade discreta,

$$\delta \vec{p} = \hbar \delta \vec{k} = m \delta \vec{v} = -e \tau \vec{E} \quad (13.44)$$

Como mostra a Fig. 13.22, na direção do eixo z .

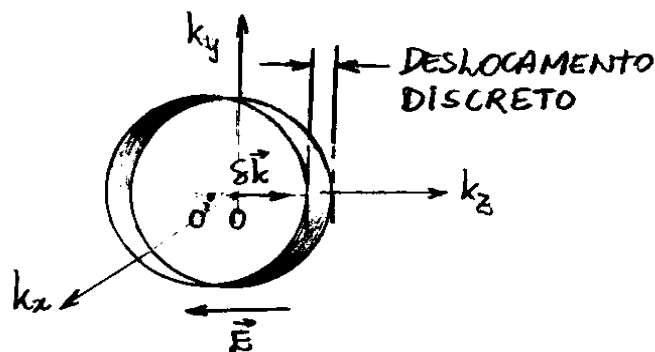


Fig. 13.22- Quantidade discreta da esfera de Fermi devido a aplicação de um campo elétrico \vec{E} na direção do eixo z no metal.

A densidade de corrente J_E no campo elétrico \vec{E} , pode ser calculado como segue:

$$J_E = \frac{i}{A} = \frac{1}{A} \frac{\delta N(-e)}{\Delta t} = -e \left(\frac{\delta N}{A \delta z} \right) \frac{\delta z}{\Delta t} \approx -e \delta \rho v_F \quad (13.45)$$

onde $\delta \rho = \delta N / A \delta z$, é a densidade de partículas envolvidas no transporte da corrente. Essas são as partículas que estão sobre a superfície de Fermi em evolução. Todas essas partículas movem-se com uma velocidade muito próxima da velocidade de Fermi v_F , definida na eq. (13.35).

É possível encontrar a densidade g_p de portadores de corrente usando-se a função densidade de estados $D_e(\epsilon)$ para elétrons, dada na eq. (12.73) do capítulo anterior como:

$$D_e(\epsilon) = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \epsilon^{1/2} \quad (13.46)$$

que dá o número de níveis de energia entre ϵ e $\epsilon + \delta\epsilon$. Ainda do capítulo anterior, mostrou-se que $E_F(0) = \hbar^2/2m (3\pi^2\rho)^{2/3}$, ou

$$\frac{1}{E_F^{3/2}(0)} = \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{1}{3\pi^2\rho} = \frac{\sqrt{2^3} m^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3\rho} = \frac{2\sqrt{2} m^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3\rho} = \frac{4}{3} \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\rho}$$

ou ainda

$$\frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} = \frac{3}{2} \frac{\rho}{E_F^{3/2}(0)}$$

que, substituído na eq. (13.46), fornece

$$D_e(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{\rho V \epsilon^{1/2}}{E_F^{3/2}(0)} \quad (13.47)$$

A densidade de partículas $R(\epsilon)$ por unidade de energia, e^-

$$R(\epsilon) = \frac{\delta n / \delta \epsilon}{V} = \frac{D_e(\epsilon)}{V} = \frac{3}{2} \frac{\rho \epsilon^{1/2}}{E_F^{3/2}(0)} \quad (13.48)$$

A densidade de portadores de corrente $\delta\rho$ por unidade de energia δE na superfície de Fermi em equilíbrio é, então, igual a $R(E)$ para $E = E_F(0)$, isto é

$$\frac{\delta\rho}{\delta E} = R(E_F) = \frac{3}{2} \frac{\rho E_F^{4/2}(0)}{E_F^{3/2}(0)} = \frac{3}{2} \frac{\rho}{E_F(0)}$$

ou,

$$\delta\rho = \frac{3\rho}{2E_F(0)} \delta E \quad (13.49)$$

A variação de energia δE na superfície de Fermi em equilíbrio relaciona-se a variação de velocidade δv , por

$$\begin{aligned} \delta E = \frac{dE}{dv} \Big|_{v=v_F} \delta v &= \frac{1}{2} \frac{d(mv^2)}{dv} \Big|_{v=v_F} \delta v = m v_F \delta v \\ &= m v_F \left(-\frac{e\gamma E}{m} \right) v_F = -e\gamma E v_F^2 \end{aligned} \quad (13.50)$$

onde usou-se a eq. (13.43). Substituindo a eq. (13.50) na eq. (13.49), obtém-se

$$\delta\rho = \frac{3\rho}{2E_F(0)} (-e\gamma E v_F^2) = -\left(\frac{1}{2} m v_F^2\right) \frac{3e\gamma\rho E}{m E_F(0)} = -3 \frac{e\gamma\rho E}{m}$$

pois, $E_F(0) = \frac{1}{2} m v_F^2$. Assim, a eq. (13.45) torna-se então:

$$J_E = -e \delta\rho v_F = -e \left(-3 \frac{e\gamma\rho E}{m} \right) v_F = 3 \frac{e^2\gamma\rho E}{m}$$

ou,

$$J_E \sim \frac{e^2\gamma\rho E}{m} \quad (13.51)$$

onde o fator 3 foi deixado de lado uma vez que a estimativa de ϵ_p tem uma imprecisão dessa ordem de grandeza.

Comparando-se a eq. (13.51) com a eq. (13.37) conclui-se que a condutividade elétrica κ_e do metal, e⁻

$$\kappa_E = \frac{e^2 \gamma \rho}{m} \quad (13.52)$$

Embora somente os elétrons próximos à superfície de Fermi contribuem para a corrente elétrica, a densidade ρ corresponde, na verdade, a todos os elétrons. Isso ocorre porque o número de elétrons que são forçados, pelo princípio de Pauli, a permanecer na superfície de Fermi, depende da densidade como um todo.

Para partículas clássicas, as quais não precisam obedecer ao princípio de Pauli, a eq. (13.42), $\vec{v} = -\frac{e}{m} \vec{E}$, continua sendo válida. Entretanto, a densidade de corrente é simplesmente $J_E = -e \rho v$, em vez, $J_E = -e \epsilon_p v_F$ dada na eq. (13.45). Curiosamente, a combinação dessas duas equações também resulta na eq. (13.52). Entretanto, essa derivação simplificada não deve ser utilizada para elétrons.

O efeito mais importante que ocorre na determinação de γ na eq. (13.52), é a interação lenta entre elétrons de condução e íons positivos dos sólidos.

Deve-se concluir posteriormente que, se os íons formam um crystal perfeito, os elétrons movem-se através da rede cristalina essencialmente como um gás ideal de Fermi. Nesse modelo, entenda-se o elétron como um absorvedor e emissor de fônons enquanto atravessa a rede cristalina. Assim, o tempo de relaxação τ deve depender do número de fônons emitido ou absorvido,

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (13.53)$$

com frequências ν presentes na rede cristalina.

Quanto mais fônons presentes no sistema, mais rapidamente os elétrons relaxam para o equilíbrio. Assim, espera-se que o tempo de relaxação τ seja inversamente proporcional ao número total de fônons $\sum_\nu n_\nu$ presentes na rede, isto é

$$\tau \sim \left(\sum_\nu n_\nu \right)^{-1} \quad (13.54)$$

Para $k_B T/h \gg \nu_m$, sendo ν_m a frequência máxima característica da rede vibrante, ou equivalentemente, $T \gg T_D$, sendo T_D a temperatura de Debye, introduzida no capítulo anterior, então a eq. (13.53) pode ser reescrita, como

$$n_\nu \approx \frac{1}{1 + \beta h\nu} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \quad (13.55)$$

Assim, nesse caso, espera-se que $\gamma \sim 1/T$, ou, de acordo com a eq. (13.52)

$$K_E \sim \frac{1}{T} \quad ; \quad T \gg T_D \quad (13.56)$$

Para baixas temperaturas, $T \ll T_D$, pode-se adotar o mesmo método do capítulo anterior no estudo do comportamento de fônons a baixas temperaturas. Vem-se que, nessas condições, a somatória sobre todos os modos de frequência ν pode ser aproximada por uma integral definida no intervalo de frequências $[0, \infty]$. Procedendo-se os cálculos, obtém-se que

$$\sum_{\nu} n_{\nu} \sim \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad ; \quad T \ll T_D \quad (13.57)$$

Espera-se então que $K_E \sim 1/T^3$ para $T \ll T_D$. Entretanto, existem outros detalhes associados ao comportamento angular do espalhamento de elétrons por fônons que tornam ainda mais eficiente a condução de eletricidade a temperaturas muito baixas. Esses detalhes, que não serão considerados aqui, levam a seguinte conclusão:

$$K_E \sim 1/T^5 \quad T \ll T_D \quad (13.58)$$

Além dos fônons, impurezas podem também interferir na condutividade elétrica dos metais. Tais impurezas podem ser átomos que não pertencem ao metal, lacunas (ausência de átomos), e outras imperfeições na rede cristalina.

Um tratamento similar, ao feito acima para a condutividade elétrica, pode ser feito também para a condutividade térmica dos metais.

A corrente térmica é agora conduzida por uma diferença de temperatura entre duas extremidades de uma amostra metálica. Também neste caso, são os elétrons próximos à superfície da esfera de Fermi que são responsáveis pela condutividade térmica. Os elétrons mais internos à esfera de Fermi não contribuem para a condutividade térmica pois, por estarem associados a estados totalmente preenchidos, formam pares casados onde o movimento de partículas na direção do eixo +z anula o movimento de partículas na direção do eixo -z.

Para $T > 0$, somente os elétrons termicamente excitados para o nível $k_B T$, a partir do nível de Fermi $E_F(T)$, contribuem efetivamente para o fluxo de calor no metal.

Assim, pode-se definir

$$\eta = \text{fracção de portadores de calor} = k_B T / E_F(T) \quad (13.59)$$

O fluxo de energia térmica, ou densidade de corrente térmica J_T , é então

$$J_T \sim \eta \frac{1}{A} \frac{\text{portadores de calor} \times \delta E_T}{\delta t} = \frac{k_B T}{E_F} \frac{\text{port. de calor}}{A \delta z} \frac{\delta z}{\delta t} \delta E_T$$

ou

$$J_T \sim \frac{k_B T}{E_F} \rho v_F \delta E_T \quad (13.60)$$

onde, v_F é a velocidade de um portador de calor, δE_T é a energia térmica por partícula e ρ é a densidade de portadores de calor.

A energia térmica da partícula nas temperaturas T_+ e T_- , com $T_+ > T_-$ são, respectivamente, $E_F + k_B T_+$ e $E_F + k_B T_-$, de modo que a energia transportada por partícula δE_T , é

$$\delta E_T = k_B \delta T = k_B (T_+ - T_-) \quad (13.61)$$

Para determinar δT , deve-se notar que as partículas que vem da esquerda ($T_+ \rightarrow T_-$) são resfriadas por colisões com outras partículas e, as que vem da direita ($T_- \rightarrow T_+$) são aquecidas, também por colisões com outras partículas. O tempo médio entre tais colisões é da ordem do tempo de relaxação τ do metal, então a distância média l entre colisões, é

$$l = v_F \tau \quad (13.62)$$

Pode-se admitir então que, a variação de temperatura δT ocorre ao longo de uma distância l e que, o gradiente de temperatura ao longo da direção do eixo z , é

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{\delta T}{l} = - \frac{\delta T}{v_F \tau} \quad (13.63)$$

O sinal (-) indica que um aumento de z deve resultar numa queda de temperatura T . Substituindo-se a eq. (13.63) na eq. (13.61), obtém-se

$$\delta E_T = - k_B T v_F \frac{dT}{dz} \quad (13.64)$$

cuja substituição na eq. (13.60) resulta, em

$$J_T \sim \rho \frac{k_B T}{E_F} v_F \left(-k_B T v_F \frac{dT}{dz} \right) = - \frac{\rho}{E_F} k_B^2 T v_F^2 \frac{dT}{dz} \quad (13.65)$$

ou, assumindo-se $E_F \sim m v_F^2$

$$J_T \sim - \frac{\rho}{m} k_B^2 T v_F \frac{dT}{dz} \quad (13.66) \leftarrow$$

Comparando-se a eq. (13.66) com a equação geral (13.36), $J_T = -\kappa_T dT/dz$, obtém-se o coeficiente de condutividade Térmica, por

$$\kappa_T = \frac{\rho}{m} k_B^2 T v_F \quad (13.67) \leftarrow$$

De vários registros históricos de estudos de metais sabe-se que, bons condutores elétricos também são bons condutores de calor. Tomando-se a razão entre k_T e k_E , das eqs. (13.52) e (13.67), obtém-se

$$\frac{k_T}{k_E} = \frac{\rho/m k_B^2 T \tau}{e^2 \tau \rho/m} \leftarrow$$

ou

$$k_T = \frac{k_B^2 T}{e^2} k_E \quad (13.68) \leftarrow$$

que é uma regra denominada de lei de Wiedemann-Franz, já obtida empiricamente por G. H. Wiedemann e R. Franz em 1853.

A eq. (13.68) mostra que, enquanto a condutividade térmica aumenta com a temperatura, a condutividade elétrica, por outro lado, cai. Quando a temperatura aumenta, as vibrações da rede cristalina tornam-se mais intensas e, conseqüentemente, cresce a seqüência de choques de colisões para os elétrons.

Comparando-se as diferenças entre o fluxo de temperatura numa barra metálica e em outra não metálica, percebe-se o quanto é importante as colisões dos elétrons com a rede cristalina para o transporte do calor.

Quando a temperatura cai muito, as vibrações da rede cristalina tem tão pouca intensidade que os elétrons atravessam o material sem, praticamente, sofrer colisões. Nesse caso, o transporte térmico é extremamente baixo mas, por outro lado, o transporte elétrico ocorre com uma enorme eficiência.

No próximo capítulo explora-se o fenômeno da eficiência do transporte elétrico em metais à baixas temperaturas introduzindo-se o conceito de supercondutividade.

A eq. (13.68) funciona bem somente para determinados intervalos de temperatura. A validade dessa equação depende da igualdade entre os tempos de relaxação τ dos processos de conduções térmica e elétrica. De fato, os processos de relaxação de elétrons por fônons na condutividade elétrica nem sempre são idênticos aquelas envolvidos na condutividade térmica.

Tais divergências podem ser devidamente compreendidas quando se analisa detalhes da origem do modelo de elétrons livres em metais que, entretanto, vão além dos objetivos desse curso.

13.6. Modelo de Bandas de Energia em Sólidos

13.6.1 - Origem das Bandas de Energia

O modelo de elétrons livres em metais foi discutido na seção anterior e, é apropriado para a compreensão da condutividade térmica, condutividade elétrica e outras propriedades dos metais. Viu-se naquela seção que, no caso tridimensional, as energias E_k dos estados, são

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (13.69)$$

e as funções de onda apropriadas para os elétrons, são ondas progressivas, do tipo

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (13.70)$$

Com condições de contorno periódicas $\psi_k(x+L, y, z) = \psi_k(x, y, z)$, com expressões similares para y e z , as quais equivalem, a

$$k_x = 2n_x\pi/L \quad ; \quad k_y = 2n_y\pi/L \quad ; \quad k_z = 2n_z\pi/L \quad (13.71)$$

onde $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ e L é o comprimento total do cristal.

O comportamento da energia E_k com o número de onda do elétron k , para o modelo de elétrons livres, de acordo com a eq. (13.69), é mostrado na Fig. 13.23.

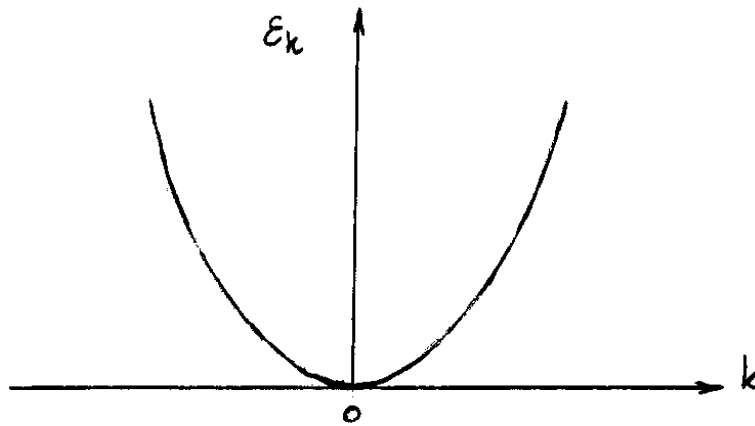


Fig. 13.23 - Comportamento da energia E_k em função de k para o modelo de elétrons livres.

O modelo de elétrons livres falha entretanto para outras questões importantes tais como, compreensão das diferenças entre metais, isolantes e semicondutores.

Para se compreender porque alguns materiais são bons condutores e outros não, é necessário aperfeiçoar o modelo de elétrons livres e considerar o efeito da rede cristalina sobre os níveis de energia dos elétrons.

O modelo de elétrons livres despreza interações dos elétrons com os íons positivos da rede cristalina. Embora os elétrons tenham a suavizar as variações do potencial devido aos íons, este não é constante e varia de forma periódica, como mostra a Fig. 13.24. Nessa figura, o parâmetro a é a periodicidade espacial da rede, isto é, a distância periódica entre os íons do cristal, ou parâmetro de rede.

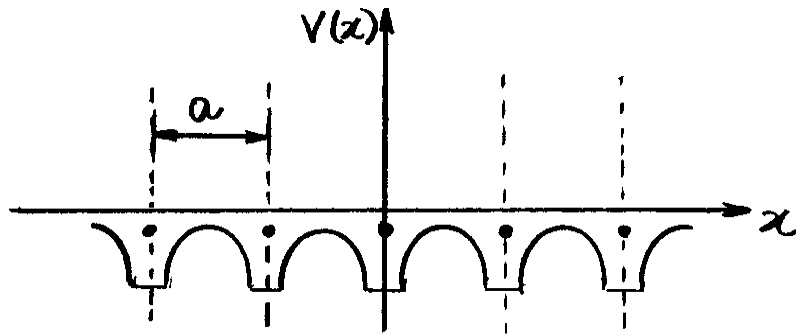


Fig. 13.24. Comportamento periódico do potencial devido aos íons positivos de uma rede cristalina.

A característica mais importante desse potencial não é a forma mas o fato de ser periódico. A inclusão desse potencial na teoria de sólidos, em adição a condição de Bragg para os elétrons, deverá resultar em um novo modelo de distribuição de energia para essas partículas. Nesse novo modelo, os elétrons podem ocupar "bandas", ou regiões, de energias permitidas, separadas por "gaps", ou lacunas, de energias proibidas.

Sabe-se que a reflexão de Bragg origina-se de processos de interferências construtivas de ondas na estrutura periódica de cristais. É a reflexão de Bragg de ondas de de Broglie dos elétrons no cristal que justifica a origem dos "gaps" de energia. São os "gaps" de energia nos sólidos que permitem compreender as diferenças entre condutores, isolantes e semicondutores.

Viu-se na eq. 13.2, que a condição de Bragg $\vec{k} - \vec{G} = \vec{k}'$ reduz-se, a

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm n \frac{\pi}{a} ; n=1,2,3,\dots \quad (13.72)$$

para vetores \vec{k} e \vec{G} paralelos (+) ou antiparalelos (-), onde $G = 2\pi n/a$ é o módulo do vetor da rede recíproca, n é um inteiro e a é a distância entre íons do cristal. Os intervalos de k definidos pelas eqs. (13.72), identificam as denominadas zonas de Brillouin.

Substituindo-se $k = 2\pi/\lambda$ na eq. (13.72), obtém-se

$$a = \pm n \lambda/2 ; n=1,2,3,\dots$$

Se uma onda, propagando-se para a direita, incide sobre um conjunto de barreiras, representadas pelas regiões entre os íons da rede na Fig. 13.24, periódicamente espaçadas de a , ela será parcialmente refletida por cada uma dessas barreiras. Se o comprimento de onda de de Broglie λ da onda incidente for tal que satisfaça a equação anterior, então ela será totalmente refletida e, o que se deve esperar é a presença de ondas estacionárias nas regiões entre as barreiras de potenciais. Assim, nesses casos particulares, as funções de onda para os elétrons não podem ser exatamente ondas progressivas, do tipo

$$e^{\pm i k x} \equiv e^{\pm i \pi x/a}$$

para o caso $k = \pi/a$.

As ondas estacionárias, associadas aos elétrons que satisfazem a condição de Bragg, podem ser obtidas a partir das ondas progressivas, associadas aos elétrons que não satisfazem a condição de Bragg, por meio de uma combinação linear de uma onda que se propaga para a direita $e^{+i\pi x/a}$ e uma onda que se propaga para a esquerda $e^{-i\pi x/a}$, isto é

$$\psi_+(x) = e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2\cos(\pi x/a) \quad (13.73)$$

ou

$$\psi_-(x) = e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i\sin(\pi x/a) \quad (13.74)$$

Essas ondas estacionárias faz com que os elétrons se distribuam diferentemente ao longo do cristal.

Para a onda progressiva $\psi(x) = e^{\pm ikx}$, a densidade de probabilidade, é

$$|\psi(x)|^2 = e^{-ikx} e^{+ikx} = 1 \quad (13.75)$$

isto é, resulta numa distribuição constante de cargas eletrônicas.

Por outro lado, para as ondas estacionárias, dadas nas eqs. (13.73) e (13.74), tem-se

$$|\psi_+(x)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a \quad ; \quad |\psi_-(x)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a \quad (13.76)$$

A Fig. 13.25 mostra o comportamento das distribuições dos elétrons no cristal, representado por um potencial periódico como o da Fig. 13.24, correspondentes as ondas estacionárias $\psi_+(x)$ e $\psi_-(x)$, bem como a onda progressiva $\psi(x)$.

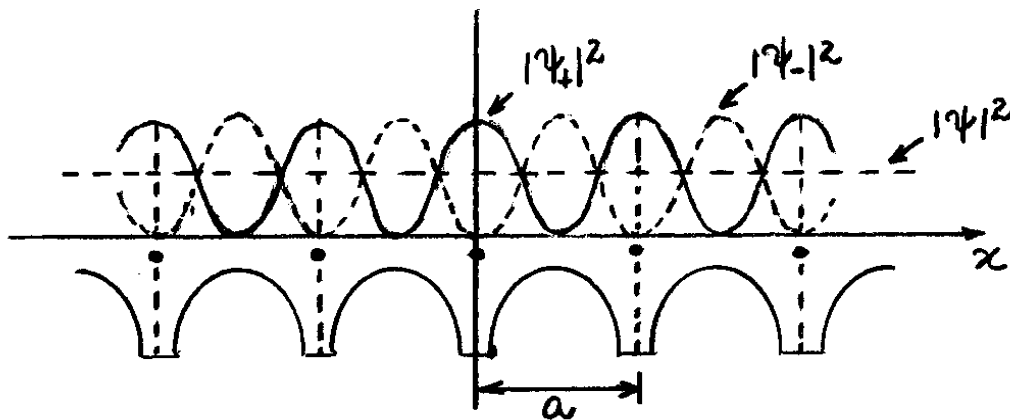


Fig. 13.25- Densidade de probabilidade para funções de onda estacionárias $\psi_+(x)$, $\psi_-(x)$ e progressiva $\psi(x)$, para elétrons com $k = \pi/a$.

Com a escolha da origem do sistema de coordenadas espaciais sobre um dos íons do cristal, como na Fig. 13.25, nota-se que nesses pontos, a densidade de probabilidade será máxima (maior concentração de elétrons $k = \pi/a$) para $\psi_+(x)$, e nula (nenhuma concentração de elétrons $k = \pi/a$) para $\psi_-(x)$. Assim, um elétron com número de onda $k = \pi/a$ terá uma maior repulsão e, conseqüentemente, maior energia no caso de $\psi_+(x)$ do que no caso de $\psi_-(x)$. Se E_+ , E_- e E_k são as energias associadas as funções $\psi_+(x)$, $\psi_-(x)$ e $\psi(x)$, respectivamente, então

$$E_{\pm} = E_k \pm \Delta E \quad (13.77)$$

onde ΔE é o arrecimo de energia do elétron no cristal em relação a energia do elétron livre.

A Fig. 13.26 mostra como deve ser o comportamento da energia de um elétron, em função do número de onda k , num potencial periódico de um cristal. Para título de comparação, na Figura é mostrado também o comportamento da energia para um elétron livre, como na Fig. 13.23.

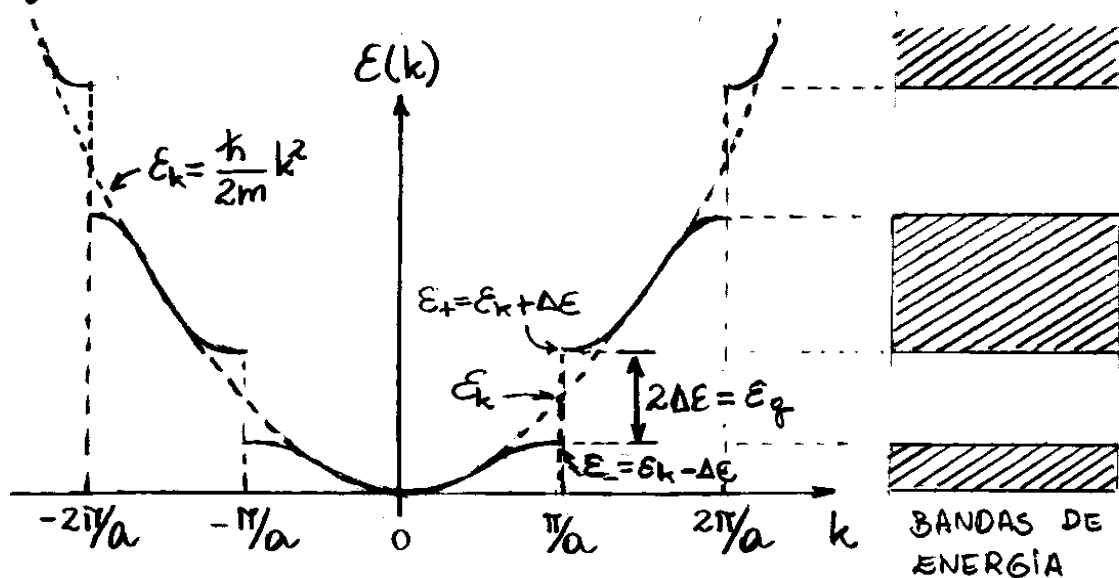


Fig. 13.26. Comportamento da energia em função do vetor de onda k , para uma rede cristalina unidimensional de periodicidade a . As bandas de energia permitida e proibida são representadas à direita.

O "gap", ou lacuna, de energia E_g , surge de uma descontinuidade da função parabólica referente ao elétron livre. Essa quebra de continuidade se deve a

uma diferença não nula entre as energias E_+ e E_- , obtida da eq. (13.77) como:

$$E_+ - E_- = 2\Delta E = E_g \quad (13.78)$$

Se $V(x)$ é a energia potencial no cristal, então energia do "gap" E_g nos contornos da 1ª zona de Brillouin, é

$$E_g = \int \psi_+^* V(x) \psi_+ dx - \int \psi_-^* V(x) \psi_- dx = \int V(x) [|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2] dx \quad (13.79)$$

Para que se possa incluir os N potenciais iônicos e, ao mesmo tempo, remover complicações de borda no cristal, adota-se uma condição de contorno periódica apropriada, na qual assume-se que a função de onda do elétron se repete à esquerda do íon 1 quando alcançar a direita do íon N . Como se vê na Fig. 13.27(a), tal condição de contorno supõe que o potencial iônico entre o íon 1 e o íon N tem a mesma forma que qualquer dupla de íons no cristal.

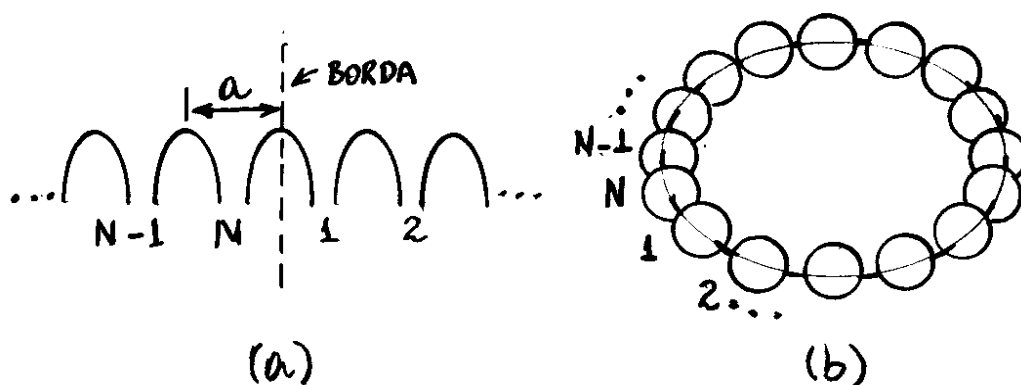


Fig. 13.27 - (a) Representação do potencial iônico na borda de um cristal unidimensional e, (b) Anel formado por N íons no cristal unidimensional.

Com esse modelo, um cristal unidimensional pode ser imaginado como se fosse formado por um anel de íons, como mostra a Fig. 13.27(b).

Por causa da simetria do anel iônico, pode-se procurar soluções $\psi(x)$ num cristal unidimensional, que satisfaça a condição

$$\psi(x+a) = C \psi(x)$$

ou, percorrendo todo o anel

$$\psi(x+Na) = \psi(x) = C^N \psi(x) \quad (13.80)$$

onde C é uma constante.

Os valores permitidos para o vetor de onda k no intervalo da 1ª zona de Brillouin ($k = \pm \pi/a$), no espaço unidimensional, de acordo com a eq. (13.71), onde $k = 2n\pi/L$, serão agora dados por:

$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \frac{N\pi}{L} \quad (13.81)$$

onde, aqui também é conveniente assumir o número N de íons como sendo par. Note-se que o último valor de k é tal que $N\pi/L = \pi/a$, ou $L = Na$, como se deve esperar para um cristal unidimensional.

Entretanto, o ponto $-\pi/L = -\pi/a$ não deve ser contado pois, trata-se de uma cópia do caso anterior, isto é, ambas representam começo e fim doanel iônico.

Deve-se notar por exemplo que, se $N=6$, a eq. (13.81) torna-se

$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \frac{6\pi}{L}$$

isto é, o número total de valores permitidos de k é exatamente igual ao número N , que é o número de sítios, ou de células primitivas, do cristal unidimensional.

Assim, cada célula primitiva contribui exatamente com um valor independente de k para cada banda de energia.

Incluindo-se as duas orientações do spin do elétron, deve-se concluir que existem $2N$ estados independentes para cada banda de energia.

Este resultado é facilmente estendido ao caso tridimensional.

13.6.2. Massa Ejetiva do Elétron no Cristal

A existência de bandas de energia traz importantes consequências no movimento de elétrons no cristal. As ondas de de Broglie de elétrons submetidas a forças externas \vec{F}_{ext} devido, por exemplo, a um campo elétrico \vec{E} aplicado, movem-se com uma velocidade de grupo v_g dada, por

$$v_g = \frac{dW}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{E}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (13.82)$$

ou

$$dE = v_g \hbar dk \quad (13.83)$$

O trabalho infinitesimal dW realizado sobre o elétron por uma força externa \vec{F}_{ext} para deslocá-lo de uma distância infinitesimal da , é

$$dW = F_{ext} \cdot da = F_{ext} \cdot v_g dt = dE \quad (13.84)$$

onde dt é o intervalo de tempo infinitesimal ocorrido durante o deslocamento, e dE é a variação infinitesimal de energia adquirida pelo elétron. Combinando-se a eq. (13.84) com a eq. (13.83), obtém-se

$$v_g \hbar dk = F_{ext} v_g dt$$

ou

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (13.85)$$

A aceleração a_g da onda de de Broglie do elétron, pode ser obtida calculando-se a derivada temporal da eq. (13.82), isto é

$$a_g = \frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \left(\frac{dk}{dt} \right) \quad (13.86)$$

ou, da eq. (13.85)

$$a_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \left(\frac{F_{\text{ext}}}{\hbar} \right)$$

ou ainda

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \frac{\hbar^2}{d^2\mathcal{E}/dk^2} \vec{a}_g = m^* \vec{a}_g \quad (13.87)$$

onde

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \quad (13.88)$$

é o recíproco do que se conhece como massa efetiva m^* do elétron no cristal.

A eq. (13.87) mostra que um elétron de massa m deve responder a forças externas como se tivesse uma massa efetiva m^* , dada na eq. (13.88).

As características da rede cristalina determinam o comportamento de $1/m^*$, uma vez que ela deve definir a forma da função $E(k)$, como se viu na seção anterior. A Fig. 13.28 mostra a forma da função $E(k)$ em uma das fronteiras entre a 1ª e a 2ª zona de Brillouin numa rede cristalina unidimensional.

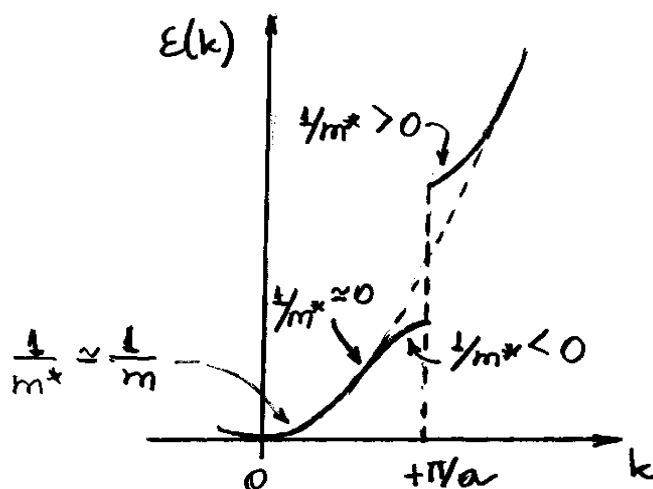


Fig. 13.28 - Comportamento da massa efetiva m^* do elétron nas proximidades de uma das fronteiras entre a 1ª e a 2ª zonas de Brillouin de uma rede cristalina unidimensional.

Próximo a origem ($k=0$), $E(k) \approx \hbar^2 k^2 / 2m$ e, então

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \approx \frac{1}{\hbar^2} \frac{\hbar^2 2}{2m} = \frac{1}{m}$$

Conseqüentemente, nessa região, a rede tem pouca influência sobre o elétron, uma vez que, sendo $1/m^* \approx 1/m$, o elétron responde a forças externas exatamente como se fosse um elétron livre.

Afastando-se em qualquer direção, a partir de $k=0$, a curvatura d^2E/dk^2 da função $E(k)$ passa a diferir de forma significativa da curvatura da parábola. Como d^2E/dk^2 passa por zero e, em seguida, torna-se negativa e de grande amplitude quando k se aproxima de uma das fronteiras da 1ª zona de Brillouin, o valor de $1/m^*$ faz o mesmo como mostrado na Fig. 13.28.

Quando $1/m^* \approx 0$, ou $m^* \rightarrow \infty$, uma dada força externa \vec{F}_{ext} não provoca aceleração no elétron e quando $1/m^* < 0$, a força provoca uma aceleração no sentido oposto a aquele que seria esperado para um elétron livre.

Na base da banda de energia da 2ª zona de Brillouin, $1/m^* > 0$, mas bem maior que $1/m$ de um elétron livre, e \vec{F}_{ext} deve produzir uma forte aceleração no elétron da rede.

A resposta de um elétron a forças externas \vec{F}_{ext} pode ser compreendida em termos da reflexão de Bragg de ondas de de Broglie de elétrons nas barreiras de potencial associada aos íons do cristal.

Na base da 1ª banda de energia, onde $k \approx 0$, praticamente não existe reflexão, pois a condição

de Bragg, dado na eq. (13.11)

$$k = \pm n \frac{\pi}{a} = \pm \frac{\pi}{a}$$

para $n=1$, está longe de ser satisfeita. Quando a força externa \vec{F}_{ext} é aplicada, o momento p do elétron é aumentado e o trabalho realizado irá aumentar também a energia E , de forma idêntica ao caso do elétron livre.

No ponto onde $1/m^* = 0$, o aumento positivo do momento será compensado pelo aumento negativo, durante a aplicação da força externa \vec{F}_{ext} . Consequentemente a variação total do momento do elétron é nula e, do ponto de vista de sua resposta à força aplicada \vec{F}_{ext} , o elétron tem efetivamente uma massa infinita ($m^* \rightarrow \infty$). Evidentemente, o momento resultante da força externa \vec{F}_{ext} , é trans-ferido à rede, mas não ao elétron.

Mais acima na banda, quando k se aproxima do valor crítico de Bragg $\pm \pi/a$, a reflexão passa a não ser mais desprezível. Nessa região, o trabalho efetuado por \vec{F}_{ext} sobre o elétron também aumentará sua energia E , porém isso aumentará a intensidade da reflexão, resultando na inversão do sentido do momento.

13.6.3 - Funções de Bloch e Modelo de Kronig-Penney.

Sabe-se que o aspecto mais importante do potencial, devido aos íons, de uma rede cristalina é a sua periodicidade. Segundo F. Bloch, o efeito dessa periodicidade é mudar a autofunção de onda progressiva $\psi(x) = Ae^{ikx}$ da partícula livre de tal forma que, em vez de ter uma amplitude A constante, ela tem uma amplitude variável $u_k(x)$ que muda com a periodicidade T da rede, isto é

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (13.89)$$

onde

$$u_k(x) = u_k(x+T) = u_k(x+NT) \quad (13.90)$$

sendo N um inteiro. O efeito da periodicidade é então modular de forma periódica a amplitude da solução da partícula livre. Um orbital da forma da eq. (13.89) é conhecido como função de onda de Bloch. A função $u_k(x)$ se assemelha a autofunção de um íon isolado. Sua forma exata depende do potencial particular considerado e do valor de k . Uma consequência importante das eqs. (13.89) e (13.90), é

$$\psi(x+T) = u_k(x+T)e^{ik(x+T)} = u_k(x)e^{ikx}e^{ikT} = \psi(x)e^{ikT} \quad (13.91)$$

ou seja, a menos de uma diferença de fase e^{ikT} , as funções de onda $\psi(x)$ são idênticas dentro de um período T .

Uma boa aproximação para o potencial $V(x)$ de um cristal é uma sucessão de poços e barreiras de potencial retangulares de periodicidade idêntica à da rede, como mostra a Fig. 13.29. Cada poço exibe uma aproximação do potencial produzido por íon. Este é o modelo de Kronig-Penney que permite um tratamento matemático simplificado do potencial cristalino, mas contém todos os seus aspectos mais importantes.

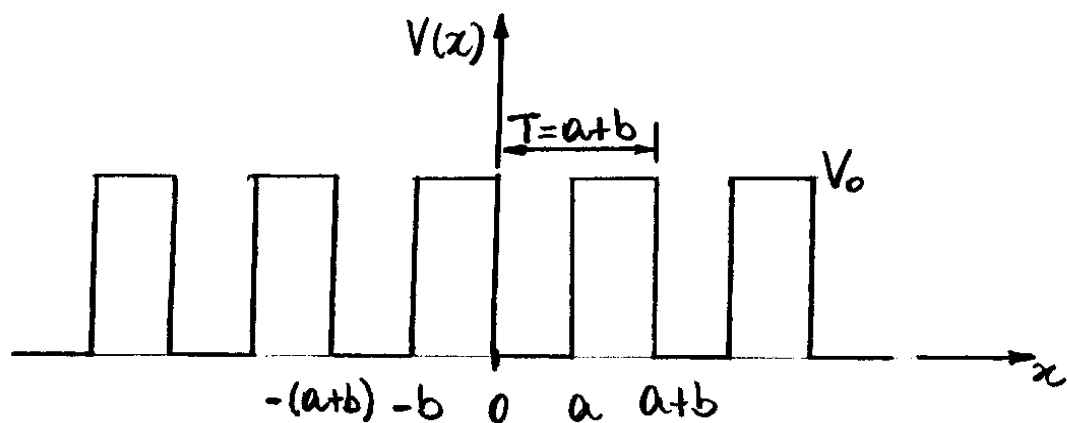


Fig. 13.29- Potencial periódico do tipo poço quadrado introduzido por R. de L. Kronig e W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A130, 499 (1931).

A equação de Schrödinger, é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (13.92)$$

onde $V(x)$ é a energia potencial e E é o autovalor da energia.

Na região $0 < x < a$, para a qual $V(x) = 0$, a autofunção é dada por uma combinação linear de ondas planas progressivas, de número de onda k , que se propagam para a direita e para esquerda, isto é

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (13.93)$$

cujos autovalor de energia, é

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.94)$$

Por outro lado, na região $a < x < a+b$, dentro da barreira onde o número de onda é q , a solução é

$$\psi(x) = Ce^{qx} + De^{-qx} \quad (13.95)$$

Com

$$V_0 - \epsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (13.96)$$

As constantes A, B, C e D são escolhidas de tal modo que ψ e $d\psi/dx$ sejam contínuas em $x=0$ e em $x=a$. Dessas condições, obtêm-se

$$A+B = C+D \quad (13.97)$$

$$iKA - iKB = qC - qD \quad (13.98)$$

$$Ae^{ika} + Be^{-ika} = Ce^{qa} + De^{-qa} \quad (13.99)$$

$$iKAe^{ika} - iKB e^{-ika} = qCe^{qa} - qDe^{-qa} \quad (13.100)$$

Para que a solução, dada na eq. (13.95), incorpore a forma da função de Bloch, ela deve contemplar a condição dada na eq. (13.91), escrita aqui, como

$$\psi(a \leq x \leq a+b) = \psi(-b \leq x \leq 0) e^{ik(a+b)} \quad (13.101)$$

uma vez que a periodicidade do potencial de Kronig-Penney é $T = a+b$. Em particular, para $x = a$ e $x = -b$, tem-se

$$\psi(a) = \psi(-b) e^{ik(a+b)} \quad (13.102)$$

Aplicando-se essa condição nos membros direito das eqs. (13.99) e (13.100), obtém-se

$$A e^{ika} + B e^{-ika} = (C e^{-\theta b} + D e^{\theta b}) e^{ik(a+b)} \quad (13.103)$$

$$ik(A e^{ika} - B e^{-ika}) = \theta (C e^{-\theta b} - D e^{\theta b}) e^{ik(a+b)} \quad (13.104)$$

Deve-se enfatizar aqui que o número de onda k se refere a onda progressiva de um elétron livre.

As eqs. (13.97), (13.98), (13.103) e (13.104) formam um sistema de quatro equações e quatro incógnitas A, B, C e D . Para que haja soluções não triviais, é necessário que o determinante formado pelos coeficientes do sistema de equações se anule. Procedendo-se os cálculos, após uma cuidadosa manipulação matemática, obtém-se

$$\left(\frac{P}{ka} - \frac{kb}{2}\right) \frac{\sinh Qb}{Qb} \sin ka + \cosh Qb \cos ka = \cos k(a+b) \quad (13.105) \leftarrow$$

onde,

$$P = \frac{1}{2} Q^2 ba ; \sinh Qb = \frac{1}{2}(e^{Qb} - e^{-Qb}) ; \cosh Qb = \frac{1}{2}(e^{Qb} + e^{-Qb}) \leftarrow$$

O resultado pode ser simplificado se o potencial for representado pela função delta periódica, obtida quando se faz a largura $b=0$ e a amplitude do potencial $V_0 \rightarrow \infty$, de tal forma que $P = \frac{1}{2} Q^2 ba$, da eq. (13.96), onde $Q \rightarrow \infty$, permanece uma quantidade finita, e

$$\lim_{Qb \rightarrow 0} \cosh Qb = 1, \quad \lim_{Qb \rightarrow 0} \frac{\sinh Qb}{Qb} = 1$$

Uma vez que, nas vizinhanças de $x=0$, a função $\sinh x$ tem o mesmo comportamento da função $\sin x$. Com essas considerações, a eq. (13.105) pode ser simplificada, para

$$\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka = \cos ka \quad (13.106) \leftarrow$$

Essa é uma equação transcendental que deve ser resolvida graficamente. A solução deve ser obtida encontrando-se os pontos comuns entre as funções $\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka$ e $\cos ka$. Como a função $\cos ka$ deve variar entre -1 e $+1$, o mesmo deve ocorrer para a função $\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka$, nos pontos de solução, quando esta é plotada como uma função de ka , como se pode verificar na Fig. 13.30, para o caso em que $P = 3\pi/2$.

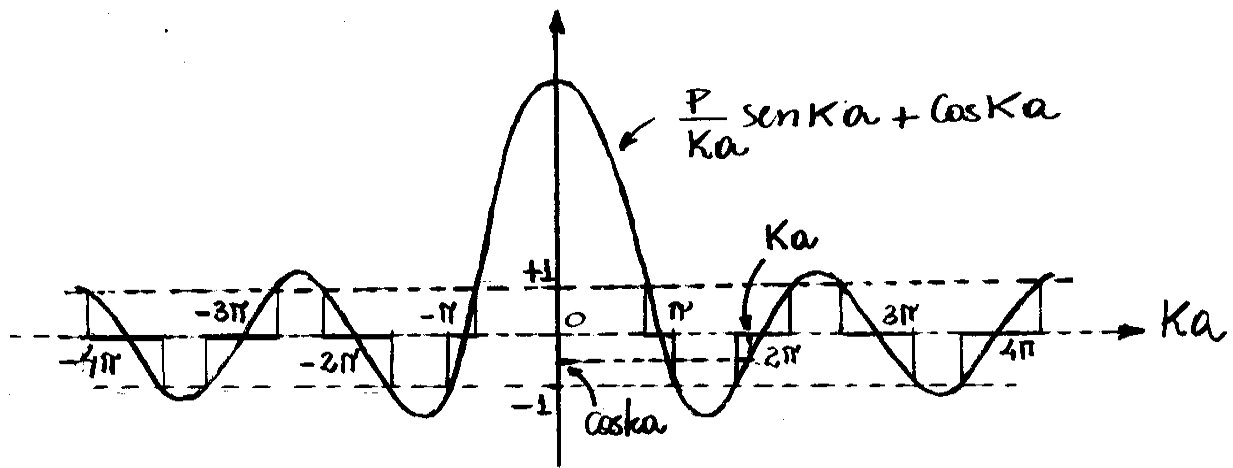
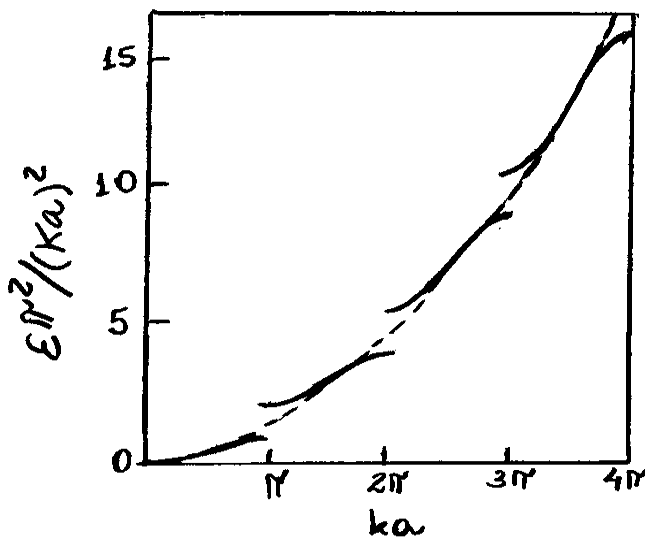


Fig. 13.30 - Gráfico da função $\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka$ em função de Ka , para $P = 3\pi/2$, para as quais a função se situa entre $+1$ e -1 .

Nota-se da Fig. 13.30 que K é uma função de $\cos ka$, isto é, $K = f(\cos ka)$. A partir dessa figura, pode-se obter os valores de K correspondente a cada valor de ka . Com esses dados, é possível obter o comportamento da energia $E = \hbar^2 K^2 / 2m$, dada na eq. (13.94), como função de ka , como mostra a Fig. 13.31.



$$\frac{E\pi^2}{(Ka)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Fig. 13.31 - Comportamento da energia $E(K)$ num cristal segundo o modelo de Kronig-Penney.

13.6.4 - Funções de onda de um elétron num potencial periódico geral - FACULTATIVO

Na seção anterior, considerou-se a forma aproximada para a solução da equação de Schrödinger nas fronteiras entre as zonas de Brillouin. Propõe-se agora analisar a equação de onda para um potencial geral para os mesmos valores de k .

Sabe-se que a energia potencial de um elétron é invariante em relação a uma translação do cristal, isto é, $V(x) = V(x+a)$ onde a é a constante da rede. Uma forma conveniente de se escrever um potencial invariante sob translação da rede cristalina, é através de uma série de Fourier que dependa dos vetores da rede recíproca G , isto é

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx} \quad (13.107)$$

Os coeficientes V_G devem cair rapidamente com o módulo de G . Por exemplo, para um potencial Coulombiano esférico, V_G deve cair com $1/G^2$.

Deseja-se que a energia potencial $V(x)$ seja uma função real, isto é

$$V(x) = \sum_{G>0} V_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} V_G \cos Gx \quad (13.108)$$

onde não se assumiu $G=0$ no somatório, pois considerou-se $V_0=0$ por conveniência.

Adotando-se o potencial, dado na forma da eq. (13.107), na equação de Schrödinger, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \sum_G V_G e^{iGx} \psi(x) = E \psi(x) \quad (13.109)$$

Essa equação foi escrita numa aproximação cujo orbital $\psi(x)$ descreve o movimento de um elétron num potencial de núcleos iônicos e num potencial médio de elétrons de condução.

A solução $\psi(x)$ da eq. (13.109) também pode ser escrita na forma de uma série de Fourier, somada sobre todos os valores do vetor de onda k permitidos pelas condições de contorno, isto é

$$\psi(x) = \sum_k \psi_k(x) = \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (13.110)$$

onde k é real.

Substituindo a eq. (13.110) na eq. (13.109), obtém-se

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k V_G C(k) e^{i(k+G)x} = E \sum_k C(k) e^{ikx}$$

ou, trocando-se as posições dos somatórios \sum_k e \sum_G , e k por $k-G$, devido a condição de Bragg dada na eq. (13.8) para espalhamentos elásticos ($k=k'$), no segundo termo

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) e^{ikx} + \sum_k \sum_G V_G C(k-G) e^{ikx} = E \sum_k C(k) e^{ikx}$$

Cada componente de Fourier deve ter os mesmos coeficientes em ambos os lados da equação, isto é

$$(\lambda_k - E) C(k) + \sum_G V_G C(k-G) = 0 \quad (13.111)$$

onde

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.112)$$

A eq. (13.111) é uma forma de equação de onda frequentemente utilizada em para redes periódicas.

Uma vez determinados os valores de C da eq. (13.111), a função de onda $\psi_k(x)$ na eq. (13.110), será

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k-G) e^{i(k-G)x} \quad (13.113)$$

ou

$$\psi_k(x) = \left[\sum_G C(k-G) e^{-iGx} \right] e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x) \quad (13.114)$$

onde, adotou-se

$$u_k(x) = \sum_G C(k-G) e^{iGx} \quad (13.115)$$

Como $u_k(x)$ é uma série de Fourier sobre os vetores \vec{G} da rede recíproca, ela deve ser invariante sob uma translação T da rede cristalina. Isso pode ser verificado diretamente da eq. (13.115), como segue

$$u_k(x+T) = \sum_G C(k-G) e^{-iG(x+T)} = e^{-iGT} \left[\sum_G C(k-G) e^{-iGx} \right] = u_k(x)$$

pois $e^{-iGT} = 1$. Isso mostra que a eq. (13.114) é uma reformulação geral da função de Bloch, válida mesmo quando ψ_k sejam degeneradas.

Como na eq. (13.91), uma translação \vec{T} da rede cristalina transforma o vetor posição \vec{r} em $\vec{r} + \vec{T}$ por um fator de fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$ pois, da eq. (13.114)

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \psi_k(\vec{r}) \quad (13.116)$$

13.6.5 - Solução da Equação de Onda nas Fronteiras das Zonas de Brillouin - FACULTATIVO.

Os valores de k que definem as fronteiras das zonas de Brillouin, juntamente com os valores de G correspondentes obtidos da condição de Bragg $k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a$, são mostrados na Fig. 13.32.

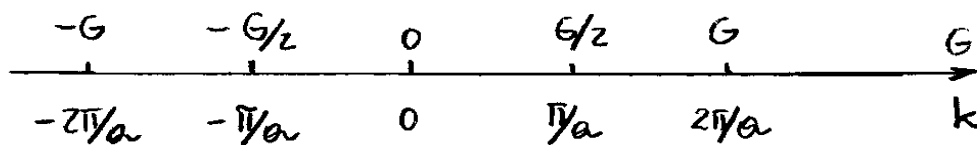


Fig. 13.32 - valores de k e G nas fronteiras das zonas de Brillouin.

Supõe-se que, nas proximidades de qualquer uma das fronteiras G de Brillouin, as componentes de Fourier V_G em $V(x) = \sum_G V_G e^{iGx}$ sejam pequenas se comparadas com as energias cinéticas $\hbar^2 k^2 / 2m$ de um elétron livre e independentes de G , de modo que $V_G = V_0 = \text{constante}$. Nesse caso, a equação de onda (13.111), torna-se

$$(\hbar k - \varepsilon) C(k) + V_0 C(k-G) = 0 \quad (13.117)$$

O somatório $\sum_G C(k-G)$ se resume somente ao coeficiente $C(k-G)$ associado ao único valor de G da fronteira escolhida. Como os dois únicos valores de k são k e $k-G$, então, a função de onda, dada na eq. (13.110), será

$$\psi(x) = \sum_k C(k) e^{ikx} = C(k) e^{ikx} + C(k-G) e^{i(k-G)x} \quad (13.118)$$

1º caso: Vetor de onda k exatamente sobre a fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin, onde

$$k = \frac{1}{2}G = \frac{\pi}{a} \quad (13.119)$$

Como $k^2 = (\frac{1}{2}G)^2$, as energias cinéticas

$$\lambda_{k=\pm\frac{1}{2}G} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (\frac{1}{2}G)^2}{2m} = \lambda \quad (13.120)$$

das duas ondas

$$k = \pm \frac{1}{2}G \quad (13.121)$$

são idênticas. Assim, esses dois valores de k devem ser adotados no primeiro termo da eq. (13.117), para definir os coeficientes $C(+\frac{1}{2}G)$ e $C(-\frac{1}{2}G)$.

Por outro lado, substituindo-se $k = \frac{1}{2}G$ da eq. (13.118), no segundo membro da condição de Bragg $(k-G)^2 = k^2$, obtém-se $(k-G)^2 = (\frac{1}{2}G)^2$, ou

$$k-G = \pm \frac{1}{2}G \quad (13.122)$$

isto é, $C(+\frac{1}{2}G)$ e $C(-\frac{1}{2}G)$ são também os únicos coeficientes que podem ser adotados no segundo termo da eq. (13.117), para definir valores de $k-G$. Como os coeficientes $C(k)$ e $C(k-G)$ não devem ser os mesmos, uma vez que se referem a diferentes ondas $\psi_k(x)$ que satisfazem a condição de contorno periódica, então a eq. (13.117) deve resultar no seguinte sistema de equações:

$$(\lambda - \varepsilon) C(+\frac{1}{2}G) + V_0 C(-\frac{1}{2}G) = 0 \quad (13.123)$$

$$(\lambda - \varepsilon) C(-\frac{1}{2}G) + V_0 C(+\frac{1}{2}G) = 0$$

Estas equações tem soluções não triviais para para $C(+\frac{1}{2}G)$ e $C(-\frac{1}{2}G)$ quando as determinantes de seus coeficientes for nulo, isto é

$$\begin{vmatrix} \lambda - \varepsilon & V_0 \\ V_0 & \lambda - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13.124)$$

ou

$$(\lambda - \varepsilon)^2 = V_0^2 \Rightarrow \lambda - \varepsilon = \pm V_0$$

ou ainda, da eq. (13.120)

$$\varepsilon = \varepsilon(\pm) = \lambda \pm V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \pm V_0 \quad (13.125)$$

Assim, a energia ε possui duas raízes, uma do que a energia cinética do elétron de V_0 , e uma outra maior de V_0 . Portanto, a energia potencial gera um "gap", ou lacuna, de energia igual a $2V_0$.

Por meio de qualquer uma das eqs. (13.123) obtém-se a razão entre os valores de C , como

$$\frac{C(-\frac{1}{2}G)}{C(+\frac{1}{2}G)} = \frac{\varepsilon - \lambda}{V_0} = \frac{\varepsilon - \lambda}{\pm(\varepsilon - \lambda)} = \pm 1$$

ou

$$C(-\frac{1}{2}G) = \pm C(+\frac{1}{2}G) \quad (13.126)$$

onde usam-se $\varepsilon = \lambda \pm V_0$, ou $V_0 = \pm(\varepsilon - \lambda)$, dado na eq. (13.125).

A função de onda $\psi(x)$ pode ser obtida assumindo-se qualquer um dos valores $k = \pm \frac{1}{2}G$ e $k-G = \pm \frac{1}{2}G$ na eq. (13.118). Por exemplo, adotando $k = +\frac{1}{2}G$ e $k-G = -\frac{1}{2}G$, obtêm-se

$$\psi(x) = C(+\frac{1}{2}G)e^{i\frac{1}{2}Gx} + C(-\frac{1}{2}G)e^{-i\frac{1}{2}Gx}$$

ou, da eq. (13.126)

$$\psi(x) = C(+\frac{1}{2}G) \left[e^{i6x/2} \pm e^{-i6x/2} \right] \quad (13.127)$$

onde o valor da constante $C(+\frac{1}{2}G)$ pode ser encontrada por meio da condição de normalização.

Deve-se notar que as orbitais dadas na eq. (13.127) são idênticos aqueles considerados nas eqs. (13.75) e (13.76). Uma solução fornece a função de onda na parte inferior do "gap", ou lacuna, de energia e a outra na parte superior.

2º Caso: Vetor de onda k próximo da fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin.

Agora os valores de k são escolhidos tais que k e $k-G$ não são necessariamente idênticos em módulo, uma vez que a condição de Bragg $(k-G)^2 = k^2$ só se verifica exatamente sobre as fronteiras da zona de Brillouin. No entanto, procura-se ainda soluções nas proximidades de uma única fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin.

Isso significa que se tem ainda somente duas possibilidades, não idênticas, $C(k)$ e $C(k-G)$ para qualquer um dos dois membros da eq. (13.117), isto é

$$(\lambda_k - \epsilon)C(k) + V_0 C(k-G) = 0 \quad (13.128)$$

$$(\lambda_{k-G} - \epsilon)C(k-G) + V_0 C(k) = 0$$

onde $\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Identificada as variáveis $C(k)$ e $C(k-G)$, a função de onda $\psi(x)$ será obtida diretamente da eq. (13.118).

Para que o sistema de equações (13.128) tenha soluções não-triviais, é necessário que

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \epsilon & V_0 \\ V_0 & \lambda_{k-G} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

ou

$$\epsilon^2 - \epsilon(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_{k-G}\lambda_k - V_0^2 = 0$$

A solução dessa equação de 2º grau resulta, em

$$\epsilon = \epsilon_{\pm} = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + V_0^2 \right]^{1/2} \quad (13.129)$$

e cada raiz descreve uma banda de energia nas proximidades da fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin. O comportamento de cada uma dessas raízes em função do número de onda k , juntamente com o caso da partícula livre, é mostrado na Fig. 13.33.

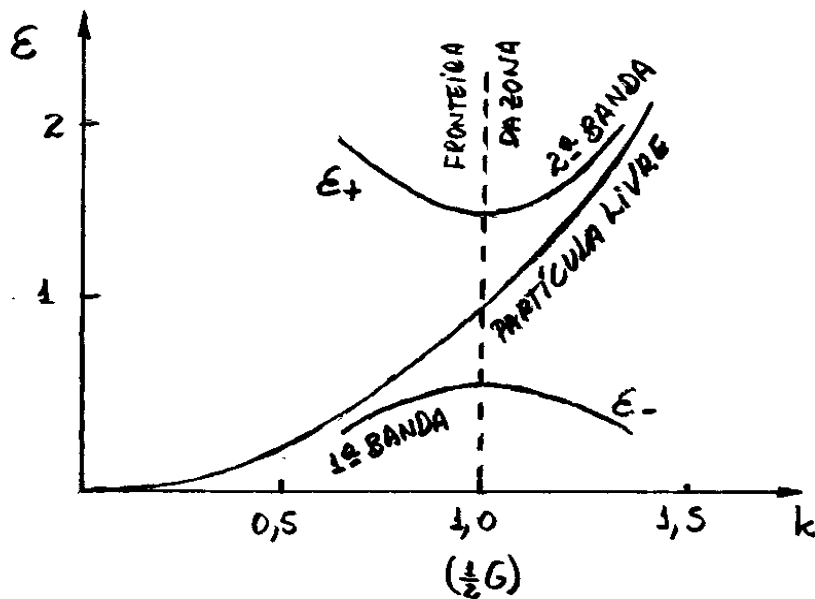


Fig. 13.33 - Comportamento de E_{\pm} nas proximidades da fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin. Nesse gráfico adota-se as unidades $V_0 = -0,45$; $G = 2$ e $\hbar^2/2m = 1$, resultando num "gap" de energia de 0,90.

É conveniente expressar a energia E em termos de uma quantidade $\tilde{k} = k - \frac{1}{2}G$, a qual mede a diferença entre o vetor de onda k e o vetor do contorno da 1ª zona de Brillouin. Nesse caso, a eq. (13.129), torna-se

$$E_{\tilde{k}}(\pm) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2 \right) \pm \left[4\lambda \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} + V_0^2 \right]^{1/2}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2 \right) \pm V_0 \left[4\lambda \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m V_0^2} + 1 \right]^{1/2}$$

onde $\lambda = (\hbar^2/2m) (\frac{1}{2}G)^2$ como antes. Como

$$\frac{\hbar^2 G \tilde{k}}{2m} \ll V_0$$

nas proximidades das fronteiras das zonas de Brillouin, então

$$E_{\tilde{k}}(\pm) \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 + \tilde{k}^2 \right) \pm V_0 \left[1 + 2 \left(\frac{\lambda}{V_0} \right) \left(\frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \right) \right]$$

pois $(x+1)^n \approx 1 + nx$ para $x \ll 1$. Rearranjando os termos dessa equação, obtém-se

$$\begin{aligned} E_{\tilde{k}}(\pm) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 \right) + \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \pm V_0 \pm \frac{2\lambda}{V_0} \left(\frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 \right) \pm V_0 + \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{V_0} \right) \end{aligned}$$

ou

$$E_{\tilde{k}}(\pm) = E(\pm) + \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{V_0} \right) \quad (13.130)$$

onde $E(\pm)$ são as energias sobre a fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin, dadas na eq. (13.125).

13.7 - Metais, Isolantes e Semicondutores.

Na seção anterior construiu-se um modelo de espectro de energia de um elétron em cristais em termos de bandas de energias permitidas e bandas de "gap", ou lacunas de energia. Quando se considera vários elétrons nesses estados, a natureza da substância resultante, quer seja, metal, isolante ou semicondutor, depende dos detalhes da estrutura de banda e, de como os elétrons ocupam os estados permitidos.

Naquela seção concluiu-se que cada banda de energia de um cristal unidimensional, incluindo-se as duas orientações de spin do elétron, pode conter até $2N$ estados independentes, onde N é o número de células primitivas, ou de valores permitidos de vetor de onda k , ou ainda orbitais.

Para se compreender como os elétrons no cristal preenchem as bandas de energia, seja por exemplo um cristal formado por íons de sódio, cuja distribuição de energia é $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Nesse caso, existe um único elétron $3s$ para cada um dos N íons de sódio. Diz que a banda $3s$ contém N estados k (ou orbitais) distintos. Como cada estado pode ocupar até dois elétrons, um com spin para cima e o outro com spin para baixo,

então somente uma metade da banda deve ser ocupada. Evidentemente, esta ocupação deve ocorrer a partir dos estados de mais baixa energia, como mostra a Fig. 13.34(a).

Se, por outro lado, houvesse dois elétrons ativos por íon, tal como no Magnésio ($Z=12$), a banda $3p$ seria completamente ocupada, como mostra a Fig. 13.34(b).

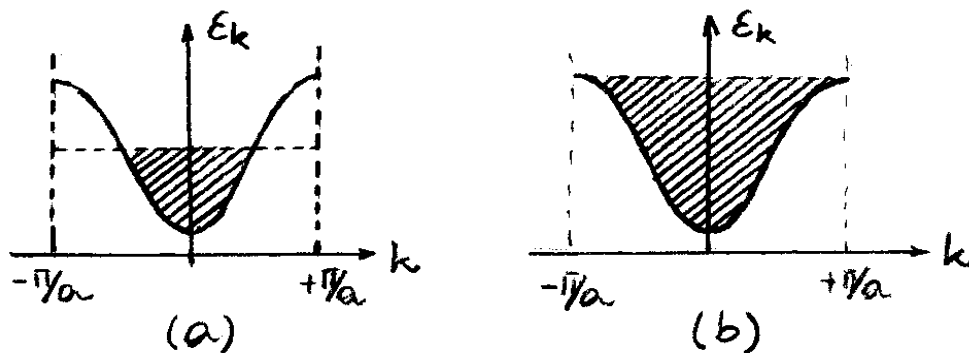


Fig. 13.34- Preenchimento de bandas de energia por elétrons. (a) Cristal com um elétron por íon (material condutor) e, (b) cristal com dois elétrons por íon (material isolante).

Na seção 13.5 concluiu-se que, na presença de um campo elétrico E , a esfera de Fermi é deslocada por uma quantidade discreta no espaço de momentos. Nessas condições, o deslocamento discreto δp no momento resulta num deslocamento δk do estado de cada par de elétrons, alterando as ocupações de estados $k < 0$ e $k > 0$, como mostra a Fig. 13.35.

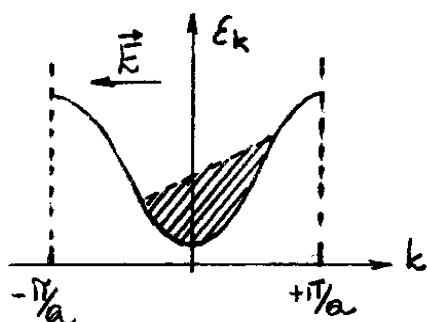


Fig.13.35 - Efeito da aplicação de um campo elétrico sobre as ocupações de uma banda de energia.

Nesse caso, nota-se uma quantidade maior de elétrons com vetores k positivo do que com vetores k negativos, resultando num deslocamento geral de elétrons na direção k positivo. Esse é o comportamento que ocorre com materiais condutores, ou metais.

Por outro lado, quando a banda é totalmente preenchida como na Fig. 13.34(b), não se pode alterar a distribuição eletrônica na banda de energia quando se aplica um campo elétrico. Esse comportamento é atribuído a materiais isolantes.

Baseando-se nessa argumentação, espera-se que o magnésio, elemento que tem dois elétrons na última camada, seja um isolante. Entretanto, certos casos particulares de átomos com dois elétrons na última camada, tem comportamento de materiais com relativa condutividade.

Isso é decorrente de uma sobreposição das bandas de energia, em certas regiões do espaço k , como mostra a Fig. 13.36. Nesses casos, o material pertence a uma classe específica denominada de semimetal.

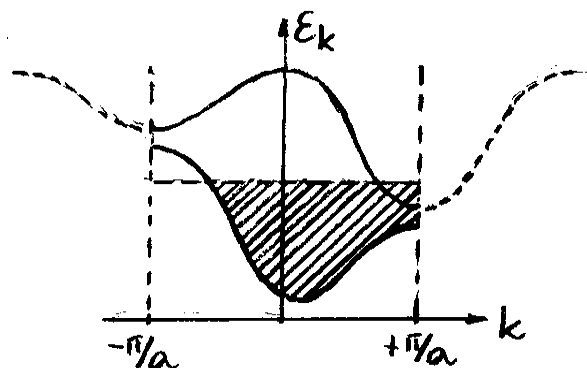


Fig. 13.36 - Sobreposição de bandas de energia observada em materiais que tem dois elétrons por íon, classificados como semimetais.

Nessas condições, alguns elétrons devem ocupar estados da banda superior, permitindo uma determinada condutividade elétrica. Sobreposição de bandas de energia ocorrem no magnésio e várias outras substâncias que são qualificadas também como metais.

Por outro lado, o diamante tem um número suficiente de elétrons para ocupar toda uma banda sem, entretanto, ocorrência de sobreposição. Assim, o diamante deve ser qualificado como um genuíno isolante.

Todas as considerações acima são feitas para a temperatura do zero absoluto. No entanto, se a banda de "gap", ou lacuna de energia, for estrita o suficiente, excitações térmicas de uma banda totalmente ocupada pode ser suficiente para gerar portadores de corrente.

Materiais que possuem uma condutividade termicamente ativada são denominados de semicondutores. É interessante lembrar que, a temperatura ambiente ($T=300\text{K}$), $k_B T \approx 0,025\text{eV}$. Exemplos de semicondutores são o germânio e o silício.

A Tab. 13.2 mostra a largura da banda de "gap" para alguns materiais onde, exceto o diamante, todos são considerados semicondutores.

MATERIAL	C (DIAMANTE)	CdS	Si	Ge	Te	InSb
BANDA DE GAP (eV)	5,5	2,4	1,1	0,7	0,3	0,2

Tab. 13.2 - Largura da banda de "gap" de alguns materiais, onde: CdS (Enxofre de Cádmio) e InSb (Antimônio de Índio).

13.8 - Teoria de Semicondutores.

A Física de semicondutores tem contribuído recentemente para importantes desenvolvimentos tecnológicos. A atual revolução computacional é um exemplo de que se baseia essa tecnologia. Propõe-se aqui fazer uma discussão básica sobre a ideia dos semicondutores.

Viu-se na seção anterior que semicondutores são caracterizados por pequenas bandas de gap tal que portadores de carga podem ser termicamente ativados de uma banda totalmente ocupada. Essas bandas ocupadas contêm elétrons de camadas atômicas mais externas e portanto são denominadas de bandas de valência. A banda desocupada, imediatamente acima da banda de valência, para a qual os portadores de carga podem ser excitados é denominada de banda de condução.

Denomina-se um semicondutor intrínseco, quando todos os elétrons da banda de condução foram termicamente excitados da banda de valência totalmente ocupada. Essa situação ocorre somente com cristais puros. Entretanto, semicondutores podem conter impurezas, tais como átomos de outros elementos,

que podem ter níveis de energia localizados dentro da banda de gap do semicondutor. Nesses casos, a energia térmica de ativação dos elétrons nesses estados podem ser consideravelmente menor do que dos elétrons da banda de valência do semicondutor. Tal semicondutor dopado é denominado de um semicondutor extrínseco. Apesar da maioria das aplicações técnicas ocorrerem com semicondutores tipo extrínseco, inicia-se o estudo com um semicondutor tipo intrínseco.

O número de portadores de carga nas bandas de energia é dado na forma usual da distribuição de Fermi, isto é

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} \quad (13.131)$$

onde E_F é a energia de Fermi. A Fig. 13.37 mostra a banda de valência quase ocupada e a banda de condução parcialmente ocupada de um semicondutor intrínseco.

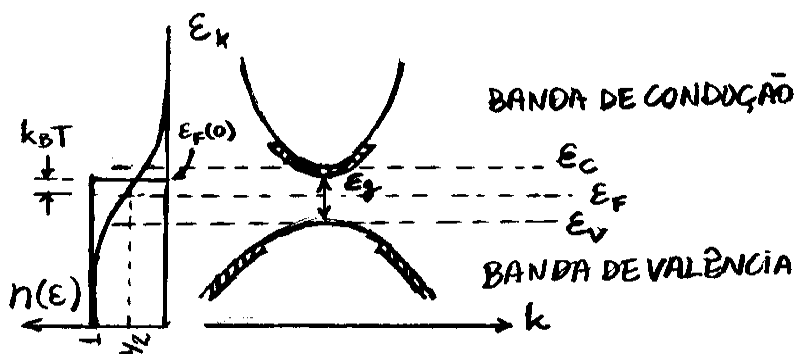


Fig. 13.37 - Bandas de valência e condução de um semicondutor intrínseco.

Note-se que o nível de Fermi E_F é mostrado dentro da banda de gap. Isso, em princípio, pode parecer uma surpresa pois, para um gás de partículas livres a $T=0K$, o nível de Fermi deve ser a energia do nível mais elevado com ocupação, e para $T > 0K$ este deve ser a energia para a qual n_k caia a metade de seu valor máximo. Entretanto, deve-se lembrar que a energia de Fermi E_F é mais fundamentalmente o multiplicador de Lagrange α no tratamento estatístico de um gás de partículas, o qual determina que a soma sobre todos os estados k seja igual ao número de partículas N . Na seguinte mostra-se que essa condição impõe que o nível de Fermi E_F seja mantido dentro da banda de gap, e portanto não é mais o nível mais alto com ocupação no estudo de cristais.

A energia E_c é definida na base da banda de condução, e E_v está no topo da banda de valência como mostra-se na Fig. 13.21. Assim, o número de partículas na banda de condução N_c , é

$$N_c = \sum_{\substack{k \\ (E_k > E_c)}} n_k \quad (13.132)$$

Se existem N elétrons na banda de valência em $T=0K$, o número desses elétrons N_v que serão excitados para a banda de condução por agitação térmica, é

$$N_v = N - N'_v = N - \sum_{\substack{k \\ (E_k < E_v)}} n_k = \sum_{\substack{k \\ (E_k < E_v)}} (1 - n_k) \quad (13.133)$$

onde $N_v = \sum_k (E_k < E_v) n_k$ é o número de partícula que per-
maneam na banda de valência e, a última
 igualdade vem do fato que todos os estados
 $\sum_k 1$ na banda de valência estão totalmente ocupa-
 dos antes da excitação, isto é, deve ser igual ao nú-
mero total N de elétrons em T=0K.

Para um semicondutor intrínseco, todos os
elétrons excitados para a banda de condução
devem vir da banda de valência, tal que

$$N_c = N_v \quad (13.134)$$

Como sugere a Fig. 13.37, para sistemas típi-
 cos reais, $E_k - E_F \gg k_B T$, ou

$$\beta(E_k - E_F) \gg 1$$

pois $\beta = 1/k_B T$. Para a banda de condução $E_k > E_c$ está associado
 a uma banda incompleta mais energética que o nível de
 Fermi E_F , tal que, $E_k - E_F > 0$, e portanto:

$$e^{\beta(E_k - E_F)} \gg 1$$

e a eq. (13.131) torna-se

$$n_k \approx e^{-\beta(E_k - E_F)}; \quad E_k > E_c \quad (13.135)$$

Da eq. (13.132), segue que

$$N_c = \sum_k e^{-\beta(E_k - E_F)} = \frac{e^{\beta(E_F - E_c)}}{e^{\beta(E_F - E_c)}} \sum_k e^{-\beta(E_k - E_F)}$$

$$= e^{\beta(E_F - E_c)} \sum_k e^{-\beta(E_F - E_c)} e^{-\beta(E_k - E_F)}$$

$$(E_k > E_c)$$

ou

$$N_c = e^{\beta(E_F - E_c)} \sum_k e^{-\beta(E_k - E_c)} \quad (13.136)$$

$$(E_k - E_c > 0)$$

Nessa equação, o termo $Z = \sum_{E>0} e^{-\beta E}$ define uma função de partição clássica, obtida da distribuição de Boltzmann no capítulo 12. Naquela ocasião mostrou-se na eq. (12.75), que

$$Z_c = \frac{2V}{(h^2/2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

tal que,

$$Z_{ec} = \sum_k e^{-\beta(E_k - E_c)} = 2V \left(\frac{2\pi m_c k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (13.137) \leftarrow$$

$$(E_k - E_c > 0)$$

onde trouxe-se a massa m do elétron livre pela massa efetiva m_c associada a base da banda de condução. Com essas considerações, a eq. (13.136) resulta, em

$$N_c = e^{\beta(E_F - E_c)} Z_{ec} \quad (13.138) \leftarrow$$

Um tratamento similar pode ser feito para a banda de valência notando-se que a eq. (13.133) pode ser reescrita, como

$$N_V = \sum_k (1 - n_k) = \sum_k \left[1 - \frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} \right] = \sum_k \frac{e^{\beta(E_k - E_F)}}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1}$$

$$= \sum_k \frac{1}{e^{-\beta(E_k - E_F)} [e^{\beta(E_k - E_F)} + 1]}$$

ou

$$N_V = \sum_k \frac{1}{e^{-\beta(E_k - E_F)} + 1} \quad (13.139)$$

Note-se nessa equação que, a população de elétrons N_V que saem da banda de valência é descrita por uma espécie de distribuição de Fermi, mas com um sinal (-) na exponencial em vez de um sinal (+) como na eq. (13.131). No entanto, esse sinal (-) é esperável pois a banda de valência, como mostrado na Fig. 13.37, é uma função energética invertida.

Para sistemas reais típicos, $E_F - E_k \gg k_B T$ e, então

$$\frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(E_F - E_k)} + 1} \simeq \frac{1}{e^{\beta(E_F - E_k)}} = e^{-\beta(E_F - E_k)}$$

Assim, a eq. (13.139), torna-se

$$\begin{aligned} N_V &= \sum_k \frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} \simeq \sum_k e^{-\beta(E_F - E_k)} \\ &= \sum_k e^{-\beta(E_F - E_k)} \times \frac{e^{-\beta E_V}}{e^{-\beta E_V}} = \sum_k e^{-\beta(E_F - E_V)} e^{-\beta(E_V - E_k)} \end{aligned}$$

ou

$$N_V = e^{-\beta(E_F - E_V)} \sum_k e^{-\beta(E_V - E_k)} \quad (13.140)$$

Definindo-se a função de partição

$$Z_{eV} = \sum_k e^{-\beta(E_V - E_k)} = 2V \left(\frac{2\pi m_V k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (13.141) \leftarrow$$

onde m_V é uma massa efetiva, aqui uma quantidade positiva por causa da inclinação da banda de valência, então

$$N_V = e^{-\beta(E_F - E_V)} Z_{eV} \quad (13.142) \leftarrow$$

Como $N_c = N_v$, da eq. (13.134), das eqs. (13.138) e (13.142), obtém-se

$$e^{\beta(E_F - E_c)} Z_{ec} = e^{-\beta(E_F - E_v)} Z_{ev} \quad \leftarrow$$

ou, tomando-se os logaritmos em ambas as lados

$$\begin{aligned} \beta(E_F - E_c) + \frac{3}{2} \ln m_c + \ln 2V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right) \\ = -\beta(E_F - E_v) + \frac{3}{2} \ln m_v + \ln 2V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right) \end{aligned}$$

ou ainda

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{2} k_B T \ln(m_v/m_c) \quad (13.143) \leftarrow$$

Note-se que se $T \rightarrow 0K$ ou se $m_v = m_c$, a energia de Fermi E_F é uma média entre as energias da banda de valência e da banda de condução.

Se $m_v \neq m_c$, então E_F é levemente deslocado do ponto médio entre E_c e E_v quando $T > 0K$. Por motivos de simplificação assume-se frequentemente que $m_v \approx m_c$ e que E_F está no ponto médio entre E_c e E_v , isto é

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) \quad (13.144) \leftarrow$$

Assim, da eq. (13.138), o número de portadores de carga na banda de condução, n_c

$$N_c = e^{\beta[\frac{1}{2}(E_c + E_v) - E_c]} Z_{ec} = e^{\beta(\frac{1}{2}E_v - \frac{1}{2}E_c)} Z_{ec} = e^{-\frac{1}{2}\beta(E_c - E_v)} Z_{ec}$$

ou

$$N_c = e^{-\beta E_g/2} Z_{ec} \quad (13.145) \leftarrow$$

onde

$$E_g = E_c - E_v$$

(13.146) ←

é a energia da banda de gap. Note-se da eq. (13.145), que se E_g é muito grande, o número de portadores de carga cai rapidamente a zero.

Sabe-se que, quando alguns elétrons são excitados termicamente para fora da banda de valência, eles podem contribuir para a condutividade elétrica do material. Um aspecto curioso sobre a condutividade elétrica é que, é mais conveniente analisar essa propriedade dos materiais referindo-se, não a elétrons, mas a "buracos" deixados por estes na banda de valência.

O conceito de condutividade de buracos é de importância fundamental para a compreensão dos dispositivos semicondutores.

Para introduzir o conceito de buracos apela-se novamente para a banda de energia totalmente ocupada. Na presença de um campo elétrico, a densidade de portadores de corrente, é

$$\vec{J} = \sum_k \vec{J}_k = \sum_k -\frac{1}{A} \frac{e}{8t_k} \hat{n} = -\sum_k \frac{e}{k A 8t_k} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t_k} = -\frac{e}{V} \sum_k \vec{v}_k \quad (13.147)$$

onde e é um número positivo que representa a magnitude da carga de um elétron e \vec{v}_k é a velocidade de um elétron no estado k .

Se $E_k = \hbar \omega_k$ é a energia do elétron no estado k , então sua velocidade v_{kx} é a velocidade de grupo na direção do eixo x , isto é

$$v_{kx} = \text{vel. de grupo} = \frac{d\omega_k}{dk_x} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk_x} \quad (13.148)$$

Com equalpês similares para componentes y e z . Quando $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, como para uma partícula livre, $v_{kx} = \hbar k_x / m$ ou $m v_{kx} = \hbar k_x = p_{kx}$, é a relação familiar entre velocidade e momento. Entretanto, quando E_k tem uma dependência mais complicada com k , como pode ocorrer com bandas de energia, equações não usuais podem ser encontradas para v_{kx} .

Para uma banda de energia totalmente ocupada deve-se concluir, que

$$\sum_{\substack{k \\ \text{(OCUPADA)}}} \vec{v}_k = 0 \quad (13.149)$$

Para uma função de banda de energia E_k com uma forma simétrica como função de k , isso não é surpresa pois, para todo \vec{v}_k positivo existe um \vec{v}_k negativo. No entanto, pode-se mostrar que, mesmo que a função E_k seja assimétrica com k , a eq. (13.149) permanece válida.

Se um elétron de estado k' está ausente na banda de valência, da eq. (13.147), a densidade de corrente na banda de valência \vec{J}_v , será

$$\vec{J}_V = -\frac{e}{V} \left[\overbrace{\sum_k \vec{v}_k}^{\text{BANDA DE VALENCIA}} - \vec{v}_{k'} \right] = +\frac{e}{V} \vec{v}_{k'} \quad (13.150)$$

(OCUPADA)

Assim, a banda de valência conduz eletricidade como se existisse uma carga positiva movendo-se com a velocidade $\vec{v}_{k'}$ do elétron ausente, ou buraco.

Uma banda cheia de elétrons e^- , em essência, eletricamente neutra. Removendo-se um elétron da banda cheia e o equivalente de uma carga positiva aparece.

O número de portadores de carga em um semicondutor intrínseco inclui tanto buracos na banda de valência quanto elétrons na banda de condução que, neste caso, são iguais.

Semicondutores extrínsecos, ou dopados, são mais utilizados do que semicondutores intrínsecos. Um átomo de silício tem quatro elétrons de valência fora da casca fechada, onde caberiam até oito elétrons. Em tais sólidos, como no diamante, os átomos tem quatro ligações covalentes e tem uma estrutura como esquemática na Fig. 13.38.

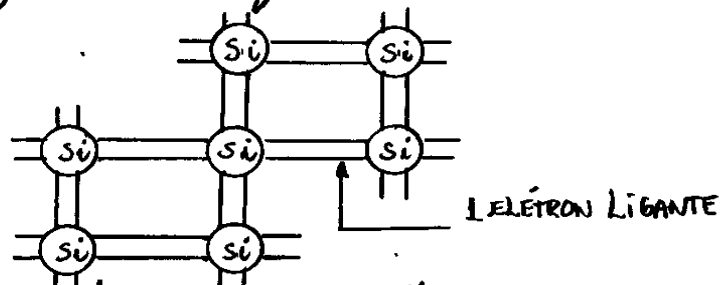


Fig. 13.38 - Representação esquemática de um cristal de silício indicando suas 04 ligações covalentes por átomo.

O silício é um semicondutor com uma banda de gap

$$E_g = 1,1 \text{ eV}$$

Quando uma pequena parcela de átomos de silício são substituídos por impurezas de fósforo P ou arsênio As, com os elétrons de valência, estes podem formar quatro ligações covalentes com o silício e promover a sobra de 01 elétron. Este elétron é fracamente mantido no átomo impuro como mostrado na Fig. 13.39.

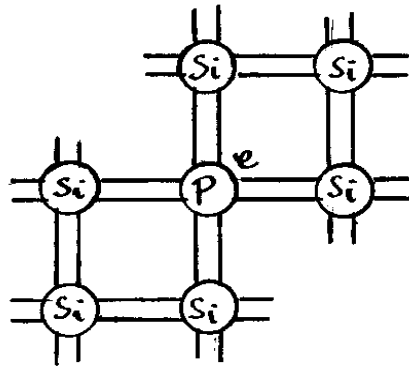


Fig. 13.39 - Impurezas de átomos de fósforo P em um cristal de silício. Um elétron extra é fracamente ligado ao íon fósforo.

A energia de ligação do elétron extra no íon de fósforo é somente da ordem de 0,05 eV. Essa situação introduz um novo estado de energia na estrutura de banda. Esse aspecto pode ser observado num gráfico representando as energias de banda E em função da posição x no cristal como mostra a Fig. 13.40.

Os estados das impurezas são localizados, isto é, correspondem ao movimento do elétron numa região restrita do espaço. Esses novos estados são similares aos estados do átomo de hidrogênio por causa das órbitas do único elétron no íon da impureza.

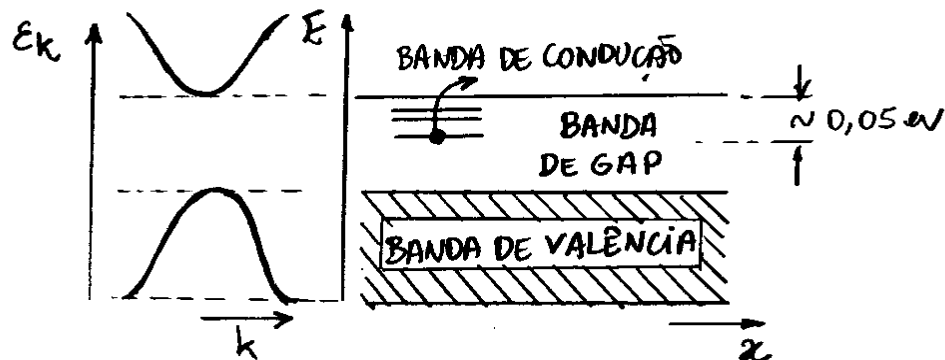


Fig. 13.40 - Comportamento da energia das bandas em função da posição x em um semicondutor com uma impureza doadora na banda de gap.

Como o elétron extra é fracamente ligado à impureza, ele é facilmente excitado para a banda de condução e contribui para o número de portadores de carga. Por causa dessa habilidade de contribuição para a condutividade, essa impureza é denominada de doador. Como se pode ver da eq. (13.145), $N_c = e^{-BE_g/2kT} Z_{ec}$, a condutividade de um semicondutor intrínseco cai exponencialmente com a energia E_g da banda de gap. A energia de ligação do doador é tão menor que a energia E_g da banda de gap que a condutividade do doador domina a condutividade intrínseca de um semicondutor dopado.

Existem ainda outros tipos de semicondutores dopados. Por exemplo, impurezas de Alumínio, ou gálio, tem três elétrons de valência tal que, na estrutura do silício, uma das quatro ligações covalentes não é efetuada como mostra a Fig. 13.41(a). Com a finalidade de completar as 4 ligações covalentes, a impureza recebe um elétron da banda de valência do silício formando ions de Al^- , ou Ga^- . A banda de valência do cristal deve agora conter um buraco e a nova estrutura de banda deve ter a forma mostrada na Fig. 13.41(b).

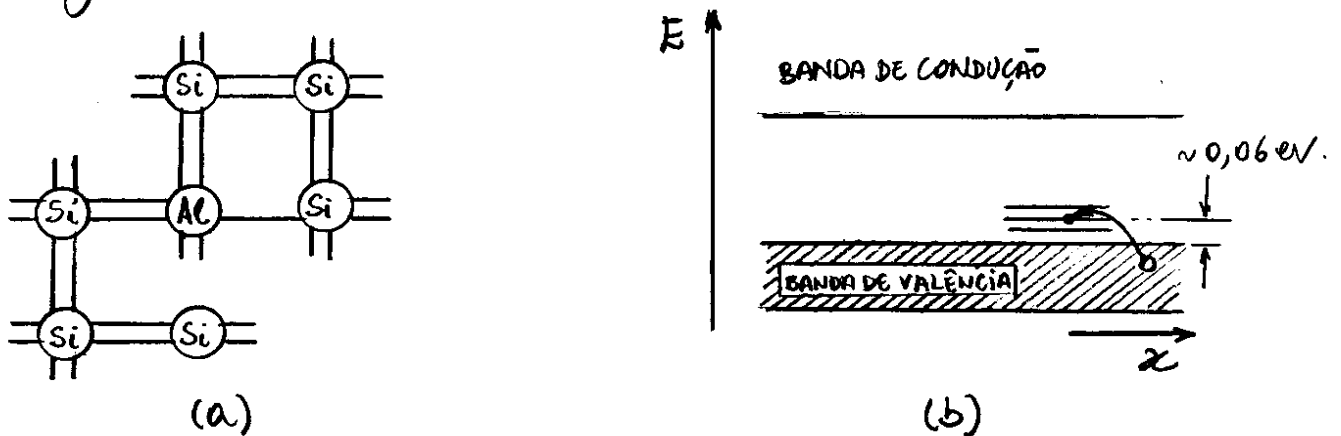


Fig. 13.41 - (a) Cristal de silício com uma impureza de Alumínio e, (b) Energias em função da posição x no cristal com níveis aceitadores na banda de gap.

Os níveis de energia associados à impureza de Alumínio é da ordem de 0,06 eV e está na banda de gap acima da banda de valência.

Por causa da habilidade de receber um elétron da banda de valência do cristal, impurezas como Alumínio, ou Gálio, são denominadas de aceitadores. Novamente, correntes devido a buracos na banda de valência devido ao semicondutor dopado deve dominar a correspondente corrente do semicondutor intrínseco.

Semicondutores dopados com doadores são denominados tipo-n por causa dos portadores de carga serem elétrons negativos na banda de condução. Por outro lado, aqueles dopados com aceitadores são denominados tipo-p por causa dos portadores de carga serem buracos positivos na banda de valência. Transistores e outros dispositivos semicondutores dependem fundamentalmente da existência desses dois tipos de semicondutores.

Com objetivo de compreender as dispositivos semicondutores, é importante saber como a presença de impurezas modifica o nível de Fermi. Em um semicondutor tipo-n a distribuição $n(E)$ de elétrons e^- aumentada na banda de condução como mostra a Fig. 13.42(a).

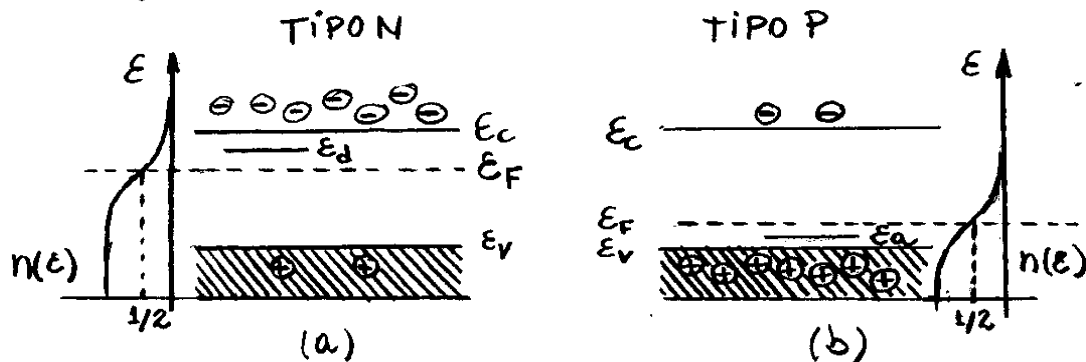


Fig. 13.42 - Propriedades de semicondutores, (a) tipo n e, (b) tipo p.

Nesse caso, o nível de Fermi E_F é deslocado em direção ao nível de condução E_C . Por outro lado, em um semicondutor tipo-p há um aumento do número de buracos na banda de valência e consequentemente uma diminuição da distribuição $n(E)$ de elétrons na banda de condução como mostra a Fig. 13.42(b). Nesse caso, o nível de Fermi E_F é deslocado em direção ao nível de valência E_V . Nas Figs. 13.42(a) e (b), mostram-se os níveis de energia do doador E_d e aceitador E_a , respectivamente.

Exemplo - 13.1.

Obtenha uma expressão para a densidade N_C/V de elétrons na banda de condução de um semicondutor intrínseco à temperatura ambiente ($T=300\text{K}$). Calcule essa densidade para um semicondutor de energia de gap $E_g=1\text{eV}$.

Para $T=300\text{K}$, $k_B T = 1/40\text{eV}$. Assim a eq. (13.145), $N_C = e^{-\beta E_g/2} Z_{ec}$, e eq. (13.78), $Z_{ec} = 2V(2\pi m_c k_B T / h^2)^{3/2}$, fornecem

$$\frac{N_C}{V} = 2e^{-40E_g/2} \left[\frac{2\pi(9,1 \times 10^{-31}\text{kg})(1,38 \times 10^{-23}\text{J/K})(300\text{K})}{(6,6 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2} \right]^{3/2}$$

ou

$$N_C/V = e^{-20E_g} (3 \times 10^{25}\text{elétrons/m}^3) ; (E_g \text{ em eV}).$$

Para $E_g=1\text{eV}$, obtém-se $N_C/V = 6 \times 10^{16}\text{elétrons/m}^3$.

13.9 - Dispositivos Semicondutores

13.9.1 - Introdução.

Nos últimos tempos nada tem tido maior impacto tecnológico para a sociedade do que o advento dos transistores e dos dispositivos semicondutores a eles correlacionados.

Após a invenção do transistor em 1948 por J. Bardeen, W. H. Brattain, e W. Shockley, pequenos dispositivos semicondutores logo substituíram as antigas e inconvenientes válvulas eletrônicas. Um único "chip" de silício, usado em microeletrônica para diversas finalidades, pode conter até centenas de componentes eletrônicos na forma de um minúsculo circuito integrado.

Propõe-se aqui fazer uma breve discussão sobre alguns dispositivos semicondutores mais importantes, tais como, junção p-n, células solares, diodos emissores de luz, transistores, e outros.

13.9.2 - Junção p-n.

O princípio de funcionamento de dispositivos eletrônicos, como diodos retificadores e transistores, baseiam-se no comportamento de junções entre semicondutores tipo p e tipo n, denominadas de junções p-n.

As junções p-n tem a propriedade de um retificador eletrônico, isto é, faz com que o fluxo de corrente elétrica tome somente uma direção. Na prática, uma junção p-n é obtida de um mesmo cristal, dopando-se o material com impurezas doadoras de um lado e impurezas aceitadoras do outro.

Imediatamente antes de formar a junção dos materiais tipo p e tipo n, as esquemas de níveis de energia e distribuições de elétrons são como a que é mostrada na Fig. 13.42. Particularmente, o material tipo n tem uma concentração maior de elétrons na banda de condução do que de buracos na banda de valência e, o contrário verifica-se para o material tipo p.

Quando semicondutores tipo p e tipo n são postos em contato, as concentrações diferentes de elétrons e buracos, promove uma difusão de elétrons para o lado p e de buracos para o lado n, até que o equilíbrio seja estabelecido. Essas difusões dá origem a uma dupla camada de cargas nas proximidades da junção, formadas por íons de átomos doadores e aceitadores, similarmente ao que ocorre em um capacitor de placas paralelas, como mostra a Fig. 13.43 (a).

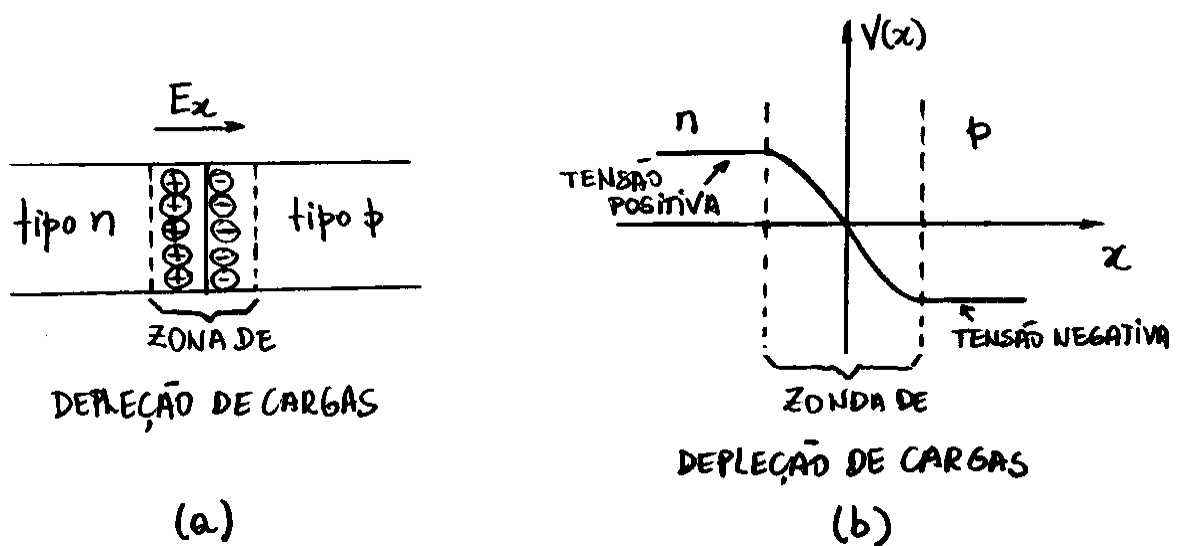


Fig. 13.43- (a) Zona de depleção de cargas numa junção p-n, formada nas superfícies de contato da junção, e (b) Potencial elétrico $V(x)$ dentro e fora da zona de depleção de largura entre 10 e 10^3 nm.

Os sítios carregados dá origem a um campo elétrico E_x que, no equilíbrio, cessa o fluxo de elétrons e buracos. O resultado é a formação de uma região de depleção de carga negativa no material tipo p, e uma região de depleção de carga positiva no material tipo n, como mostrado no gráfico do potencial de contato $V(x)$ em função de x , na Fig. 13.43(b).

Ao longo do eixo x , o campo elétrico E_x relaciona-se ao potencial de contato $V(x)$, por

$$E_x = - \frac{dV(x)}{dx}$$

Como o campo elétrico E_x está confinado somente na zona de depleção, $V(x)$ é constante em todo o material, exceto nessa região, como se pode verificar na Fig. 13.43(b).

Na região da junção existem poucos elétrons e buracos possuindo ai, portanto, uma alta resistência. Tipicamente, essas regiões tem uma largura entre 10 e 10^3 nm, dependendo do material e da quantidade de dopagem de cada material.

A energia E_k de um elétron de carga e deve ser alterada, para

$$E'_k = E_k - eV(x)$$

quando submetido ao potencial $V(x)$. Assim, numa junção p-n, as bandas e os "gaps" de energia entre os materiais tipo p e tipo n, tem um deslocamento relativo dado por, $eV_0 = e[V(+\infty) - V(-\infty)]$, como mostra a Fig. 13.44.

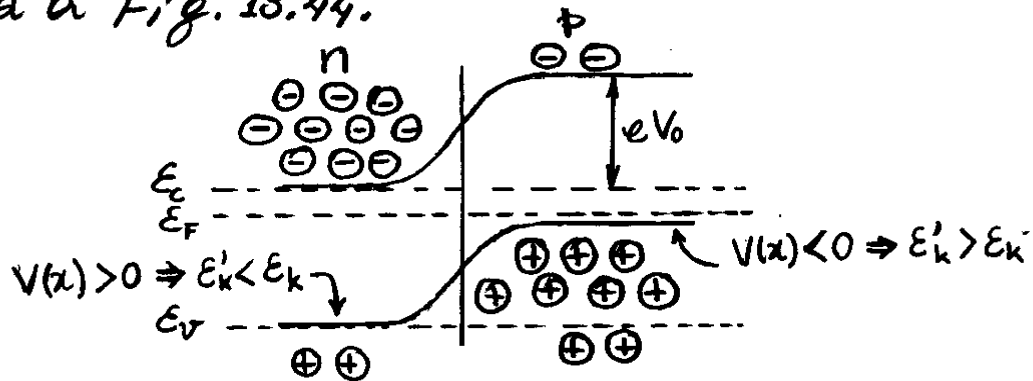


Fig. 13.44 - Efeito do potencial de contato sobre as bandas e "gaps" de energia de uma junção p-n.

Elétrons que se movem da região n para a região p numa junção p-n, devem encontrar uma barreira de potencial que dificilmente consegue superar. O mesmo se deve concluir para o movimento de buracos da região p para a região n.

Deve-se notar da Fig. 13.44, que a condição de equilíbrio entre os dois materiais é a igualdade da energia de Fermi E_F em ambos os lados da junção p-n.

13.9.3 - Diodos

Considere-se agora o comportamento de uma junção p-n como um diodo retificador. Se uma tensão V_b externa, denominada de tensão de "bias", é aplicada no dispositivo como no circuito da Fig. 13.45(a), ocorre um aumento do campo elétrico interno e, conseqüentemente, da barreira de potencial, como mostrado na mesma figura.

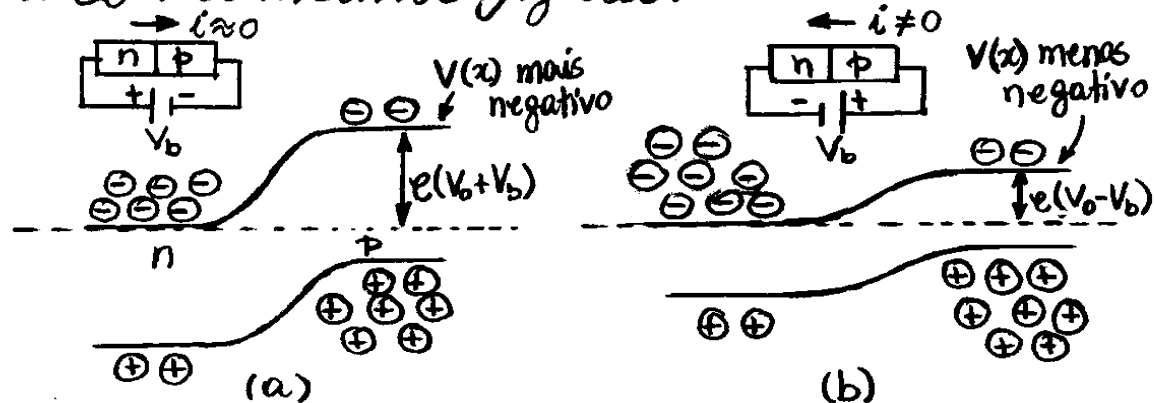


Fig. 13.45 - (a) Junção p-n com polarização inversa e, (b) Junção p-n com polarização direta.

Neste caso, o movimento de elétrons da região n para a região p, ou de buracos da região p para a região n, torna-se ainda mais difícil e diz-se que o sistema tem uma polarização inversa. Por outro lado, se o potencial V_b externo é invertido, como na Fig. 13.45(b), o movimento de cargas é facilitado e diz-se que o sistema tem uma polarização direta.

De acordo com a eq. (13.131), o número $n_k = 1/e^{\beta(E_k - E_F) + 1}$ de elétrons de energia E_k na banda de condução, que pode passar da região n para a região p, é $n_k \approx e^{-\beta(E_k - E_F)}$ para $E_k - E_F \gg k_B T$. Se N_c é o número de elétrons disponíveis na região n e $E_k - E_F \approx e(V_0 - V_b)$, com $V_b > 0$ para polarização direta ou $V_b < 0$ para polarização inversa, então o número de elétrons n_b que atravessa a junção, é

$$n_b = N_c e^{-e\beta(V_0 - V_b)} = (N_c e^{-e\beta V_0}) e^{e\beta V_b}$$

A corrente i_b associada a esses elétrons, obtida multiplicando-se ambos os lados dessa equação por $e/\Delta t$, será

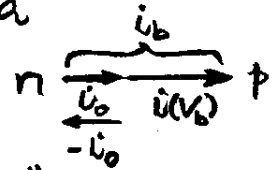
$$i_b = i_0 e^{e\beta V_b} \quad (13.151)$$

onde

$$i_0 = \left(\frac{N_c e}{\Delta t} \right) e^{-e\beta V_0} \quad (13.152)$$

é a corrente associada aos elétrons que passam do lado n para o lado p na ausência de uma tensão externa de "bias" ($V_b = 0$).

Somente uma pequena fração dos elétrons disponíveis tem energia suficiente para vencer a barreira de potencial imposta pela tensão de contato V_0 .



Assim, na ausência de uma tensão de "bias" ($V_b = 0$), deve existir ainda uma corrente $-i_0$, associada aos elétrons que passam da região p para a região n, para que o equilíbrio seja estabelecido. Assim, a corrente total $i(V_b)$ de elétrons que fluem de n para p, é

$$i(V_b) = i_b - i_0 = i_0 (e^{eBV_b} - 1) \quad (13.153)$$

Usando-se os mesmos argumentos acima, conclui-se que o número de buracos que fluem da região p para a região n é idêntico a eq. (13.153).

O comportamento da corrente $i(V_b)$ com V_b é mostrado na Fig. 13.46.

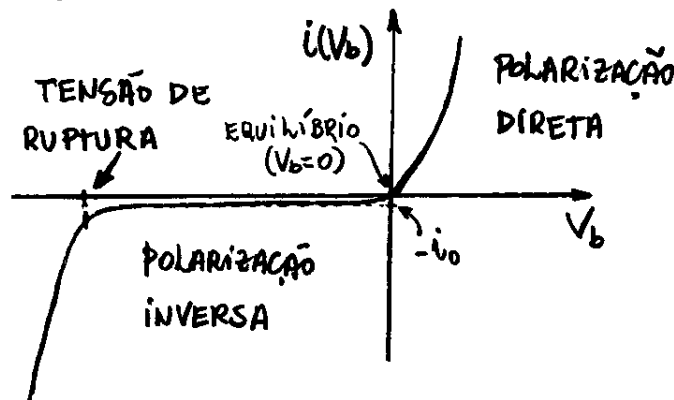


Fig. 13.46 - Comportamento característico de um diodo típico.

Para $V_b > 0$, a corrente aumenta rapidamente com V_b . Para $V_b < 0$, a corrente deve saturar em $i(V_b) \rightarrow -i_0$ para $V_b \rightarrow -\infty$. Quando $V_b = 0$ a corrente deve ser nula como se deve esperar no equilíbrio.

Pode-se observar na Fig. 13.46 que a corrente aumenta bruscamente quando a tensão inversa ultrapassar um certo valor limite denominada de tensão de ruptura. O efeito de ruptura pode ocorrer por dois processos diferentes denominados de ruptura Zener e ruptura por avalanche.

Na ruptura Zener, as elétrons são retirados das ligações covalentes pelos intensos campos elétricos associados ao potencial inverso aplicado.

Na ruptura por avalanche, as poucos portadores de cargas (elétrons e buracos) existentes, devido ao intenso campo elétrico aplicado, adquirem energia suficiente para romper as ligações covalentes, gerando outros portadores que, por sua vez, também são acelerados pelo campo elétrico, repetindo o processo até que a concentração de portadores atinja níveis muito elevados.

Embora a ruptura de junção pareça desastrosa, o fato que ocorre para um valor bem definido de tensão inversa, serve de base para o funcio-

namamente do diodo zener, um diodo especial que tem a tensão de ruptura como uma tensão de referência.

Um tipo de diodo muito utilizado em circuitos eletrônicos para análise de fenômenos rápidos é o diodo túnel. Nesses diodos as regiões n e p da junção p-n são tao fortemente dopados que a parte inferior da banda de condução do semicondutor tipo n fica abaixo da parte superior da banda de valência do semicondutor tipo p, ocorrendo uma superposição de tais bandas, como mostrado na Fig. 13.47.

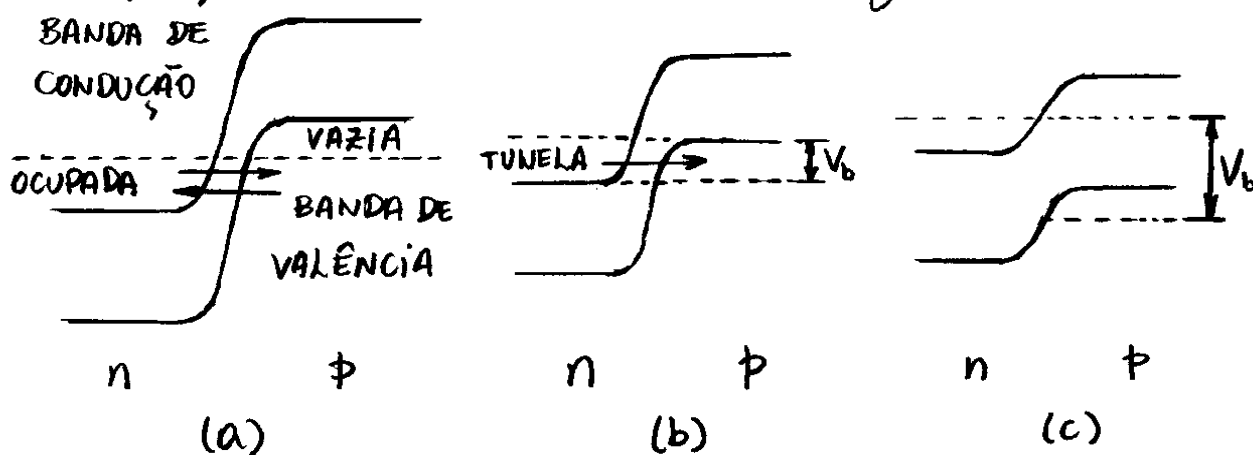


Fig. 13.47- Bandas de energia dos elétrons para um diodo túnel.

Como os estados vazios da região p tem coincidências de energias com os estados ocupados da região n, os elétrons podem atravessar a barreira de potencial por tunelamento. Em condições de equilíbrio e na ausência da tensão

de polarização, essas correntes de tunelamento são iguais nos dois sentidos.

Quando uma pequena tensão de polarização direta V_b é aplicada nessa junção p-n, as bandas de energia para os elétrons passa a ter a forma da Fig. 13.47(b) e, a corrente de tunelamento da região n para a região p passa a ser maior do que no sentido oposto. Nesse caso, a corrente normal da junção p-n polarizada diretamente é acrescida dessa corrente de tunelamento.

Quando a tensão de polarização direta V_b é aumentada, as bandas de energia passa a ter a forma da Fig. 13.47(c) e, a corrente de tunelamento deixa de ocorrer porque não existe mais coincidências de energias entre os estados vazios da região p e os estados ocupados da região n. Nesse caso, embora a corrente normal tenha aumentado, a corrente total diminuiu. Para tensões de polarizações ainda maiores, a corrente total volta a aumentar por causa do aumento da corrente normal com a tensão de polarização direta.

O comportamento da corrente total i com a tensão de polarização direta V_b , para um diodo túnel, de acordo com a discussão anterior, e para um diodo normal, é mostrado na Fig. 13.48.

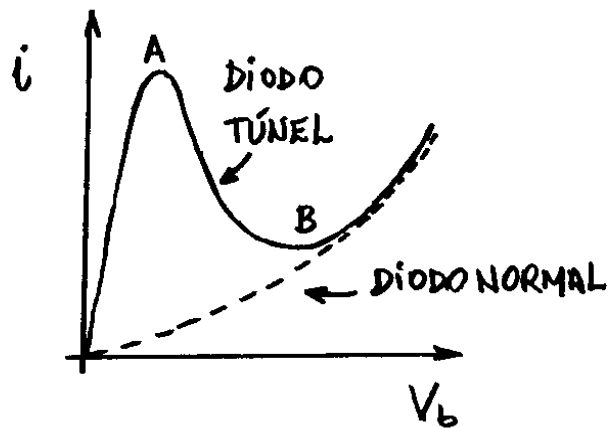


Fig. 13.48 - Curva característica da corrente total em função da tensão de polarização direta para um diodo túnel e um diodo normal.

Até o ponto A, um aumento da tensão de polarização resulta num aumento da corrente total. Entre os pontos A e B, a corrente total cai com o aumento da tensão de polarização, e o diodo comporta-se como se tivesse uma resistência negativa. Após o ponto B, o diodo túnel passa a se comportar como um diodo normal.

Quando um diodo túnel opera próximo do ponto de máximo da curva $i \times V_b$, uma pequena variação na tensão de polarização resulta numa grande variação da corrente total. Essa é a propriedade que faz do diodo túnel um dispositivo eletrônico apropriado para análise de fenômenos físicos rápidos.

Um outro dispositivo importante que também tem o princípio de funcionamento baseado numa junção p-n, é o detector de fótons, utilizado, por exemplo, como células solares, mostrado na Fig. 13.49.

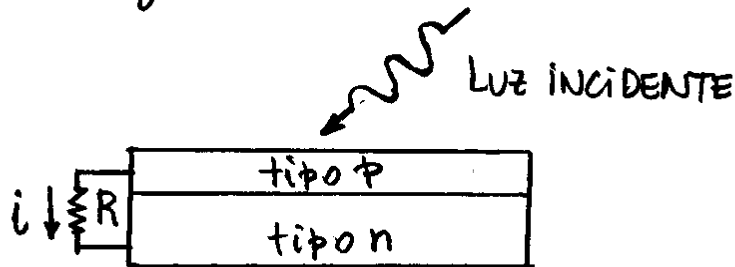


Fig. 13.49 - Representação esquemática de uma célula solar.

Quando um fóton, de energia maior que a banda proibida (1,1 eV para o caso do silício), atinge a região tipo p de uma junção p-n, elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, aumentando ainda mais o número de buracos nessa região. Alguns desses elétrons criados recombinam-se com buracos, mas outros migram para a junção, de onde são transferidos para a região tipo-n pela tensão de contato V_0 .

Esse processo gera um excesso de cargas negativas na região tipo n e um excesso de cargas positivas na região tipo p. Como consequência, fica estabelecida uma diferença de potencial da ordem de 0,6 V entre as regiões p e n que, por sua vez, gera uma

Corrente elétrica i sobre um resistor R conectado entre as duas regiões. Quanto maior a intensidade da luz incidente, maior será a corrente elétrica resultante.

O diodo fotoemissor (LED), tem um mecanismo inverso do que ocorre com detectores de fótons. Nesses dispositivos, uma corrente elevada faz com que muitos elétrons recombina-se com buracos, resultando na emissão de fótons. Parte dos fótons gerados são utilizados para criar novos paros elétrons-buracos.

O laser semicondutor tem o mesmo princípio de funcionamento do LED. A diferença é que esse dispositivo opera com altas correntes, o que produz uma inversão de população dos níveis de energia dos elétrons, suficiente para que a emissão estimulada (característica de lasers) domine o processo de emissão de luz. Uma geometria apropriada do cristal, faz com que a luz laser emitida seja coerente.

13.9.4 - Transistores

Um transistor simples de junção é constituído por três regiões distintas denominadas de emissor, base e coletor, como mostra a Fig. 13.50.

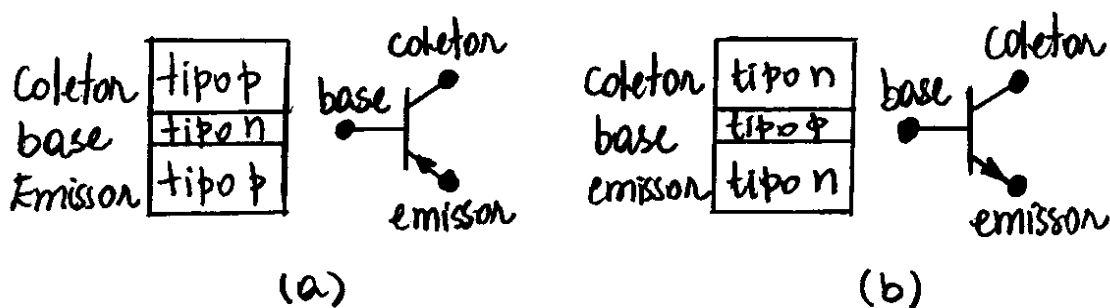


Fig. 13.50 - (a) Transistor pnp, onde o emissor emite buracos, que atravessam a base e chegam ao coletor; (b) Transistores npn, onde o emissor emite elétrons, que atravessam a base e chegam ao coletor.

A base do transistor é uma região estreita de um tipo de semicondutor que divide duas regiões de tipos opostas. O emissor é mais fortemente dopado do que a base e o coletor.

No transistor pnp, mostrado na Fig. 13.50(a), emissor e coletor são semicondutores tipo p e a base é um semicondutor tipo n. Por outro lado, no transistor npn, mostrado na Fig. 13.50(b), emissor e coletor são semicondutores tipo n e a base é um semicondutor tipo p.

As setas mostradas nos diagramas simbólicos em ambas as figuras, indicam o sentido convencional da corrente que é o mesmo dos buracos.

Num transistor, emissor, base e coletor comportam-se de forma semelhante ao catodo, grade e placa das antigas válvulas triodo, exceto pelo fato de que os portadores de carga também podem ser buracos.

Propõe-se discutir aqui somente o transistor pnp, uma vez que, o caso do transistor npn é totalmente similar.

Em condições normais, num transistor pnp, a junção emissor-base está polarizada diretamente e, através do emissor, a junção base-coletor está polarizada inversamente, como mostra do na Fig. 13.51.

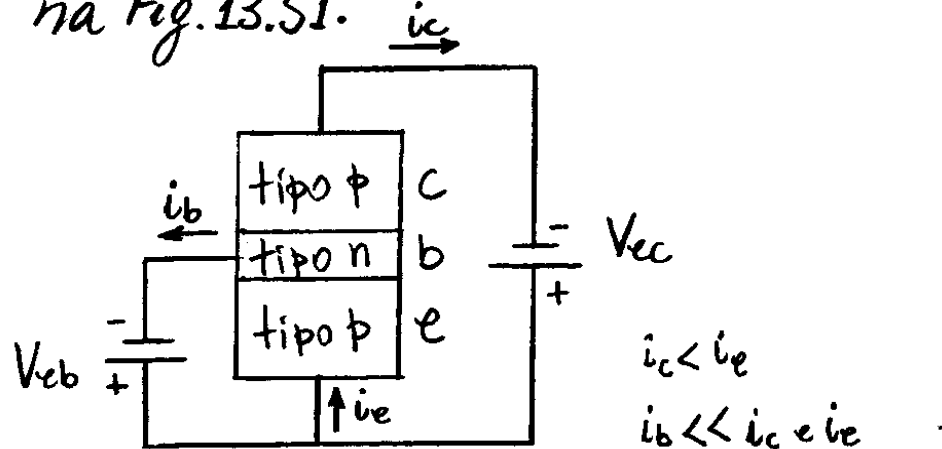


Fig - 13.51 - Polarização de um transistor pnp.

O emissor tipo p emite buracos que atravessam a junção emissor-base e penetram na base. Como a base é estreita, a maior parte desses buracos atravessam-na e chegam ao coletor. A estes buracos associa-se uma corrente i_c do emissor para o coletor.

Nesse processo, alguns buracos recombinaem-se na base, e tendem a impedir a passagem da corrente. Para se evitar isso, os buracos que não chegam ao coletor são recolhidos da base na forma de uma corrente de base i_b . A corrente i_c é ligeiramente menor que i_e , e i_b é muito menor que i_c e i_e . A corrente i_c é frequentemente expressa, por

$$i_c = \beta i_b \quad (13.154)$$

onde β é denominado de ganho de corrente do transistor. Tipicamente, o valor de β pode variar desde 10 até um valor da ordem de 1000.

A Fig. 13.52, mostra um transistor pnp funcionando como um amplificador, frequentemente utilizados em sistemas de comunicação. Uma pequena tensão alternada V_{in} é aplicada em série com a tensão de polarização V_{eb} .

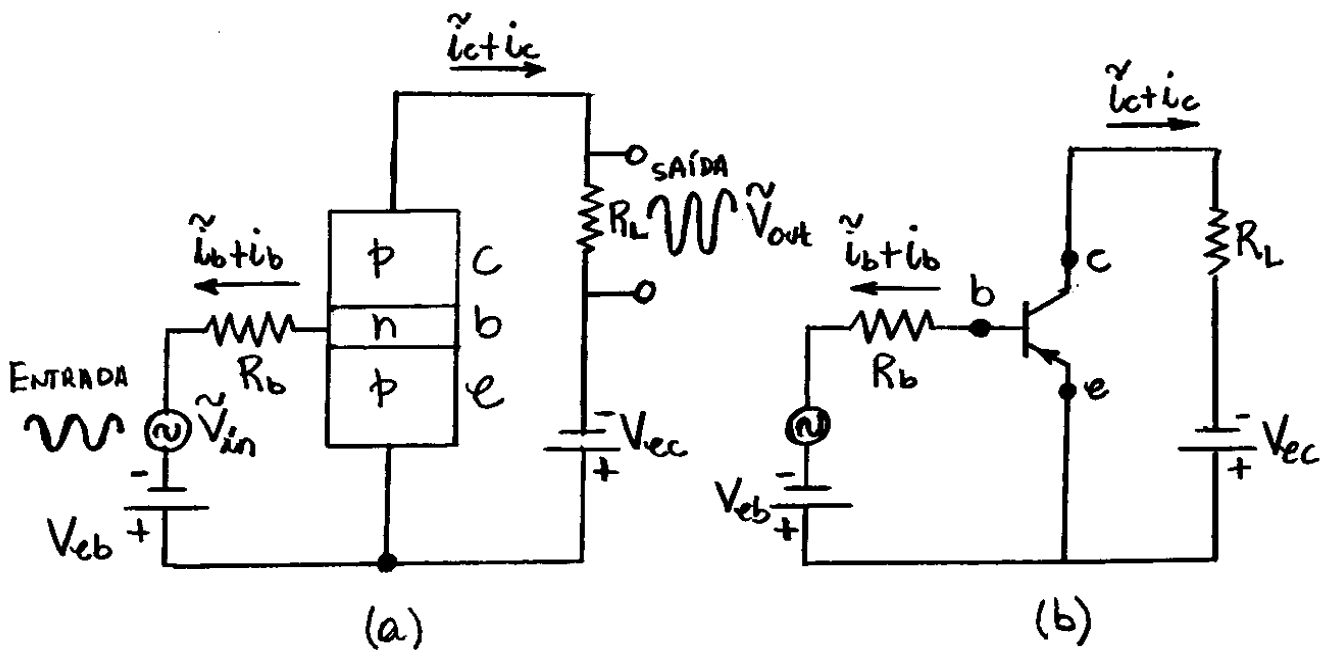


Fig. 13.52 - (a) Uso do transistor pnp como amplificador e, (b) mesmo circuito usando o símbolo esquemático para representar o transistor.

Nesse caso, a corrente de base é a soma de uma corrente contínua i_b , devido a tensão de polarização V_{eb} , e uma corrente alternada i_b , devido a tensão de sinal V_{in} . O valor da tensão de polarização V_{eb} deve ser suficiente para que a junção emissor-base tenha sempre uma polarização direta.

Na saída, a corrente de coletor é a soma de uma corrente contínua $i_c = \beta i_b$ e uma corrente alternada $i_c = \beta i_b$. Assim, tem-se um amplificador de corrente em que a corrente de saída $i_c + i_c$ é β vezes maior que a corrente de entrada $i_b + i_b$.

Nesse tipo de amplificador, as correntes contínuas i_c e i_b , embora essenciais para o funcionamento do transistor, são consideradas simplesmente como correntes de passagens.

De acordo com a lei de Ohm, a relação entre a tensão do sinal de entrada \tilde{V}_{in} e a corrente de base \tilde{i}_b , é

$$\tilde{i}_b = \frac{\tilde{V}_{in}}{R_b + r_b} \quad (13.155)$$

onde r_b é a resistência interna do transistor entre a base e o emissor. A corrente de coletor \tilde{i}_c produz uma tensão de saída \tilde{V}_{out} entre os terminais da resistência de carga R_L , dada por

$$\tilde{V}_{out} = \tilde{i}_c R_L \quad (13.156)$$

Da eq. (13.155), tem-se

$$\tilde{i}_c = \beta \tilde{i}_b = \beta \frac{\tilde{V}_{in}}{R_b + r_b}$$

e, a eq. (13.156), torna-se

$$\tilde{V}_{out} = \beta \frac{R_L}{R_b + r_b} \tilde{V}_{in} \quad (13.157)$$

A razão entre a tensão de saída \tilde{V}_{out} e a tensão de entrada \tilde{V}_{in} , define o ganho de tensão η do

amplificador que, de acordo com a eq. (13.157), é

$$\eta = \frac{\tilde{V}_{out}}{\tilde{V}_{in}} = \beta \frac{R_L}{R_b + r_b} \quad (13.158)$$

Por exemplo, tipicamente tem-se $\beta=100$ e $R_L/(R_b+r_b)=0,5$, o que resulta em $\eta=50$.

Cálculos mais rigorosos mostram que \tilde{V}_{out} e \tilde{V}_{in} estão dejarados de 180° , isto é, quando \tilde{V}_{in} atinge o valor máximo positivo, \tilde{V}_{out} atinge o valor máximo negativo. Geralmente essa diferença de fase não é importante pois todas as tensões de entrada de frequências fixas são afetadas da mesma forma.

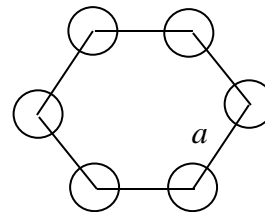
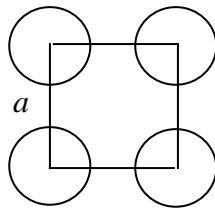
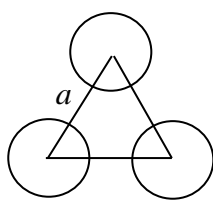
Amplificadores típicos, como as utilizadas em aparéllhos de som, contêm diversas transistores como o da Fig. 13.52, ligados em cascata, de forma que a saída de um transistor serve de entrada para o seguinte.

Lista de Exercícios

1- Explique a afirmação segundo a qual o princípio Pauli impede que os sólidos possam colapsar atingindo um volume nulo.

2- Justifique a afirmativa de que um sólido é uma molécula gigante. Pode-se considerar uma molécula diatômica como um pequeno sólido? Justifique.

3- Encontre a densidade numérica superficial $\sigma = \frac{N}{A}$ de partículas em termos da distância a entre vizinhos próximos para as redes bidimensionais mostrada na Figura abaixo: (a) Triangular, ou Hexagonal, (b) Quadrada e, (c) Com uma forma de colméia de abelhas.

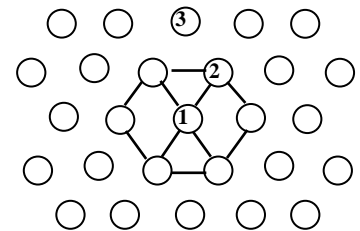


Resp.: (a) $\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2}$, (b) $\frac{1}{a^2}$, (c) $\frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{1}{a^2}$

4- Assumindo somente interações de energia $-\varepsilon$ entre vizinhos próximos, encontre a energia por partícula das três redes da questão (3).

Resp.: (a) -3ε , (b) -2ε , (c) $-\frac{3}{2}\varepsilon$

5 - Na rede hexagonal da Figura ao lado, partículas 1 e 2 são vizinhas próximas, e as partículas 1 e 3 são vizinhas em segunda aproximação. Cada partícula tem 6 vizinhos próximos. Quantos vizinhos de segunda aproximação têm cada partícula? Quantos vizinhos de terceira aproximação têm cada partícula?

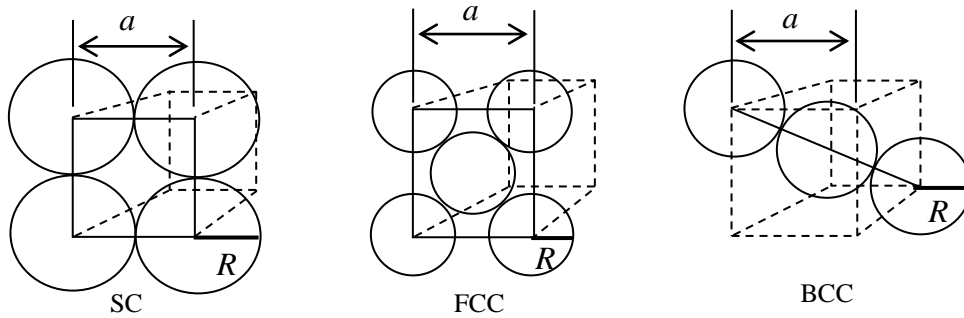


6- Encontre a densidade numérica volumétrica ρ de partículas em termos da distância a entre vizinhos próximos para uma rede tridimensional: (a) SC, (b) FCC e, (c) BCC.

Resp.: (a) $\frac{1}{a^3}$, (b) $\frac{4}{a^3}$, (c) $\frac{2}{a^3}$

7- Esferas rígidas são empilhadas de modo a formar estruturas SC, FCC e BCC, como mostrado na Figura abaixo. A primeira Figura mostra, numa das faces, quatro das oito esferas da estrutura SC, a segunda mostra, numa das faces, cinco das quatorze esferas da estrutura FCC e a terceira mostra, na diagonal, três das nove esferas da estrutura BCC. Em todas as Figuras, as esferas preenchem o máximo de volume no interior do cubo de lado a . Mostre que as frações f do volume ocupado pelas esferas são respectivamente 52,4%, 74% e 68%. (Sugestão: Usando como base as Figuras ao lado encontre o raio R de cada esfera e calcule o

volume V_{esf} de todas as esfera para cada uma das estruturas. Em seguida, divida o resultado pelo volume a^3 do cubo).



8- Mostre que o conjunto de vetores $\vec{R} = a(n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z})$, onde n_1, n_2, n_3 são inteiros arbitrários e $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ são vetores unitários cartesianos, dá as posições das partículas em uma rede cúbica simples (SC).

9- Mostre que os vetores $\vec{R} = a(n_1\hat{u} + n_2\hat{v})$, onde n_1, n_2 são inteiros arbitrários e \hat{u} e \hat{v} são vetores unitários dados por

$$\hat{u} = \hat{x} \quad , \quad \hat{v} = \frac{1}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$$

dão as localizações dos sítios em uma rede hexagonal bidimensional.

10- Os vetores de uma rede recíproca para uma rede hexagonal são dados por $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(m_1\hat{u}^* + m_2\hat{v}^*)$ onde m_1 e m_2 são inteiros arbitrários e \hat{u}^* e \hat{v}^* são vetores definidos de tal forma que

$$\hat{u}^* \cdot \hat{v} = \hat{v}^* \cdot \hat{u} = 0 \quad , \quad \hat{u}^* \cdot \hat{u} = \hat{v}^* \cdot \hat{v} = 1$$

Encontre \hat{u}^* e \hat{v}^* em termos dos vetores unitários \hat{x} e \hat{y} usando os vetores unitários \hat{u} e \hat{v} definidos na questão 8. Mostre ainda que $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$.

11- Se um feixe de raios X, de comprimento de onda $\lambda = 0,2nm$, incide sobre uma rede cristalina e observa-se um raio espalhado num angulo $\theta = 42^\circ$ na primeira ordem de difração ($n = 1$), encontre: (a) a separação a entre os planos cristalinos da rede e, (b) a energia do fóton de raios X.

Resp.: (a) $a = 0,15nm$, (b) $E = 6,2keV$

12- Se a experiência descrita na questão 10 fosse realizada com nêutrons de mesmo comprimento de onda , $\lambda = \frac{h}{p} = 0,2nm$, qual seria a energia do nêutron sabendo-se que sua massa é $M = 1,7 \times 10^{-27} kg$.

Resp.: $E = 0,02eV$

13- Sabe-se que a esfera de Fermi evolui com uma velocidade $\vec{v}_F(0) = (\hbar/m)\vec{k}_F(0)$, onde $\vec{k}_F(0)$ é o raio da esfera no espaço dos momentos em $T=0$. Tal esfera é formada por orbitais $k_x = (2\pi/L)n_x$, $k_y = (2\pi/L)n_y$, $k_z = (2\pi/L)n_z$, onde L é o tamanho dos lados de uma caixa cúbica correspondentes as dimensões da amostra metálica e n_x, n_y, n_z são números inteiros. Cada orbital tem um elemento de volume $\delta V = k_x^3 = (2\pi/L)^3$ representado por um pequeno cubo de lados $k_x = k_y = k_z$ para $n_x = n_y = n_z = 1$. Mostre que a energia do nível de Fermi é $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N}{V} \right)^{2/3}$ calculando o número total N de elétron no interior da esfera de Fermi. (Sugestão: Faça o calculo de N dividindo o volume $\frac{4}{3}\pi k_F^3(0)$ pelo volume δV de um orbital levando em conta o fato que cada orbital pode ocupar até dois elétrons).

14- Experimentalmente, encontra-se que a resistividade do cobre a temperatura ambiente é $r = \frac{1}{\kappa_E} = 1,7 \times 10^{-8} \Omega.m$. A separação média de átomos de cobre é da ordem de $a = 0.2nm$ e cada átomo contribui na condução de elétrons, resultando numa densidade $\rho \approx \frac{1}{a^3}$. (a) Encontre o tempo de relaxação τ no metal, o livre caminho médio l de um elétron de condução e compare-o com a distância interatômica a . (b) Sabendo-se que a energia de Fermi do cobre é $\varepsilon_F = 7,0eV$, encontre a velocidade de Fermi v_F de um elétron nesse metal.

Resp.: (a) $\tau = 2,0 \times 10^{-14} s$, $l = 31nm$, (b) $v_F = 1,6 \times 10^6 m/s$

15- O modelo de bandas de energia em um cristal pode ser descrito também por um método teórico denominado de **Método da Ligação Compacta** que é análogo ao que se fez com a molécula de H_2^+ no capítulo 11. Nesse método a função de onda do elétron $\psi(x)$ é dada por uma superposição de N orbitais iônicos $\phi_n(x)$ que compõem o cristal, isto é

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^N C_n \phi_n(x) \quad (15.1)$$

onde, para um caso particular de um elétron $3s$ num caroço iônico de sódio centrado em $x = R_n$,

$$\phi_n(x) = \phi_{3s}(x - R_n) \quad (15.2)$$

e, C_n são constantes a serem determinadas. Para o problema em questão, a equação de Schrödinger independente do tempo, é:

$$\left[K + \sum_{n=1}^N V_n \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (15.3)$$

onde o operador energia cinética é $K = -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2}$. Do fato que cada $\phi_n(x)$ é uma função $3s$ correspondente a uma energia potencial V_n localizada em R_n , então

$$[K + V_N]\phi_n(x) = E\phi_n(x) \quad (15.4)$$

onde E_0 é a energia do estado $3s$. Substitua a eq. (15.1) na eq. (15.2) e mostre que

$$\begin{aligned} C_1(E_0 + V_2 + \dots + V_N)\phi_1 + C_2(V_1 + E_0 + V_3 + \dots + V_N)\phi_2 + \dots + \\ C_N(V_1 + \dots + V_{N-1} + E_0)\phi_N = E(C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \dots + C_N\phi_N) \end{aligned} \quad (15.5)$$

16- No exercício anterior, as constantes C_n que a parecem na eq. (15.5), podem ser determinadas multiplicando-se essa equação por ϕ_n e então integrando-se sobre todos os valores de x . Procedendo-se os cálculos, é possível executar um determinado número de simplificações e aproximações na equação resultante. Por exemplo, como V_1 é grande somente nas vizinhanças do sítio 1, V_2 nas vizinhanças do sítio 2, e assim por diante, espera-se que qualquer integral envolvendo sítios afastados seja relativamente pequena. Essas integrais são análogas as integrais de sobreposição obtidas na maioria das ligações moleculares. Dentre essas integrais pode-se destacar:

$$\int \phi_1 V_1 \phi_3 dx \approx 0 \quad \text{ou} \quad \int \phi_1 V_2 \phi_3 dx \approx 0 \quad (16.1)$$

Por outro lado, integrais envolvendo sítios que são vizinhos adjacentes, tais como:

$$J_{12} = \int \phi_1 V_1 \phi_2 dx \quad (16.2)$$

não podem ser desprezadas e, é uma medida da probabilidade de um elétron tunelar de um sítio para o seu vizinho. Para esses vizinhos adjacentes, tais probabilidades são sempre iguais, isto é:

$$J_{12} = J_{21} = J_{m-1} = J \quad (16.3)$$

Existem ainda duas outras integrais de sobreposição de vizinhos próximos, do tipo:

$$Q = \int \phi_2 (V_1 + V_3) \phi_2 dx \quad \text{e} \quad I = \int \phi_2 \phi_1 dx = \int \phi_1 \phi_2 dx \quad (16.4)$$

que devem ser considerados nos cálculos, onde Q é um potencial médio de interação de um elétron no sítio 2 com os caroços iônicos vizinhos 1 e 3, e I é um termo de interferência quântica que ocorre na integral de normalização da autofunção $\psi(x)$. Enquanto Q e I são correções que devem ser incluídas nos cálculos rigorosos da energia eletrônica, elas não contribuem para o valor total da energia uma vez que simplesmente deslocam sua referência como um todo. A partir dessas discussões e da condição de normalização $\int \phi_n^2 dx = 1$, mostre que a eq. (15.5) do exercício anterior se reduz, a:

$$C_n(E_0 - E) + (C_{n-1} + C_{n+1})J = 0 \quad (16.5)$$

para $n = 1, 2, 3, \dots, N$. Note que, se $J = 0$, a solução para a energia é exatamente a energia atômica localizada E_0 . Entretanto, para $J \neq 0$, cada C_n é acoplado aos seus sítios vizinhos C_{n-1} e C_{n+1} , por esse pequeno termo de tunelamento quântico.

17- No exercício anterior, a eq. (16.5) compõe um sistema de N equações homogêneas e N incógnitas C_n , que pode ser difícil de ser manuseada. Um procedimento de solução mais simples baseia-se na suposição de que o tunelamento do elétron sobre um anel com N sítios resulta numa solução de uma onda progressiva dada, por

$$C_n = Ce^{ikR_n} \quad (17.1)$$

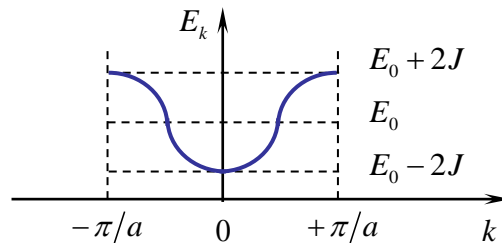
onde k é o número de onda associado ao movimento eletrônico, e C é uma constante de normalização. As posições R_n dos N iôns podem ser tomadas como $0, a, 2a, \dots, (N-1)a$, ou

$$R_n = (n-1)a, \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (17.2)$$

(a) Substituindo-se a eq. (17.1) na eq. (16.5), mostre que:

$$E \equiv E_k = E_0 + 2J \cos ka \quad (17.3)$$

Essa equação revela que os níveis de energia E_k dos elétrons são ainda E_0 , entretanto, agora com uma correção de tunelamento que depende de J . Essa correção é responsável pelas bandas de energia no cristal como no gráfico abaixo, que mostra o comportamento de E_k em função de k , para a primeira zona de Brillouin $[-\pi/a, +\pi/a]$, de acordo com a eq. (17.3).



Outras bandas de energia correspondentes a outros orbitais atômicos podem também ser obtido. Estados de energias mais baixos, tais como $1s, 2s$, e $2p$ para o exemplo do sódio, são tão compactos que raramente permitem tunelamento eletrônico ($J = 0$). Por outro lado, estados mais elevados, tais como $3p, 3d$, e assim por diante, raramente confinam elétrons. As regiões entre as bandas de energias permitidas para cada estado definem os “gaps” de energias proibidas.

(b) De acordo com a condição de contorno periódica, quando o elétron alcança o sítio $N+1$, assume-se que ele retorna ao sítio 1. Use esta condição na eq. (17.1), tal que $C_{N+1} = C_1$, para mostrar que, $\cos kNa + i \operatorname{sen} kNa = 1$, ou seja, que os valores permitidos de k na banda de energia, são

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad \text{com, } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (17.4)$$

onde $L = Na$ é o comprimento do cristal.

18- A largura da banda proibida que separa a banda de valência da banda de condução do silício é $1,14eV$ à temperatura ambiente. Qual é o comprimento de onda de um fóton capaz de excitar um elétron do topo da banda de valência para a base da banda de condução?

Resp.: $\lambda = 1,09\mu m$

19- Um fóton com um comprimento de onda de $3,35\mu m$ tem exatamente a energia suficiente para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução de um cristal de sulfeto de chumbo. (a) Determine a largura da banda proibida do sulfeto de chumbo. (b) Determine a temperatura T para a qual kT é igual à largura da banda proibida.

20- Considere um pequeno cristal cúbico de silício com $100nm$ de aresta. (a) Sabendo-se que para o silício a massa atômica $M = 28g$ e densidade $\rho = 2,33g/cm^3$, calcule o número total N de átomos de silício no cristal. Use o número de Avogadro $N_A = 6,06 \times 10^{23}$ partículas/mol. (b) Sabendo-se que a banda de condução do silício tem uma largura de $13eV$ e que existem $4N$ estados nesta banda, onde o número 4 se refere a quatro funções de onda espacialmente anti-simétricas (uma para o orbital $3s$ e 3 para o orbital $3p$), estime o valor da distância entre estados adjacentes na banda de condução.

Resp.: (a) $5,01 \times 10^7$, (b) $6,5 \times 10^{-8}eV$

21- Sabendo-se as configurações eletrônicas dos seguintes elementos: **Silício (Si)**: $.....3s^23p^2$, **Alumínio (Al)**: $.....3s^23p$, **Fósforo (P)**: $.....3s^23p^3$, que tipo de semiconductor é obtido quando o silício é dopado (a) com alumínio, (b) com fósforo? Justifique.

Resp.: (a) tipo **p**, (b) tipo **n**

22- Utilizando-se a equação da corrente elétrica total do lado **n** para o lado **p** numa junção **p-n** polarizada diretamente, determine a tensão de polarização V_b para a qual o termo exponencial (a) é igual a 10, (b) é igual a 0,1, quando a temperatura é $T = 300K$. (c) Calcule a variação percentual da corrente elétrica total do lado **n** para o lado **p** numa junção **p-n** polarizada diretamente quando a tensão de polarização V_b aumenta de $0,1V$ para $0,2V$.

Resp.: (a) $59,6mV$, (b) $-59,6mV$

23- Sabe-se que a curva característica corrente – tensão de um diodo ideal de silício é $i = i_0 (e^{eV_b/k_B T} - 1)$. Supondo-se que $k_B T = 0,025eV$ (temperatura ambiente) e $i_0 = 1nA$, (a) mostre que a resistência do diodo é $R = 25M\Omega$ para pequenas tensões inversas. (Sugestão: Faça uma expansão em série de Taylor da função exponencial ou use uma calculadora e escolha um valor pequeno e negativo para V_b).

CAPÍTULO 14 - SUPERFLUIDEZ E SUPERCONDUTIVIDADE

ÍNDICE

- 14.1- Introdução
- 14.2- Aspectos Experimentais de superfluidos
- 14.3- Condensação de Bose-Einstein
- 14.4- Formação de Condensados de Bose-Einstein por Resfriamento de Átomos a Laser
- 14.5- Aspectos Experimentais de Supercondutores
- 14.6- Equação de London
- 14.7- A Teoria BCS da Supercondutividade
- 14.8- Efeito Josephson e Teoria de Ginzburg-Landau
- 14.9- Quantização do Fluxo Magnético

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **4 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 14

Superfluidez e Supercondutividade.

14.1. Introdução.

Supercondutividade e superfluidez fazem parte de uma galeria de fenômenos mais notáveis que são observados na matéria. Substâncias com essas propriedades são capazes de transportar eletricidade ou matéria com, praticamente, nenhuma resistência. Tais fenômenos estão tão distantes de observações cotidianas que, quando foram descobertos, causaram profundo espanto a ponto de se pensar que poderiam ser oriundos de falhas experimentais.

Em 1908, o Físico holandês H. Kamerling Onnes, pela primeira vez, conseguiu liquefazer o Hélio, condensando assim o último elemento que persistia em ficar no estado gasoso. Kamerling utilizou hidrogênio líquido para resfriar uma amostra de Hélio e um termômetro de Hélio gasoso a volume constante para medir a temperatura. A condensação da amostra ocorreu a uma temperatura de 4,2 K. Nessa temperatura, o Hélio líquido apresentava uma forte ebulição.

Dias mais tarde, Karmelinq conseguiu resfriar o Hélio ainda mais, chegando a $2,17\text{ K}$, ponto em que a ebulição cessou abruptamente. É nessa temperatura que o Hélio apresenta característica de superfluido, mas Karmelinq não relatou nada a respeito em nenhum de seus artigos. Na verdade, somente um quarto de século depois é que o fenômeno foi citado na literatura.

A uma temperatura de $2,17\text{ K}$, ocorre uma transição de fase na qual o Hélio se transforma em um superfluido, ou seja, torna-se uma substância de viscosidade nula, capaz de escoar sem nenhuma resistência. Tanto o ^4He quanto seu isótopo ^3He podem apresentar tal propriedade. Enquanto a transição de fase superfluida do ^4He ocorre a $2,17\text{ K}$, no ^3He esse efeito acontece a 2 mK .

Três anos depois de conseguir liquefazer o Hélio, Karmelinq descobriu que, para alguns materiais, existe uma temperatura crítica T_c , abaixo da qual a resistividade elétrica é nula, tornando-se um supercondutor. A experiência de Karmelinq foi realizada com mercúrio, cuja temperatura crítica mostrava-se da ordem de $4,2\text{ K}$. A temperatura crítica varia de material para material, mas abaixo dessa temperatura a resistência elétrica é tão pequena que não pode ser medida.

As temperaturas críticas de outros elementos supercondutores variam de menos de 0,1 K para o háfnio e o irídio até 9,2 K para o níbio.

Existem várias compostos metálicos supercondutores, com temperaturas críticas relativamente altas. Por exemplo, a liga supercondutora de Nb₃Ge, descoberta em 1973, tem uma temperatura crítica de 23,2 K, a mais alta conhecida até 1986. Apesar do alto custo e dificuldade na refrigeração com hélio líquido, esses materiais tem sido usados em diversas aplicações, tais como construção de ímãs capazes de produzir campos magnéticos intensos para uso na medicina (ressonância magnética) e na física (aceleradores de partículas).

Em 1986, os físicos alemão e Suíço, Johannes Georg Bednorz e Karl Alex Müller, descobriram que os óxidos de lantânio, bário e cobre se tornavam supercondutores a 30 K. Um ano depois, verificou-se que o composto de YBa₂Cu₃O₇ apresentava uma temperatura crítica de 97 K. Desde então, vários outros óxidos de cobre com temperaturas críticas elevadas foram descobertos.

Por fim, a descoberta de supercondutores cerâmicos revolucionou o estudo da supercondutividade

uma vez que vários desses permanecem supercondutores acima de 77K, que é a temperatura de ebulição do nitrogênio líquido. Isso permite usar esse líquido como refrigerante no lugar do hélio líquido, que é mais caro e difícil de manipular. Entretanto, os supercondutores cerâmicos são extremamente quebradiços, o que dificulta seu uso em aplicações práticas.

Como a resistividade dos supercondutores é nula, pode existir uma corrente elétrica no material mesmo na ausência de campos elétricos. Correntes como essa são denominadas de supercorrentes. Pesquisadores tem mantido supercorrentes por muitos anos em anéis supercondutores sem que nenhum sinal de dissipação tenha sido observado.

Supercondutividade e superfluidez são fenômenos que apresentam várias similaridades. Ambas envolvem o surgimento de transições de fase para um estado especial de melhor ordenação espacial que permite o escoamento de partículas sem dissipação. Em nenhum dos casos a ordenação espacial ocorre como nos cristais, uma vez que as substâncias são fluidas. Ambas as transições são manifestações macroscópicas de leis da mecânica quântica e, em cada caso, a estatística de Fermi ou de Bose, determina as regras de comportamento.

14.2 - Aspectos Experimentais de Superfluidos.

O ^4He se liquefaz a uma temperatura abaixo de 4,2 K em condições normais de pressão. Numma temperatura entre 4,2 K e 2,2 K, o ^4He se comporta como muitos outros líquidos embora tenha uma tensão superficial excepcionalmente baixa e seja extremamente transparente.

Em 1924 Kamerling Onnes e J. Boks descobriram que a curva da densidade do Hélio líquido em função da temperatura, apresentava uma anomalia a uma temperatura $T_c = 2,17\text{K}$, como mostra a Fig. 14.1(a). Em 1932, Keesom e Clusius obtiveram o comportamento do calor específico do ^4He como função da temperatura e a anomalia a uma temperatura $T_c = 2,17\text{K}$ continuava sendo observada, como mostra a Fig. 14.1(b).

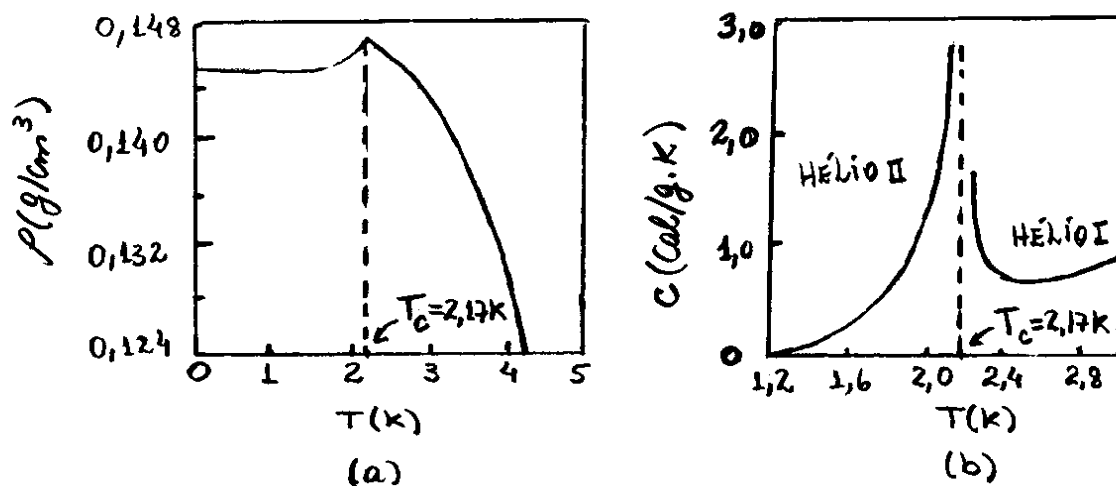


Fig. 14.1 - Comportamento da (a) densidade e, (b) calor específico do ^4He em função da temperatura.

Por causa da semelhança do gráfico com a letra grega λ , a temperatura crítica T_c foi denominada de ponto lambda.

Abaixo da temperatura $T_c = 2,17\text{ K}$, o ^4He comporta-se de forma diferente, pois torna-se um superfluido.

Acima do ponto lambda, o ^4He tem forte ebulição e, abaixo deste, cessa esse processo, embora continue a evaporar. Isso se deve ao aumento da condutividade térmica do ^4He quando ultrapassa o ponto lambda. As medidas de condutividade térmica revelam que a condutividade térmica do ^4He é mais de 10^6 vezes maior que a do ^3He . Na verdade, o ^4He conduz o calor melhor do que qualquer metal. Sua condutividade térmica é cerca de 2000 vezes maior do que a do cobre a temperatura ambiente.

Em 1928 W. H. Keesom e M. Wolfke propuseram que a descontinuidade nas curvas mostradas na Fig. 14.1, era causada por uma transição de fase. Eles usaram os termos "Hélio I" para o líquido a uma temperatura $T > T_c$ e "Hélio II" para o caso em que $T < T_c$. De acordo com essa ideia, quando a temperatura do hélio atinge $T = T_c$, a partir de $T = 0$, ele muda de uma fase superfluida (Hélio II) para uma fase normal (Hélio I).

O pico nos gráficos da Fig. 14.1 tem sido estudado extensamente, e nota-se que este fica infinitamente maior se o número de átomos no sistema é infinito.

A temperatura $T < T_c$, o calor específico tem uma dependência com T^3 , que é uma característica de sistemas de fônons. Sabe-se do capítulo 12 que o calor específico dos sólidos tem essa dependência com a temperatura.

A temperatura $T > T_c$, observa-se um comportamento exponencial do tipo

$$e^{-E_g/k_B T}$$

que caracteriza um espectro com um "gap" de energia E_g .

A Fig. 14.2 mostra um recipiente que foi mergulhado, e depois retirado, de um banho com Hélio líquido a uma temperatura abaixo do ponto lambda. Um filme de superfluido sobe pelas paredes internas do recipiente, desce pelas paredes externas e pinga no reservatório abaixo, até o nível de líquido no interior se tornar igual ao nível de líquido no exterior, ou o recipiente se esvaziar. Esse fenômeno é uma característica de superfluidos e, é denominado de efeito do filme migrante.

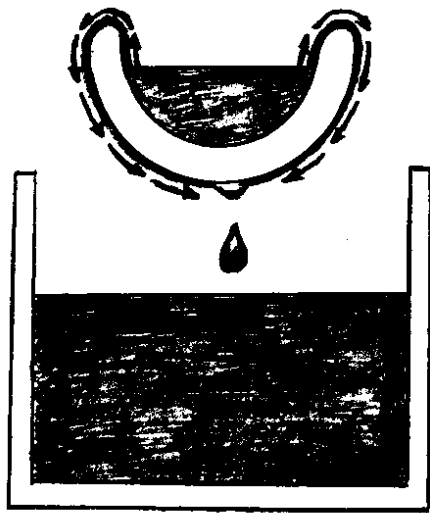


Fig. 14.2 - Efeito do filme migrante com Hélio líquido a uma temperatura da ordem de $T = 4,6 \text{ K}$.

Outros efeitos importantes característicos de superfluidos, são o efeito termomecânico e o efeito fonte, mostrados nas Figs. 14.3(a) e 14.3(b), respectivamente.

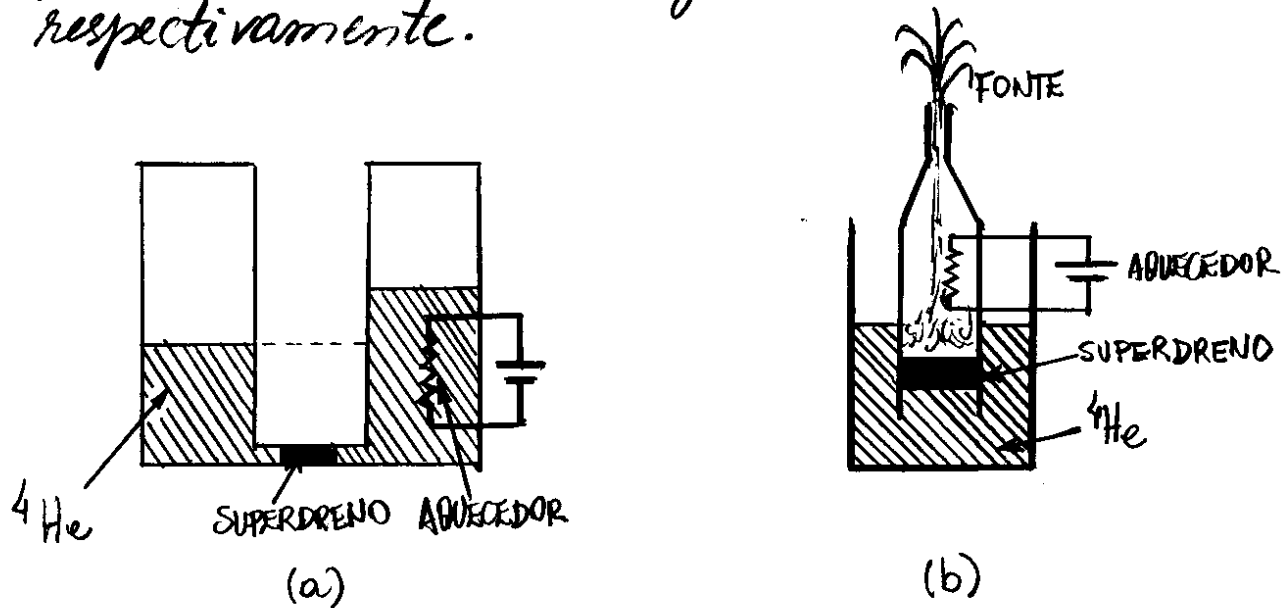


Fig. 14.3 - Diagramas esquemáticos do, (a) Efeito termomecânico e, (b) Efeito fonte.

O efeito termomecânico, pode ser observado utilizando-se dois recipientes com superfluido, conectados por um supercondutor. Quando um dos recipientes é aquecido, o superfluido migra do lado mais frio para o lado mais quente, o que faz com que os níveis de superfluido sejam diferentes nos dois recipientes.

Esse mesmo compartamento faz com que o superfluido seja ejetado através de um capilar, no efeito fonte.

Durante muito tempo, acreditava-se que o ^3He não poderia tornar-se um superfluido, uma vez que se trata de um férmion (substância de spin semi-inteiro). O princípio de Pauli não permitiria que essas partículas ocupem o mesmo estado. No entanto, no início da década de 1970, Lee, Osheroff e Richardson demonstraram que, a uma temperatura de 2,7 mK, os spins de pares de átomos de ^3He alinham-se para lá e para cá, criando bósons de spin 1, permitindo que o líquido passe para o estado de superfluido.

Posteriormente, foram descobertos mais dois estados superfluidos do ^3He : um, com spin 0 (pares de átomos com spins antiparalelos), e outro com spin 1 (obtido quando um campo magnético alinha os spins dos pares de átomos), ambas a uma temperatura de 1,8 mK.

Em 1996, Lee, Osheroff e Richardson, receberam o prêmio Nobel por suas descobertas.

14.3. Condensação de Bose-Einstein.

Viu-se no capítulo 12 que, para qualquer estatística, a densidade de estados de energia ϵ para um sistema de partículas de massa m , é

$$D_m(\epsilon) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} V \epsilon^{1/2} = A V \epsilon^{1/2} \quad (14.1)$$

onde V é o volume do sistema e $A = m^{3/2} / \sqrt{2} \pi^2 \hbar^3$.

Para um gás em condições normais, geralmente a diferença entre as distribuições de Maxwell-Boltzmann e Bose-Einstein é pequena. Isso ocorre porque nesses casos, a densidade de partículas ρ é pequena ou, o volume $V = N/\rho$ é grande e, portanto, apresentam um número elevado de estados quânticos por partícula, ou alta densidade de estados $D_m(\epsilon)$.

No caso do hélio líquido, entretanto, a temperatura T é baixa e o comprimento de onda térmico de de Broglie, $\lambda_{th} \propto (1/T)^{1/2}$, dada na eq. (12.75) do capítulo 12, não é pequeno o suficiente para que a estatística clássica seja usada.

A ideia um tanto ousada de que o hélio líquido pode ser tratado como um gás ideal que obedece a distribuição de Bose-Einstein foi proposta em 1938 por F. London na tentativa de compreender o comportamento do hélio a baixas temperaturas.

Na teoria de London, conhecida como modelo dos dois fluidos, considera-se o hélio II (hélio com $T < T_c$) formado por dois componentes: um fluido normal, com propriedades semelhantes a do hélio I (hélio com $T > T_c$), e um superfluido (com viscosidade nula) de propriedades muito diferentes. A densidade ρ_{II} do hélio II seria, então

$$\rho_{II} = \rho_s + \rho_n \quad (14.2)$$

onde ρ_s é a densidade do superfluido e ρ_n é a densidade do fluido normal. Quando a temperatura é reduzida a partir do ponto λ , a fração da fase superfluida na mistura aumenta e a fração da fase normal diminui, até restar somente a fase superfluida no zero absoluto ($T=0K$).

Na fase superfluida, todos os átomos de hélio se encontram no estado de menor energia, o estado fundamental.

Não é óbvio que o hélio líquido comporta-se como um gás ideal, já que é de se esperar que exista interação entre átomos. No entanto, os átomos de hélio interagem somente por forças de van der Waals que são de pouca intensidade. Além disso, a baixa densidade do hélio líquido ($0,145 \text{ g/cm}^3$ nas vizinhanças do ponto λ) sugere que a distância

entre átomos seja relativamente grande. Assim, o modelo do gás ideal para o hélio líquido deve constituir-se de uma aproximação razoável.

No capítulo 12 concluiu-se ainda que, para uma distribuição de Bose-Einstein, o número de partículas com energia ϵ é dado, por

$$N = \sum_{\epsilon} n_{BE}(\epsilon) = \sum_{\epsilon} \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (14.3)$$

Como se fez com férmions, poderia-se em princípio, substituir a distribuição discreta por uma distribuição contínua, uma vez que, em geral, os níveis de energia são numerosos e estão muito próximos. Ocorre, porém, que quando substitui-se a distribuição discreta por uma distribuição contínua, o estado fundamental desaparece. Isso pode ser visto, por exemplo, na eq. (14.1), onde $D_m(\epsilon) \propto \epsilon^{4/2}$ e portanto $D_m(\epsilon) = 0$ para $\epsilon = 0$.

Este fato não é importante no caso de um gás constituído por férmions, já que cada estado espacial não pode ser ocupado por mais de duas partículas e, portanto, não há problema em ignorar duas partículas em, por exemplo, 10^{22} . Quando o gás é constituído por bósons, porém, não existe nenhuma restrição quanto ao número de partículas que podem ocupar o mesmo estado.

Particularmente, no caso do hélio líquido, os estados de mais baixa energia, principalmente o estado fundamental, são importantes.

O número de ocupações N_0 do estado fundamental ϵ_0 pode ser calculado a partir da eq. (14.3), assumindo-se uma condição de contorno de ondas progressivas para partículas no interior de uma caixa grande de comprimento L , onde $\epsilon_0 = 0$, isto é

$$N_0 = (e^\alpha - 1)^{-1} \quad (14.4)$$

Evidentemente, deve-se assumir $\alpha > 0$ tal que N_0 é finito e positivo para bósons. É bom lembrar que, no caso de férmions a baixas temperaturas, $\alpha < 0$, pois este é proporcional ao negativo da energia de Fermi ($\alpha = -\beta\epsilon_F$).

Entretanto, nesses casos, $N_0 = (e^{\alpha+1})^{-1} > 0$. Se α é muito pequeno, em particular $\alpha = 1/N$, e da expansão em série $e^\alpha = 1 + \alpha + \alpha^2 + \dots \approx 1 + 1/N$, a eq. (14.4), torna-se

$$N_0 \approx \left(1 + \frac{1}{N} - 1\right)^{-1} = N \quad (14.5)$$

O número de partículas N para qualquer valor de α , dado na eq. (14.3), pode ser reescrito, como

$$N = N_0 + \sum_{\epsilon \neq 0} \frac{1}{e^{\beta\epsilon\alpha} - 1} \quad (14.6)$$

Como a ocupação do estado fundamental está preservada na eq. (14.6), a distribuição discreta pode agora ser substituída por uma distribuição contínua, obtida a partir da função densidade de estados, dada na eq. (14.1), como

$$N = N_0 + \int_0^{\infty} \gamma_{BE}(\epsilon) D_m(\epsilon) d\epsilon = N_0 + AV \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} (e^{\beta\epsilon + \alpha} - 1)^{-1}$$

ou, adotando-se a troca de variável $z = \beta\epsilon$

$$N = N_0 + AV (k_B T)^{3/2} G(\alpha) \quad (14.7)$$

onde

$$G(\alpha) = \int_0^{\infty} dz z^{1/2} (e^{z+\alpha} - 1)^{-1} \quad (14.8)$$

Para valores muito grandes de α , pode-se adotar somente os dois primeiros termos da expansão da função $(e^{z+\alpha} - 1)^{-1}$ e mostrar, que

$$G(\alpha) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\alpha} \quad (14.9)$$

Para $\alpha = 0$, pode-se calcular a integral na eq. (14.8) e mostrar, que

$$G(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2,612 \quad (14.10)$$

Quando α é da ordem de $1/N$, isto é, pequeno o suficiente para que $G(\alpha) \approx G(0) = \sqrt{\pi}/2 \cdot 2,612$, a

eq. (14.7) resulta, em

$$N_0 = N - AV(k_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2,612 \quad (14.11)$$

ou

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (14.12)$$

onde

$$T_c = \frac{1}{k_B} \left(\frac{2N}{VA\sqrt{\pi} 2,612} \right)^{2/3} = \frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{\rho}{2,612} \right)^{2/3} \quad (14.13)$$

Com $A = m^{3/2} / \sqrt{2} \pi^2 \hbar^3$ e $\rho = N/V$ sendo a densidade de partículas. A Fig. 14.4 mostra a fração N_0/N de superfluidos N_0 na mistura N em função da temperatura T para $T \leq T_c$, de acordo com a eq. (14.12).

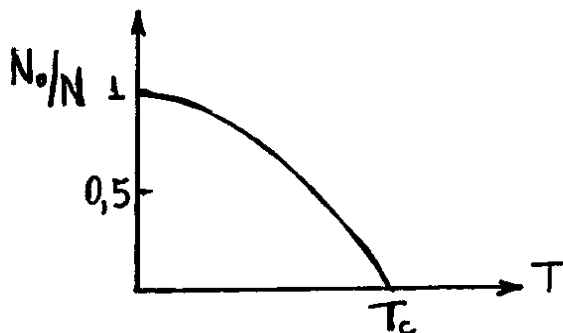


Fig. 14.4 - Comportamento da fração N_0/N em função da temperatura T .

No modelo de dois fluidos de London, os N_0 átomos que foi acrescentado na eq. (14.6), se condensaram no estado fundamental. São esses átomos que constituem o superfluido. Os $N - N_0$ átomos restantes

constituem o fluido normal.

A concordância do valor teórico da temperatura crítica $T_c = 3,1\text{K}$, com o valor experimental da temperatura do ponto lambda $T_c = 2,17\text{K}$, pode ser considerada razoável, particularmente se for levado em consideração que os cálculos teóricos baseiam-se na hipótese de que o hélio líquido se comporta como um gás ideal.

O processo de acumulação de átomos no estado fundamental a uma temperatura $T = 0$ é denominado de Condensação de Bose-Einstein. O fenômeno foi previsto por Einstein em 1924, mas levou mais de 70 anos para ser observado em átomos de rubídio, como se verá na próxima seção.

14.4 - Formação de Condensados de Bose-Einstein por Resfriamento de Átomos a Laser.

Como qualquer átomo o ${}^4\text{He}$ é formado por férmions (prótons, nêutrons e elétrons). Entretanto, no caso do ${}^4\text{He}$, essas partículas estão associadas de tal forma que o spin total do estado fundamental é um número inteiro e, portanto, o ${}^4\text{He}$ é um bóson. Na verdade, examinando-se a tabela periódica, nota-se que a maioria dos átomos no estado fundamental são bósons.

O excesso de átomos que formam o gás no interior de uma caixa cúbica de comprimento L não traz dificuldade na análise de suas propriedades térmicas a baixa temperatura, uma vez que o espaçamento entre níveis de energia, $E_n = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2) n^2$, é muito pequeno e portanto a probabilidade de ocupação de um desses níveis, também é muito pequena.

Por exemplo, o espaçamento entre os níveis de energia em uma caixa cúbica de volume 1cm^3 , contendo vapor de sódio, é da ordem de

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n \approx 10^{-20} \text{ eV}$$

de modo que, mesmo em temperaturas baixas,

os átomos de uma amostra com 1 bilhão (10^9) de átomos ocupam uma pequena fração dos estados disponíveis, como mostra a Fig. 14.5. Além disso, se v é o volume ocupado por cada átomo, a distância média l entre os átomos no interior da caixa, é

$$l = v^{1/3} = \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{10^9 \text{ átomos}} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-6} \text{ m}^3}{10^9 \text{ átomos}} \right)^{1/3} = 10^{-5} \text{ m} = 10 \mu\text{m}$$

ou seja, milhares de vezes maior que um diâmetro atômico. Isso significa que praticamente não há interação entre os átomos.

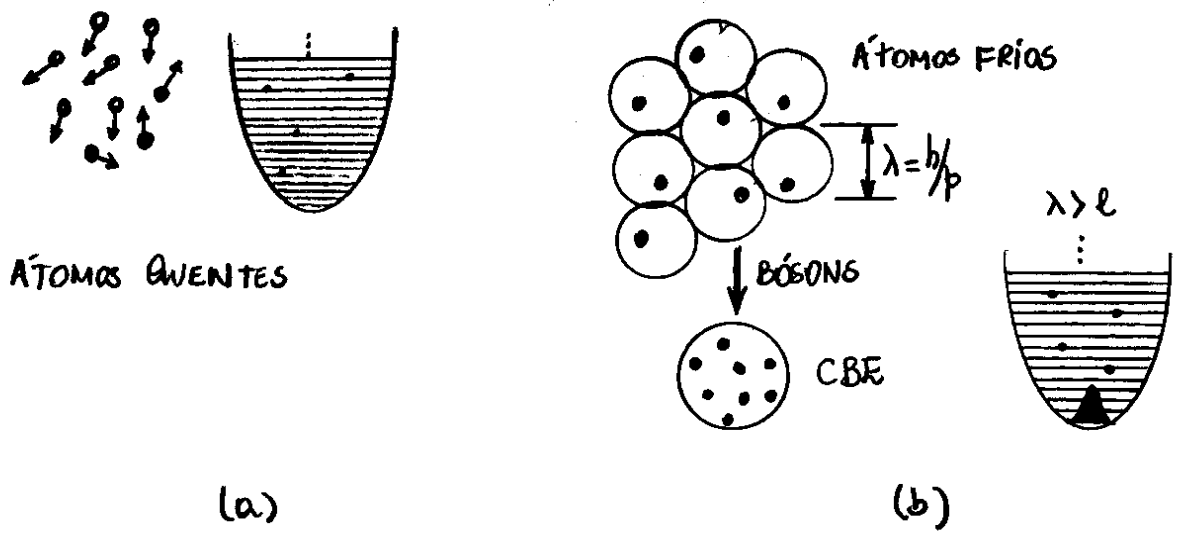


Fig. 14.5 - (a) Átomos quente de uma amostra numa caixa cúbica, onde a probabilidade de ocupação de um estado é muito pequena. (b) Quando os átomos são resfriados até que o comprimento de onda de de Broglie λ seja maior que a distância interatômica l , os átomos tendem a se concentrar no estado fundamental.

O método mais evidente para formar condensados de Bose-Einstein (CBE) a partir de bósons contidos em uma caixa macroscópica, seria reduzir a temperatura e aumentar a pressão, como se costuma fazer para liquefazer um gás. Entretanto, esse processo simples envolve uma dificuldade para a maioria dos átomos:

Quando o gás se liquefaz, a distância entre os átomos fica tão pequena que os átomos passam a interagir por meio dos elétrons da última camada, fazendo com que se comportem como férmions.

É exatamente isso que aconteceu com o hélio II líquido (hélio com $T < T_c$), onde, mesmo em temperaturas muito baixas, a fração de átomos no estado fundamental (fase superfluida) constitui-se somente de 10%.

Essa dificuldade foi resolvida em 1995, por C.E. Wieman e E. Cornell, mais de 70 anos depois da previsão de Einstein, usando uma técnica de resfriamento a laser e uma armadilha magnética. Esses pesquisadores formaram um CBE diretamente a partir de um vapor supersaturado de átomos de rubídio, resfriando a amostra sem permitir que o equilíbrio térmico seja atingido. No equilíbrio térmico a amostra deixaria de ser um vapor supersaturado para ser um sólido metálico.

A amostra de vapor de rubídio à temperatura ambiente foi iluminada por seis lasers semicondutores de um comprimento de onda apropriado, como mostra a Fig. 14.6. As colisões dos fótons dos lasers com os átomos fazem com que, após um ou dois segundos, uma coleção de aproximadamente 10^7 átomos se concentrem numa região com aproximadamente 4,5 μm de diâmetro, definida pela interseção dos feixes dos lasers. Por causa do aprisionamento promovido pelos lasers, a energia cinética dos átomos cai a tal ponto, que a "nuvem" atômica é resfriada a uma temperatura da ordem de 1 mK.

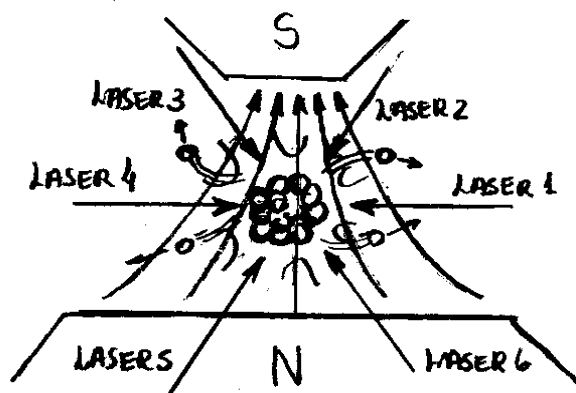


Fig. 14.6 - Técnica de formação de um condensado de Bose-Einstein a partir de uma amostra de vapor de rubídio.

Em seguida, uma armadilha magnética especial com um campo magnético não-uniforme, foi usada para "comprimir" os átomos da nuvem, tal que spins atômicos ($j=2$) polarizem todos no estado $m_j=+2$.

No vapor de átomos polarizados, o equilíbrio é atingido rapidamente, muito antes que o verdadeiro estado de equilíbrio, o sólido, possa se formar, o que mantém a nuvem num estado de vapor supersaturado.

A armadilha magnética contém um "dreno" que permite a passagem dos átomos mais "quentes", levando com eles boa parte da energia cinética, resfriando os átomos restantes a uma temperatura menor que 100 nK, da mesma forma como as moléculas de água que evaporam da superfície de uma xícara de café resfriam o líquido que permanecem na xícara.

Os átomos restantes passam a ocupar o estado fundamental da armadilha magnética e sua temperatura cai a zero. São esses átomos que formam o condensado de Bose-Einstein.

O condensado se mantém estável durante 15 ou 20 segundos antes de ser destruído por colisões com átomos de impurezas que também estão colidindo com as paredes quente da caixa.

Após a descoberta de Wieman e Cornell, diversos outros cientistas produziram condensados de Bose-Einstein. Em 1996, Ketterle e colaboradores produziu um condensado de átomos de sódio com 9×10^7 átomos de um milímetro de diâmetro e com um tempo de vida de meio minuto.

Provavelmente a maioria das aplicações práticas de um condensado de Bose-Einstein ainda está por ser descobertas. Entretanto, existe uma aplicação que vale apenas mencionar. O CBE pode ser usado como base para a fabricação de um futuro laser atômico. Este fato foi demonstrado, também por Ketterle e colaboradores, no final de 1996. O condensado é um conjunto coerente de átomos, assim como a luz produzida por um laser é um conjunto coerente de fótons.

Assim, um laser atômico seria capaz de depositar átomos em substratos com uma enorme precisão, provavelmente substituindo a microlitografia na produção de circuitos integrados.

145 - Aspectos Experimentais de Supercondutores.

Kamerling descobriu a supercondutividade em 1911 medindo a resistência elétrica R do mercúrio em função da temperatura T , cujo resultado é mostrado na Fig. 14.7.

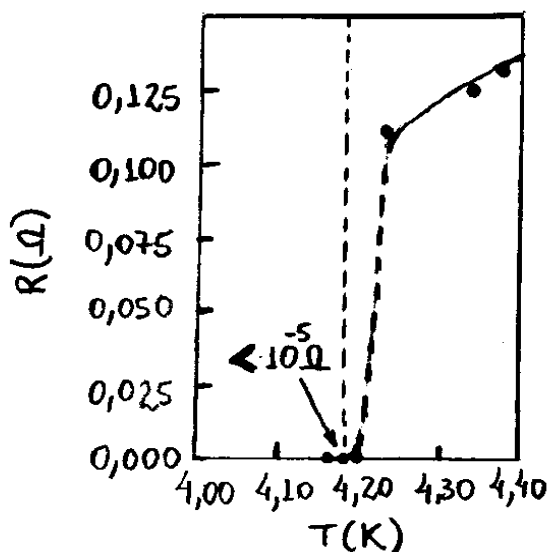


Fig. 14.7 - Gráfico obtido por Kamerling Onnes para a resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura.

O gráfico obtido por Kamerling mostra que a temperatura crítica do mercúrio é $T_c = 4,2$ K.

A temperatura crítica dos materiais deve diminuir com a presença de campos magnéticos B externos. A Fig. 14.8 mostra o comportamento da temperatura crítica do

Chumbo para diferentes valores de campo magnético aplicado. Quando o campo magnético ultrapassar um certo valor crítico B_c , a supercondutividade deixa de existir para qualquer temperatura.

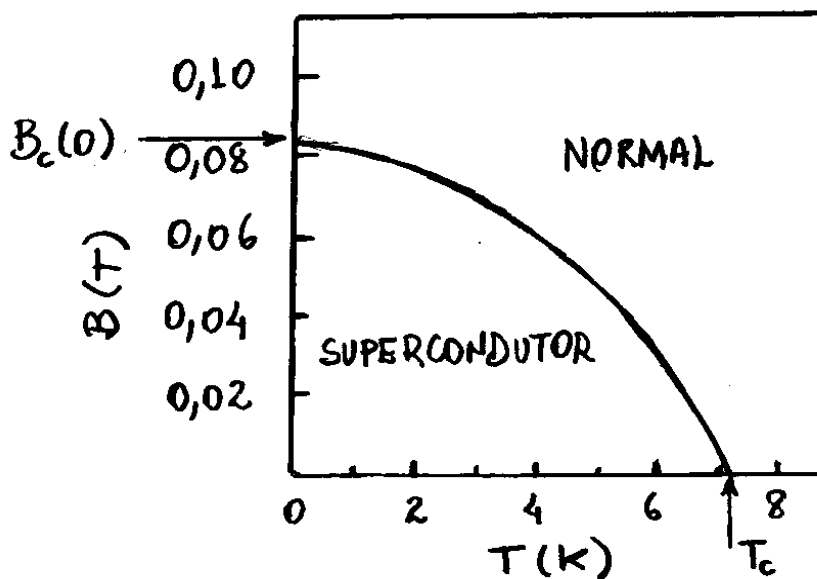


Fig. 14.8 - Comportamento da temperatura crítica do chumbo com o campo magnético aplicado.

As temperaturas críticas T_c e os campos magnéticos críticos $B_c(0)$, de diversos materiais supercondutores, é mostrado na Tab. 14.1. Nessa tabela separa-se supercondutores de duas diferentes categorias: Os supercondutores do Tipo I, que são materiais monoatômicos simples e "macios" e, os supercondutores do Tipo II, que são materiais da forma de ligas ou cerâmicas, essencialmente "duros".

	Tipo I	T_c (K)	B_c (OK; T)	Tipo II	T_c (K)	B_c (OK; T)	
*	Al	1,175	0,0105	Nb ₃ Sn	18,1	24,5	
	Cd	0,517	0,0028	Nb ₃ Ge	23,2	34,0	*
*	Hg	4,154	0,0411	NbN	16,0	45,3	
	In	3,408	0,0282	V ₃ Ga	16,5	35,0	
	Nb	9,25	0,2060	V ₃ Si	17,1	15,6	
	Os	0,66	0,0070	PbMoS	14,4	6,0	*
*	Pb	7,196	0,0803	CNb	8,0	1,7	
	Sn	3,722	0,0305	Al ₂ CMo ₃	9,8	15,6	
	Tl	2,38	0,0178	Rb ₃ C ₆₀	29,0	?	
	Zn	0,85	0,0054	Cs ₂ RbC ₆₀	33,0	?	*

MONOATÔMICOS * MACIOS

LIGAS/CERÂMICAS E DURES

Tab.14.1 - Valores de T_c e B_c para alguns supercondutores Tipo I e Tipo II.

Seja um material supercondutor, inicialmente a uma temperatura $T > T_c$, na presença de um pequeno campo magnético $B < B_c$. Considere-se que o material seja resfriado até se tornar supercondutor. Como a resistência R do material anula-se, então não pode existir uma f.e.m no supercondutor ($\mathcal{E} = Ri = 0$). Assim, de acordo com a lei de Faraday,

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi_B}{dt} = 0$$

ou, $\Phi_B = \int \vec{B} \cdot d\vec{A} \equiv \text{constante}$, o campo magnético \vec{B} no supercondutor não pode variar no tempo. Então, do ponto de vista da Física Clássica, um campo magnético pode ser mantido no interior de um supercondutor, desde que este seja constante no tempo.

Entretanto, os resultados experimentais mostram que, quando um supercondutor é resfriado até atingir uma temperatura $T \leq T_c$, na presença de um campo magnético externo, as linhas de campo são expulsas do material, isto é, o campo anula-se no interior do material, como mostra a Fig. 14.9. Esse efeito, descoberto por H.W. Meissner e R. Ochsenfeld em 1933, é conhecido como efeito Meissner.

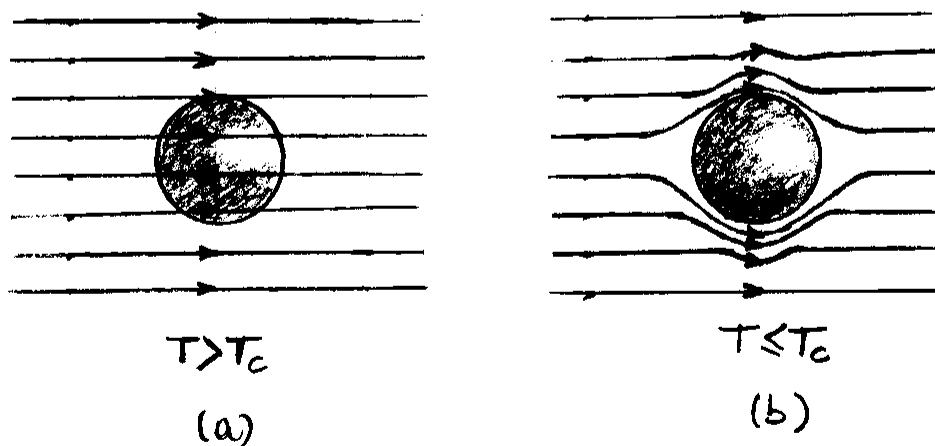


Fig. 14.9 - Efeito Meissner em uma esfera supercondutora resfriada na presença de um campo magnético constante.

O efeito Meissner é justificado pela indução de uma supercorrente, denominada corrente de blindagem, na superfície da peça supercondutora. Esta supercorrente tem a direção e a intensidade suficientes para anular exatamente o campo externo no interior do material.

O campo magnético $B_{ind} \equiv B$ induzido no supercondutor custa ao supercondutor um gasto de energia magnético por unidade de volume, dado por

$$u_B = \frac{B_{ind}^2}{2\mu_0} = \frac{B^2}{2\mu_0} \quad (14.14)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ é a permeabilidade magnética do vácuo.

A famosa levitação magnética, observada com um ímã permanente e um supercondutor, resulta da repulsão entre o campo magnético externo gerado pelo ímã e o campo magnético gerado pelas supercorrentes no supercondutor.

Somente os supercondutores do tipo I exibem o efeito Meissner completo. A Fig. 14.10(a) mostra um gráfico da magnetização M multiplicada por μ_0 em função do campo magnético B aplicado para um supercondutor do tipo I.

Para $B < B_c$, o campo magnético $\mu_0 M$ induzido no supercondutor é igual e oposto ao campo magnético externo B . Em outras palavras, o supercondutor exibe um diagnetismo perfeito.

Por outro lado, o gráfico da Fig. 14.10 (b), resultado experimental para o supercondutor tipo II tântalo, mostra a presença de dois campos magnéticos críticos B_{c1} e B_{c2} .

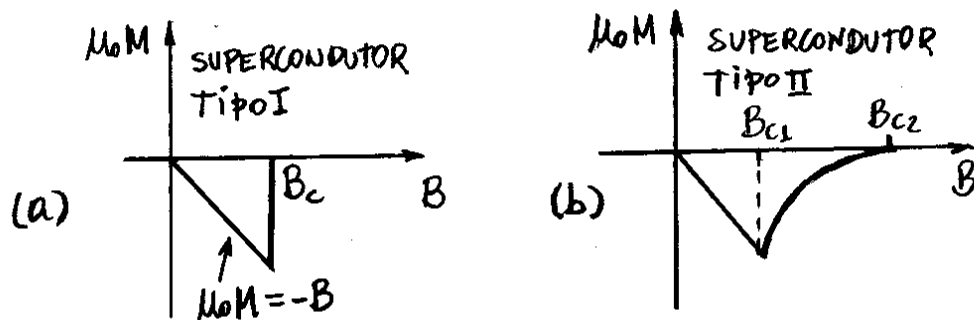


Fig. 14.10. Gráficos do campo magnético induzido $\mu_0 M$ em função do campo magnético B aplicado para supercondutores, (a) tipo I e, (b) tipo II.

No caso em que $B < B_{c1}$, o cancelamento do campo magnético no interior do material é total, permanecendo o estado supercondutor. Entretanto, se $B > B_{c2}$, o campo magnético penetra no material que volta ao estado normal. Para campos magnéticos entre B_{c1} e B_{c2} ocorre uma penetração parcial do campo magnético no interior do material.

As vibrações da rede cristalina na supercondutividade, são responsáveis por um outro aspecto experimental importante nesses materiais, denominado de efeito isótopo, descoberto em 1950. Segundo esta observação experimental, a temperatura crítica T_c depende da massa isotópica M do cristal de acordo com a seguinte equação:

$$M^\alpha T_c = \text{Constante} \quad (14.15)$$

onde α é um parâmetro que varia de material para material. A Tab. 14.2 mostra valores experimentais de α para alguns supercondutores.

MATERIAL	α	MATERIAL	α
Cd	0,32	* Nb ₃ Sn	0,08
* Hg	0,50	Os	0,15
* Pb	0,49	Zn	0,45

Tab. 14.2 - Valores de α para alguns supercondutores

A descoberta do efeito isótopo é relevante porque demonstra que as vibrações da rede cristalina, e portanto interações elétron-fônon, não podem ser ignoradas no estudo da supercondutividade.

A hipótese de que os íons da rede não se movem é equivalente a supor que $M \rightarrow \infty$ nas interações elétron-íon da rede. De acordo com a eq. (14.15), isso significa que, nesse caso, $T_c \rightarrow 0$.

14.6 - Equação de London

Baseado no modelo de dois fluidos, usado para explicar as propriedades de superfluidez do ^4He , em 1935 os irmãos E. London e H. London formularam um modelo para explicar o efeito Meissner da supercondutividade. De acordo com esse modelo, somente uma fração dos elétrons de condução se encontra no estado supercondutor. Se ρ é a densidade total de elétrons, ρ_n é a densidade de elétrons normais e ρ_s é a densidade de elétrons no estado supercondutor, então $\rho = \rho_n + \rho_s$. Obviamente, essas densidades dependem da temperatura. Em particular, na temperatura crítica $\rho_s(T_c) = 0$ e $\rho_s(0) = \rho$. Por definição, a densidade de corrente supercondutora é

$$\vec{J}_s = -\rho_s e \vec{v}_s \quad (14.16)$$

onde \vec{v}_s é a velocidade dos elétrons supercondutores. Da Segunda Lei de Newton

$$m \frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} = -e \vec{E}$$

ou, de acordo com a eq. (14.16),

$$\vec{E} = \frac{m}{\rho_s e^2} \frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} \quad (14.17)$$

Substituindo essa equação na expressão da Lei de Faraday, $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$, obtêm-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{B} + \frac{m}{\rho_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J}_s \right) = 0 \quad (14.18)$$

Os irmãos London observaram que o efeito Meissner poderia ser explicado quando se assume a solução particular da eq. (14.18) como

$$\vec{B} + \frac{m}{\rho_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J}_s = 0 \quad (14.19)$$

Essa equação é denominada de equação de London e é válida somente para supercondutores. De fato, a eq. (14.19) embute o efeito Meissner, pois quando se aplica um campo \vec{B} no supercondutor, a variação do fluxo magnético faz surgir uma corrente supercondutora \vec{J}_s , que por sua vez produz um campo $m/\rho_s e^2 \vec{\nabla} \times \vec{J}_s$, que acaba cancelando exatamente o campo \vec{B} .

De acordo com uma das equações de Maxwell

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s$$

ou

$$\vec{J}_s = \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{B} \quad (14.20)$$

O comportamento do campo \vec{B} no interior do supercondutor pode ser verificado com mais detalhe quando se substitui a eq. (14.20) na eq. (14.19). Com esse procedimento, obtém-se

$$\vec{B} + \frac{m}{\mu_0 \rho_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = 0$$

Como $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B}$, pois de acordo com uma das equações de Maxwell $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$, então

$$\vec{B} + \frac{m}{\mu_0 \rho_s e^2} (-\nabla^2 \vec{B}) = 0$$

ou

$$\vec{B} = \lambda_L^2 \nabla^2 \vec{B} \quad (14.21)$$

onde

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 \rho e^2} \quad (14.22)$$

é um parâmetro denominado de comprimento de penetração London.

Para um campo magnético \vec{B} aplicado na direção do eixo z em um supercondutor que está alinhado ao longo do eixo x , a eq. (14.21) torna-se

$$B(x) = \lambda_L^2 \frac{d^2}{dx^2} B(x)$$

cuja solução é

$$B(x) = B(0) e^{-x/\lambda_L} \quad (14.23)$$

De acordo com essa equação, deve-se observar ausência do campo \vec{B} somente a partir de $x = \lambda_L$. A Fig. 14.11 mostra o comportamento experimental do comprimento de penetração London λ_L em função da temperatura T para o caso do chumbo Pb.

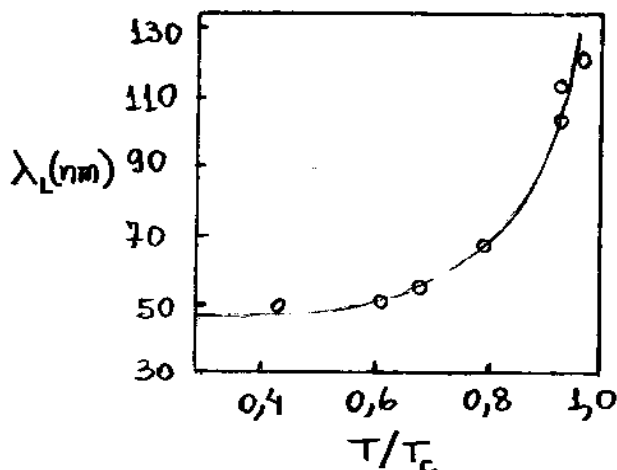


Fig. 14.11 - Dependência do comprimento de penetração London λ_L com a temperatura T para o chumbo Pb.

14.7 - A Teoria BCS da supercondutividade.

Em 1957, J. Bardeen, L. Cooper e J.R. Schrieffer formularam uma teoria quântica para os supercondutores. A concordância com as propriedades microscópicas observadas nesses materiais foi tão bem sucedida que esses autores receberam o prêmio nobel de Física em 1972 pelo que ficou conhecido como a teoria BCS da supercondutividade.

No Capítulo 13 observou-se que, para um condutor normal, o estado fundamental do gás de elétrons a uma temperatura $T=0$, é representado por uma esfera de Fermi no espaço do vetor de onda \vec{k} . Os elétrons devem preencher todos os estados disponíveis até um valor máximo de energia E_F e todos os estados acima deste permanecem vazios. Nesse caso, um estado excitado pode ser formado elevando-se um elétron imediatamente acima da superfície da esfera de Fermi. A teoria BCS mostra que, a partir de uma interação atrativa apropriada entre elétrons, o novo estado fundamental, a uma temperatura $T=0$, é supercondutor. Os orbitais próximos da energia de Fermi E_F devem ser preenchidos de modo semelhante ao fornecido pela distribuição de Fermi-Dirac. Entretanto, a característica principal da teoria BCS é que estes orbitais sejam ocupados aos pares. Se um orbital com vetor de onda \vec{k} e spin para cima for ocupado, então o orbital com vetor de onda $-\vec{k}$ e spin para baixo também será ocupado.

De acordo com a teoria BCS, esses pares de elétrons podem ser formados em determinadas condições, definem um sistema de partículas denominadas de pares de Cooper que possuem spins nulos e muitas outras propriedades atribuídas aos bósons. Os pares de Cooper são formados a baixas temperaturas devido a uma interação entre os elétrons e os íons positivos da rede cristalina. Essa interação cria uma deformação local que se propaga no cristal, junto com o elétron, como uma perturbação mecânica, na forma de um fônon como mostrado na Fig. 14.12.

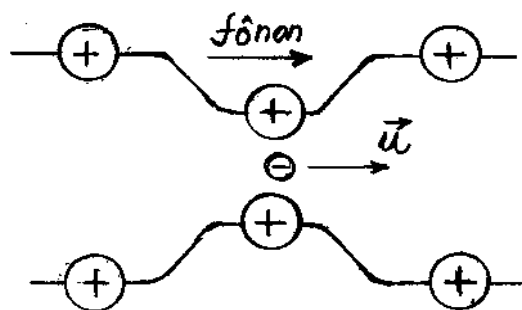


Fig. 14.12 - Deformação local de uma rede cristalina devido ao movimento de um elétron.

A deformação da rede cristalina aumenta a concentração local de cargas positivas, que acaba por atrair outro elétron. Dessa forma, os dois elétrons acabam sendo atraídos mutuamente, por intermédio do fônon associado à deformação local. A partícula composta pelos dois elétrons e o fônon é o que se denomina par de Cooper. A energia máxima que pode ser transferida de um elétron para o outro elétron num par de Cooper por intermédio do fônon é da ordem

da energia característica do fônon dada por

$$E_D = k_B \Theta_D \quad (14.24)$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye e k_B é a constante de Boltzmann. Tipicamente, $\Theta_D \approx 10^2 \text{K}$ enquanto que a temperatura de Fermi é $T_F \approx 10^5 \text{K}$. Assim, a energia do fônon $E_D = k_B \Theta_D$ é muito menor do que a energia de Fermi $E_F = k_B T_F$.

O valor esperado $\langle V_{ep} \rangle = -F$ do potencial atrativo entre os elétrons e e p em um par de Cooper é uma quantidade importante na interpretação quântica da supercondutividade. De acordo com a teoria BCS, a existência de estados de pares ligados será possível somente para pequenos valores da quantidade positiva F . Nesse caso e para $T=0$, a teoria BCS prevê que a energia de ligação entre os elétrons num par de Cooper é

$$E_b = 2E_D e^{-2/R_0 F} \quad (14.25)$$

onde R_0 é a densidade numérica de partículas p por unidade de energia, $R(\epsilon) = 3/2 \rho \epsilon^{1/2} / \epsilon_F^{3/2}$, definida no Capítulo 13, calculada para $\epsilon = \epsilon_F$, isto é,

$$R_0 = R(\epsilon_F) = \frac{3\rho}{2\epsilon_F} \quad (14.26)$$

A eq. (14.25) mostra que a energia de ligação E_b pode ser muito menor do que a energia E_D característica do fônon. Este fato é fundamental na supercondutividade pois, como se sabe, a temperatura crítica de transição T_c , que é da ordem de $T_b = E_b/k_B$,

é usualmente 100 vezes menor do que a temperatura de Debye $\Theta_D = E_D/k_B$.

A teoria BCS prevê que, no estado fundamental a uma temperatura $T=0$, existem vários pares de Cooper ocupando estados numa camada em torno da superfície da esfera de Fermi. Um único elétron do par tem uma energia E_F , medida relativamente ao estado fundamental, dada por

$$E_F = \sqrt{\epsilon_F^2 + \Delta^2} \quad , \quad (14.27)$$

onde $\epsilon_F = p^2/2m$ e

$$\Delta = 2\epsilon_D e^{-1/R_0 F} \quad . \quad (14.28)$$

Quando um par de Cooper se rompe, dois elétrons são excitados e a menor energia envolvida na excitação é um "gap" de energia dado por

$$E_g = 2\Delta = 4\epsilon_D e^{-1/R_0 F} \quad . \quad (14.29)$$

Diferentemente do caso de um condutor normal, mostrado na Fig. 14.13(a), no supercondutor não existe nenhum estado de energia disponível na região do "gap" de energia como mostra a Fig. 14.13(b).

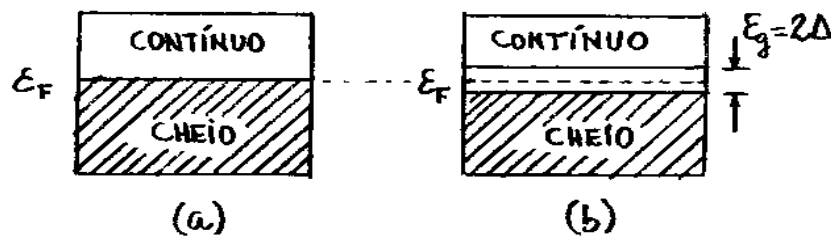


Fig. 14.13 Estado fundamental a uma temperatura $T=0$, (a) para um condutor normal e (b) para um supercondutor.

Entretanto, assim como no condutor normal, existe um contínuo de estados acima do "gap" de energia. Tipicamente, observa-se que $E_g \approx 10^{-4} E_F$. O "gap" de energia é responsável pelas características incomuns dos supercondutores, como a supercorrente e o efeito Meissner.

Dentre os atributos da teoria BCS, ela leva em conta também a natureza cooperativa do emparelhamento dos pares de Cooper. Quando $T > 0$, um único elétron é termicamente excitado para além da superfície da esfera de Fermi. Por causa do princípio de Pauli, esses estados ficam indisponíveis para a formação dos estados de pares. Quando a temperatura sobe, aparece um bloqueio cooperativo para a formação dos estados ligados, tornando a energia de ligação E_b e o "gap" de energia E_g dependentes da temperatura. Em alguma temperatura crítica T_c , a energia de ligação E_b e o "gap" de energia E_g , vão ambos a zero. Por exemplo, de acordo com a teoria BCS, a dependência de E_g com a temperatura T é

$$\frac{E_g(T)}{E_g(0)} = \tanh \left[\frac{E_g(T) T_c}{E_g(0) T} \right] \quad (14.30)$$

Esta é uma equação transcendental, ou igualdade de duas funções cuja incógnita $E_g(T)$ é um argumento das funções, que deve ser resolvida graficamente ou numericamente. A Fig. 14.14 mostra o resultado experimental do comportamento do "gap" de energia E_g normalizado em função da temperatura T normalizada para alguns elementos supercondutores.

A curva contínua mostra o mesmo comportamento previsto pela teoria BCS.

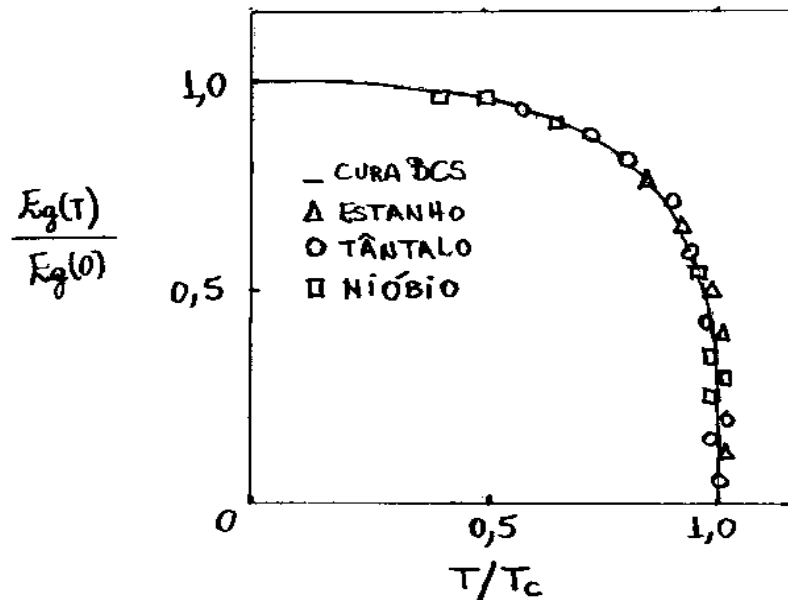


Fig. 14.14 - Comportamento teórico e experimental do "gap" de energia normalizado em função da temperatura normalizada.

A temperatura crítica T_c é uma temperatura de transição para o estado supercondutor e, de acordo com a teoria BCS, tem-se

$$k_B T_c = 1,14 E_D e^{-1/R_0 F} \quad (14.31)$$

Viu-se que o efeito isótopo, $M^2 T_c = \text{constante}$, é proporcional às vibrações da rede cristalina. Uma relação simples entre a quantidade experimental T_c e o "gap" de energia E_g é obtida combinando as eqs. (14.24) e (14.31), isto é,

$$\frac{E_g}{k_B T_c} = \frac{4}{1,14} = 3,51$$

ou

$$E_g = 3,51 k_B T_c \quad (14.32)$$

Resultados experimentais mostram que a razão $E_g/k_B T_c$ varia num intervalo entre 2,8 e 4,6.

A experiência mostra que um campo magnético $B \gg B_c$ é capaz de transformar um estado supercondutor em um estado normal. A teoria BCS pode ser usada para prevê a energia mínima $W_0 = B_c^2/2\mu_0$ necessária para transformação. Se um par de Cooper é formado por dois elétrons, onde cada elétron tem uma energia Δ em torno da superfície da esfera de Fermi, então

$$\text{densidade de pares} = \frac{1}{2} R_0 \Delta$$

Na passagem do estado supercondutor para o estado normal, cada elétron do par de Cooper é rebaixado $-\Delta$ em energia. Assim, a redução total na densidade de energia é

$$W_0 = \frac{1}{2} R_0 \Delta(-\Delta) = -\frac{1}{2} R_0 \Delta^2 = -2R_0 \epsilon_D^2 e^{-2/R_0 F} \quad (14.33)$$

onde usou-se a eq. (14.22) na substituição do valor de Δ . O valor de B_c obtido de $W_0 = B_c^2/2\mu_0$ como substituição da eq. (14.26), tem uma boa concordância com os resultados experimentais.

No sistema supercondutor os pares de Cooper possuem estados fortemente coerentes tal que a formação de alguns estimula a formação de muitos em um modo cooperativo. Essa tendência é análoga ao que ocorre na condensação de Bose-Einstein.

Como existe um número par de férmions num par de Cooper, assim como ocorre com o ^4He , tais partículas tem spin inteiro (zero em particular), se comportam como bósons e podem ocupar um mesmo estado quântico. Entretanto, a teoria BCS prevê que o raio médio de ação da função de onda de um par de Cooper é muito grande ($\sim 1\mu\text{m}$). Isso significa que milhões de funções de onda de pares de Cooper podem ser superpostas. Como esse fato não ocorre com o ^4He , então não se pode pensar na transição de um supercondutor simplesmente como uma condensação de Bose-Einstein. No estado supercondutor, os pares de Cooper estão todos correlacionados e se comportam como uma entidade única.

Exemplo 14.1

Para o alumínio ($[\text{Ne}] 3s^2 3p$), que tem um elétron na subcamada mais externa, $E_F/k_B = 4,4 \times 10^5 \text{ K}$, $\Delta/k_B = 2,1 \text{ K}$, a temperatura de Debye é $\Theta_D = 420 \text{ K}$, a temperatura crítica é $T_c = 1,2 \text{ K}$ e a densidade de átomos é $\rho = 6,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3$. (a) Calcule a constante de interação adimensional $R_0 F$ de pares de Cooper nesse material. (b) Calcule o campo magnético crítico B_c , previsto pela teoria BCS. (c) Calcule o comprimento de penetração London λ_L do campo magnético no alumínio.

(a) Das eqs. (14.24) e (14.31), obtêm-se

$$k_B T_c = 1,14 E_D e^{-1/R_0 F} = 1,14 k_B \Theta_D e^{-1/R_0 F}$$

ou

$$R_0 = \frac{1}{\ln(1,2 K / 1,14 \times 420 K)} = 0,17$$

(b) Da eq. (14.33), do fato que $w_0 = B_c^2 / 2\mu_0$ e $R_0 = 3\rho / 2E_F$, obtêm-se

$$\begin{aligned} B_c &= \Delta \sqrt{R_0 / \mu_0} = \Delta \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\mu_0 \rho}{E_F}} = (2,1 K) k_B \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\mu_0 \rho}{(1,4 \times 10^5 K) k_B}} \\ &= (2,1 K) (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \sqrt{\frac{3}{2} \frac{(4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2) (6,0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})}{(1,4 \times 10^5 K) (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})}} \approx 7 \text{ mT} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad \lambda_L &= \sqrt{\frac{m}{\mu_0 \rho e^2}} = \sqrt{\frac{9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}}{(4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2) (6,0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}) (1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}} \\ &\Rightarrow \lambda_L \approx 15 \text{ nm} \end{aligned}$$

Esse valor tem somente uma concordância qualitativa com os resultados experimentais que fornecem $\lambda_L \approx 50 \text{ nm}$.

14.8 - Efeito Josephson e Teoria de Ginzburg-Landau.

O tunelamento de elétrons pode ser observado através de uma junção composta por dois condutores separados por uma fina camada de óxido isolante de poucos nanômetros de espessura. Quando os dois condutores são normais a corrente de tunelamento obedece a lei de Ohm para baixas tensões aplicadas. Por outro lado, quando supercondutores são utilizados, a corrente é nula para uma temperatura $T=0$ a não ser que a tensão aplicada seja maior que uma tensão crítica V_c . Ambos os casos são mostrados nos gráficos da Fig. 14.15.

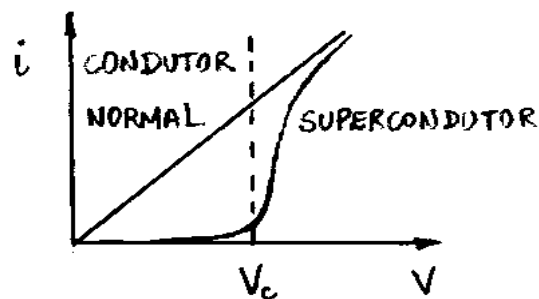


Fig. 14.15 - Correntes de tunelamento para os casos de condutores normais e supercondutores separados por uma fina camada de óxido isolante.

Para o caso de supercondutores, a corrente aumenta abruptamente quando $V=V_c$ porque essa tensão é suficiente para romper alguns pares de Cooper e criar elétrons desemparelhados. Para temperaturas $T>0$ uma corrente baixa pode ser observada mesmo para $V<V_c$ pois, nesse caso, a agitação térmica deve romper alguns pares de Cooper e criar elétrons desemparelhados.

Em 1962, Brian Josephson propôs que a corrente tunelada de um supercondutor para outro é uma supercorrente. Essa supercorrente se mantém mesmo na ausência de campos elétricos aplicados. Esse efeito é conhecido como efeito Josephson e a junção composta por dois supercondutores e um óxido isolante, como mostrado na Fig. 14.16, é conhecida como junção Josephson. As junções Josephson tem sido usadas em inúmeras aplicações tais como nos processos de detecção de tensões e campos magnéticos sensíveis.

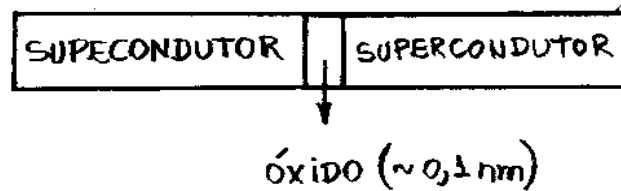


Fig. 14.16 - Junção Josephson composta por dois supercondutores e um óxido isolante.

Por causa da natureza organizacional dos pares de Cooper, em 1950 V. L. Ginzburg e L. D. Landau propuseram um modelo apropriado para representar a junção de onda $\Psi(x,t)$ que descreve o comportamento quântico dessas partículas. De acordo com esse modelo, a função de onda define um parâmetro de ordem que se anula para $T > T_c$. Com essa interpretação, a densidade de probabilidade $|\Psi(x,t)|^2 = |\Psi(x)|^2$ deve fornecer a densidade ρ_s de pares de Cooper, isto é,

$$|\Psi(x)|^2 = \rho_s \quad (14.34)$$

Nesse caso, a autofunção $\Psi(x)$ é dada por

$$\psi(x) = |\psi(x)| e^{i\varphi_0} = \rho_s^{1/2} e^{i\varphi_0} \quad (14.35)$$

onde φ_0 é a fase da parcela independente do tempo do parâmetro de ordem $\Psi(x,t)$. Incluindo a parcela temporal, obtêm-se

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{i\omega t} = \rho_s^{1/2} e^{i\varphi_0} e^{i\omega t} = \rho_s^{1/2} e^{i\varphi t} \quad (14.36)$$

onde

$$\varphi = \varphi_0 + \omega t \quad (14.37)$$

é a fase dependente do tempo.

Sabe-se que, na ausência de campos externos, o fluxo de corrente de probabilidade é

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2im} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \vec{\nabla} \Psi^* \Psi) \quad (14.38)$$

Como um par de Cooper é formado por dois elétrons, então no caso supercondutor deve-se trocar m por $2m$, isto é,

$$\mathbf{j}_s = \frac{\hbar}{2i(2m)} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \vec{\nabla} \Psi^* \Psi) = \frac{1}{2} \mathbf{j} \quad (14.39)$$

Multiplicando \mathbf{j}_s pela carga $(-2e)$ de um par de Cooper, obtêm-se a densidade de supercorrente $\vec{\mathbf{J}}_s$ no supercondutor, isto é,

$$\vec{\mathbf{J}}_s = -2e \mathbf{j}_s = -e \mathbf{j} = -\frac{e\hbar}{2im} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \vec{\nabla} \Psi^* \Psi) \quad (14.40)$$

Quando um campo magnético externo $\vec{\mathbf{B}}$ está presente, pode-se mostrar que a eq. (14.40) pode ser generalizada para

$$\vec{J}_s = -\frac{e\hbar}{2im} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \vec{\nabla} \Psi^* \Psi) - \frac{2e^2 |\Psi|^2}{m} \vec{A} \quad (14.41)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor magnético dado, em termos do campo magnético \vec{B} , por

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (14.42)$$

Pode-se verificar que a eq. (14.41) está de fato correta, mostrando que ela resulta na equação de London dada na eq. (14.19). Isso é feito em detalhes no exemplo 14.2. Nesse exemplo mostra-se também que a eq. (14.41) pode ser simplificada para

$$\vec{J}_s = -\left(\frac{e\hbar}{m} \vec{\nabla} \varphi + \frac{2e^2}{m} \vec{A}\right) |\Psi|^2 \quad (14.43)$$

onde φ é a fase de Ψ dada na eq. (14.37). Essa equação fornece uma descrição quântica dos pares de Cooper em um supercondutor na presença de um campo magnético externo \vec{B} .

Exemplo 14.2 - FACULTATIVO

Uma característica comum da maioria dos supercondutores é que os pares de Cooper se comportam como partículas livres. Usar este fato para mostrar que a eq. (14.41) resulta na equação de London dada na eq. (14.19).

Se os pares de Cooper se comportam como partículas livres então $|\Psi(x)|^2 = \rho_s$ é independente da posição x . Nesse caso, tem-se

$$\vec{\nabla}\Psi = \vec{\nabla}(|\Psi|e^{i\varphi}) = i|\Psi|e^{i\varphi}\vec{\nabla}\varphi = i\Psi\vec{\nabla}\varphi$$

$$e \quad \vec{\nabla}\Psi^* = \vec{\nabla}(|\Psi|e^{-i\varphi}) = -i|\Psi|e^{-i\varphi}\vec{\nabla}\varphi = -i\Psi^*\vec{\nabla}\varphi$$

Substituindo essas equações na eq. (14.41), obtém-se

$$\vec{J}_s = -\frac{e\hbar}{2im} [\Psi^*(i\Psi\vec{\nabla}\varphi) - (i\Psi^*\vec{\nabla}\varphi)\Psi] - \frac{2e^2|\Psi|^2}{m}\vec{A}$$

Como $\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$, essa equação resolve diretamente na eq. (14.43). Aplicando o rotacional a ambos os lados da eq. (14.43), obtém-se

$$\vec{\nabla}\times\vec{J}_s = -\left(\frac{e\hbar}{m}\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\varphi + \frac{2e^2}{m}\vec{\nabla}\times\vec{A}\right)|\Psi|^2$$

ou, como $\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\varphi = 0$ e $\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}$,

$$\vec{\nabla}\times\vec{J}_s = -\frac{2|\Psi|^2e^2}{m}\vec{B} = -\frac{2\rho_s e^2}{m}\vec{B}$$

pois $|\Psi|^2 = \rho_s$. Como a densidade de pares de Cooper ρ_s é a metade da densidade ρ de elétrons, então

$$\vec{B} + \frac{m}{\rho e^2}\vec{\nabla}\times\vec{J}_s = 0$$

que é a equação de London dada na eq. (14.19).

Um caso particular de interesse ocorre quando, na ausência de campos magnéticos externos, se aplica, respectivamente, diferenças de potenciais $-V/2$ e $+V/2$ nos lados esquerdo e direito de uma junção Josephson como mostra a Fig. 14.17.

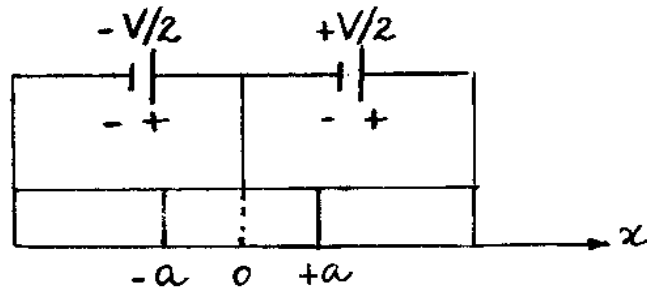


Fig. 14.17 - Aplicação de diferenças de potenciais a ambos os lados de uma junção Josephson.

Para o caso particular de campo magnético nulo ($\vec{B}=0$), a eq. (14.43) torna-se

$$\vec{J}_s = -\frac{e\hbar}{m} |\Psi|^2 \vec{\nabla} \psi \quad (14.44)$$

O parâmetro de ordem no lado esquerdo da junção será

$$\Psi_L(x,t) = \rho_s^{1/2} e^{i\psi_L} \quad (14.45)$$

onde, nesse caso,

$$\psi_L = \psi_0 + (\omega + E/\hbar)t = \psi_0 + [\omega + (-2e)(-V/2\hbar)]t$$

ou

$$\psi_L = \psi_0 + (\omega - \frac{eV}{\hbar})t \quad (14.46)$$

Similarmente, no lado direito da junção, tem-se

$$\Psi_2(x,t) = \rho_s^{1/2} e^{i\varphi_2} \quad (14.47)$$

onde

$$\varphi_2 = \varphi_0 + \left(\omega - \frac{eV}{\hbar}\right)t \quad (14.48)$$

Como φ_1 e φ_2 são dependentes do tempo, então a densidade de corrente \vec{J}_s na eq. (14.37) é alternada (AC).

Para estabelecer um fluxo de corrente na junção da esquerda para a direita, deve-se admitir tunelamento quântico no interior da camada isolante. Assumindo uma queda exponencial na corrente de tunelamento, as eqs. (14.45) e (14.47) devem ser reescritas respectivamente como

$$\Psi_1(x,t) = \rho_s^{1/2} e^{i\varphi_1} e^{-\alpha(x+a)} \quad \text{para a direita}$$

e

$$\Psi_2(x,t) = \rho_s^{1/2} e^{i\varphi_2} e^{+\alpha(x+a)} \quad \text{para a esquerda}$$

onde α é uma constante de decaimento que depende da barreira de potencial. O comportamento dessas funções é mostrado na Fig. 14.18.

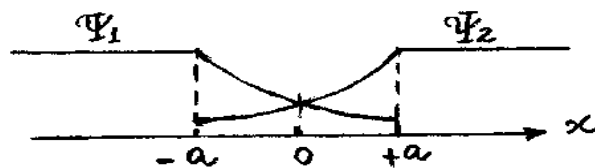


Fig. 14.18 - Decaimento exponencial de Ψ_1 e Ψ_2 na barreira de potencial de uma junção Josephson.

A solução geral apropriada do parâmetro de ordem na região $-a < x < +a$ é

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 \pm \Psi_2)$$

ou

$$\Psi_{\pm} = \frac{\rho_s^{1/2}}{\sqrt{2}} \left[e^{i\varphi_1} e^{-\alpha(x+a)} \pm e^{i\varphi_2} e^{+\alpha(x-a)} \right] \quad (14.49)$$

Qualquer uma das funções Ψ_{\pm} deve gerar o mesmo resultado para a densidade de supercorrente. Por exemplo, a substituição de Ψ_{+} na eq. (14.44) e após alguma manipulação algébrica, resulta em

$$J_s = J_{s0} \sin \delta \quad (14.50)$$

onde

$$\delta = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{2eV}{\hbar} t = \omega_J t \quad (14.51)$$

e

$$J_{s0} = -\frac{\alpha \rho_s e \hbar}{m} e^{-2\alpha a} \quad (14.52)$$

Da eq. (14.51), a frequência ν_J da densidade de supercorrente AC é

$$\nu_J = \frac{\omega_J}{2\pi} = \frac{2eV}{2\pi\hbar} = \frac{2eV}{h} \quad (14.53)$$

Para $V = 1 \mu\text{V}$, obtém-se $\nu_J = 484 \text{ Hz}$, que está na região das microondas. Radiações dessa natureza, originárias das oscilações de supercorrentes, têm sido detectadas experimentalmente. Esse fenômeno é conhecido como efeito Josephson AC.

A junção Josephson constitui-se como um dos métodos mais precisos para a determinação da razão e/h .

14.9 - Quantização do Fluxo Magnético.

Na teoria de Ginzburg-Landau, a função de onda de um par de Cooper num supercondutor, é dada por um parâmetro de ordem $\Psi(\vec{r}, t)$. Como $\Psi(\vec{r}, t)$ não faz referência às posições dos dois elétrons do par em relação ao centro de massa deles, o uso dessa interpretação restringe-se a fenômenos que não alteram significativamente as distâncias entre os elétrons e o centro de massa.

Nessa seção propõe-se analisar as consequências sobre o parâmetro de ordem $\Psi(\vec{r}, t)$ dos pares de Cooper de uma amostra supercondutora, na presença de um campo magnético externo \vec{B} .

A presença de um campo magnético externo \vec{B} , dá origem a um dos efeitos quânticos mais importantes observados em amostras supercondutoras, que é a quantização do fluxo magnético Φ .

Para se compreender este importante aspecto da supercondutividade, considere-se um anel supercondutor, a uma temperatura $T < T_c$, na presença de um campo magnético externo \vec{B} , como mostra a Fig. 14.19.

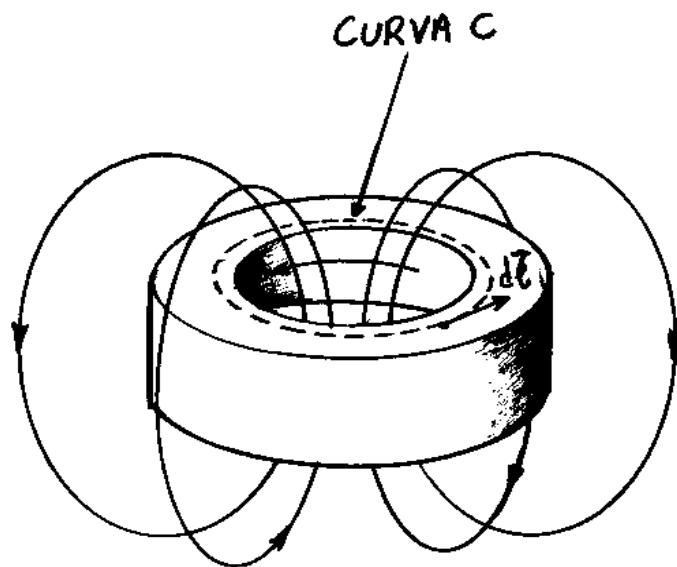


Fig. 14.19 - Anel de material supercondutor resfriado abaixo da temperatura crítica ($T < T_c$) que foi submetido a um campo magnético uniforme \vec{B} .

Quando o campo magnético externo \vec{B} é desligado, a corrente superficial externa desaparece mas a corrente superficial interna permanece. Assim, o campo magnético original fica confinado na abertura do anel, como mostrado na Fig. 14.19.

Essa afirmativa pode ser verificada, lembrando-se que é nulo o campo elétrico \vec{E} no interior de um material supercondutor. Assim, tomando-se uma curva C fechada no interior do supercondutor, como mostrado na Fig. 14.19, de uma das equações de Maxwell, conclui-se que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = - \oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0 \quad (14.54)$$

Isto é, o fluxo magnético Φ é mantido constante ao longo do tempo no interior do anel supercondutor.

A integral de linha da densidade de supercorrente $\vec{J}_s = - (e\hbar/m \vec{\nabla}\psi + 2e^2/m \vec{A}) |\Psi|^2$, dada na eq. (14.43), em torno da curva C , é

$$\oint_C \vec{J}_s \cdot d\vec{l} = - \frac{e\hbar}{m} |\Psi|^2 \oint_C \vec{\nabla}\psi \cdot d\vec{l} - \frac{2e^2}{m} |\Psi|^2 \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l}$$

Como $\vec{J}_s = 0$ sobre essa linha, então

$$- \frac{e\hbar}{m} \oint_C \vec{\nabla}\psi \cdot d\vec{l} - \frac{2e^2}{m} \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = 0$$

ou

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = - \frac{\hbar}{2e} \oint_C \vec{\nabla}\psi \cdot d\vec{l} \quad (14.55)$$

Na integral do segundo termo dessa equação, não se deve aplicar o teorema de Stokes $\oint_C \vec{\nabla}\psi \cdot d\vec{l} = \int_S \vec{\nabla}\psi \times \vec{\nabla}\psi \cdot \hat{n} da = 0$, uma vez que $\vec{\nabla}\psi \times \vec{\nabla}\psi = 0$, pois, por ser uma fase, ψ não se repete após um ciclo completo de \vec{J} , mas sim assume valores inteiros de 2π . Utilizando-se, entretanto, a relação vetorial: $d\psi = \vec{\nabla}\psi \cdot d\vec{l}$ e a definição de fluxo magnético $\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int_S \vec{B} \cdot \hat{n} da = \Phi$, obtém-se

$$\Phi = - \frac{\hbar}{2e} \oint_C d\psi = - \frac{\hbar}{2e} \Delta\psi \quad (14.56)$$

Para que o parâmetro de ordem $\Psi(\vec{r}, t)$ seja unívoco, é necessário que, para uma volta completa em torno da curva C , a fase φ seja um múltiplo inteiro de 2π , isto é,

$$\Phi = -\frac{\hbar}{2e} 2n\pi = -n\Phi_0 \quad (14.57)$$

onde

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (14.58)$$

é denominado de quantum de fluxo magnético, ou fluxóide.

Assim, a descriçãõ de um supercondutor por meio de um parâmetro de ordem $\Psi(\vec{r}, t)$ quântico, resulta na quantização do fluxo magnético em unidades do fluxóide Φ_0 .

A quantização do fluxo magnético é de fato observada, e isso reforça a teoria de Ginzburg-Landau. Além disso, nos vórtices magnéticos dos supercondutores do tipo II, essa teoria prevê que cada vórtice contém exatamente um fluxóide, o que é comprovado experimentalmente.

Um dispositivo formado por um anel supercondutor e uma junçãõ Josephson, como mostrado na Fig. 14.20, produz efeitos de interferência quântica, que faz com que a supercondutividade dependa da intensidade do campo magnético uniforme \vec{B} aplicado.

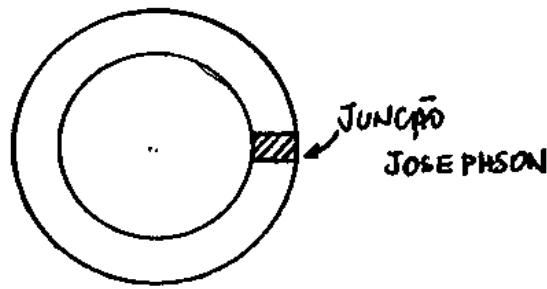


Fig. 14.20 - Dispositivo supercondutor de interferência quântica (sQUID), formado por um anel supercondutor interrompido por uma Junção de Josephson.

De acordo com a eq. (14.50), o módulo da densidade de supercorrente, é $J_s = J_{s0} \sin \theta$. Quando o fluxo magnético é Φ_0 , correspondente a uma volta completa, a fase θ correspondente vale 2π . Para um fluxo magnético Φ qualquer, a fase θ correspondente, será

$$\theta = 2\pi(\Phi/\Phi_0) \quad (14.59)$$

Tais dispositivos, conhecidos como sQUID (Superconducting Quantum Interference Device), ou dispositivo supercondutor de interferência quântica, permite medir campos magnéticos extremamente fracos, da ordem de 10^{-14} T . O sQUID já foi usado, por exemplo, para medir os campos magnéticos produzidos pelo coração e pelo cérebro humano.

Lista de Exercícios

1- Pode-se identificar que um material está no estado de superfluidez por meio de três efeitos característicos: efeito do filme migrante, efeito termomecânico e efeito fonte. Em poucas palavras, explique cada um desses efeitos.

2- O que é a condensação de Bose-Einstein? Por que átomos de ${}^3\text{He}$ podem formar condensados de Bose-Einstein, apesar de terem spins semi – inteiros?

3- Calcule a fração de átomos que se condensam no estado fundamental superfluido $N_0/N = 1 - (T/T_c)^{3/2}$ para, (a) $T = 3T_c/4$, (b) $T = T_c/2$, (c) $T = T_c/4$, e (d) $T = T_c/8$

4- Em que temperatura as quantidades de hélio superfluido e hélio normal são iguais? Justifique.

Resp.: 1,37K

5- O hidrogênio spin polarizado tem sido condensado a uma densidade de $\rho = 5 \times 10^{24} \text{ átomos} / \text{m}^3$. Calcule a temperatura crítica T_c para essa densidade assumindo-se que esse sistema comporta-se como um gás ideal.

Resp.: 47mK

6- Pode-se identificar que um material está no estado supercondutor por meio de dois efeitos característicos: efeito Meissner e efeito isótopo. Em poucas palavras, explique cada um desses efeitos.

7- Sabendo-se que a temperatura crítica do mercúrio é $T_c = 4,2\text{K}$ calcule, (a) a energia de “gap” ε_g a $T = 0$, (b) o comprimento de onda λ do fóton cuja energia é apenas suficiente para desfazer pares de Cooper no mercúrio à $T = 0$. Em que região do espectro eletromagnético se encontra tais fótons? (c) O metal se comporta como um supercondutor quando exposto a uma radiação eletromagnética de comprimento de onda menor do que o determinado no item (b)? Justifique.

8- A função de onda de um par de Cooper é a soma de ondas que descrevem os dois elétrons que compõem o par, em que os números de onda \vec{k} de cada elétron, diferem de um valor $\Delta\vec{k}$, centrado em \vec{k}_F , correspondente a um intervalo de energia $\Delta\varepsilon \sim \varepsilon_g$, centrado em ε_F . Para um dos elétrons, de

massa efetiva m^* , $\varepsilon = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ e, $\Delta\varepsilon = \frac{\hbar^2 2k\Delta k}{2m^*}$, ou $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\hbar^2 k\Delta k 2m^*}{m^* \hbar^2 k^2} = \frac{2\Delta k}{k} \sim \frac{\Delta k}{k}$, ou

ainda, para $\varepsilon = \varepsilon_F$, $k = k_F$ e $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g$, $\frac{\Delta k}{k_F} \sim \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_F}$. Tipicamente, $\varepsilon_g/\varepsilon_F \sim 10^{-4}$ e portanto, $\Delta k \sim 10^{-4} k_F$.

No topo da banda de energia, na primeira zona de Brillouin, $k = \pi/a$, isto é, nas regiões intermediárias $k \sim 1/a$, onde a é a separação interatômica cujo valor é da ordem de $a \sim 1\text{Å}$. (a) Sabendo-se que, do princípio da incerteza, $\Delta x \Delta k \sim 1$, faça uma estimativa do tamanho de um par de Cooper de energia de ligação ε_g . (b) Sabendo-se que a densidade de elétrons livres num metal é $\rho \sim 10^{22} / \text{cm}^3$, e que a fração desses elétrons, que formará pares de Cooper num estado supercondutor, é da ordem de $\Delta k/k_F$, determine a densidade ρ_s de pares de Cooper num supercondutor. (c) Calcule o volume de um par de Cooper e mostre que, nesse volume, deve conter uma quantidade da ordem de $\sim 10^6$ pares de Cooper que superpõem.

9- Para o estado supercondutor do tungstênio a temperatura crítica é $T_c = 12mK$ e o campo magnético crítico é $B_c = 10^{-4}T$. Para o tungstênio a densidade de massa é $19,3g/cm^3$ e a temperatura de Debye é $\Theta_D = 310K$.

(a) Calcule a energia do “gap” $\varepsilon_g = 2\Delta$. (b) Calcule a densidade numérica de partículas $\rho = \frac{N}{V}$ e a densidade de partículas por unidade de energia $R_0 = \frac{3}{2} \frac{\rho}{\varepsilon_F}$. (c) Calcule a densidade de energia do estado supercondutor usando a equação $W_0 = -\frac{B_c^2}{2\mu_0}$. (d) Calcule a densidade de energia do estado supercondutor usando a equação $W_0 = -\frac{R_0\Delta^2}{2}$ e compare o resultado com o obtido no item (c). (e) Calcule a profundidade de penetração λ do campo magnético no tungstênio.

10- Para o alumínio a temperatura de transição supercondutora é $T_c = 1,2K$, a temperatura de Debye é $\Theta_D = 420K$, a densidade numérica de átomos é $\rho = 6 \times 10^{28} \text{ atoms}/m^3$ e $\frac{\varepsilon_F}{k_B} = 1,4 \times 10^5 K$. (a) Calcule a constante de interação adimensional R_0F de um par de Cooper nesse material. (b) Calcule a razão

$\frac{\varepsilon_g}{k_B} = \frac{2\Delta}{k_B}$ para o alumínio. (c) Das relações da densidade de energia do estado supercondutor $W_0 = -\frac{B_c^2}{2\mu_0} = -\frac{R_0\Delta^2}{2}$, e da densidade de partículas por unidade de energia $R_0 = \frac{3}{2} \frac{\rho}{\varepsilon_F}$, encontra-se o

seguinte valor teórico para o campo magnético crítico $B_c = \Delta \sqrt{\frac{3\mu_0\rho}{2\varepsilon_F}}$. Usando essa equação, calcule o campo magnético crítico no alumínio. Sabendo-se que o valor experimental é $B_c = 10 \times 10^{-3}T$, o que se pode dizer sobre o modelo teórico. (d) Calcule a profundidade de penetração λ do campo magnético no alumínio.

Resp.: (a) 0,17, (b) 4,2K, (c) $7 \times 10^{-3}T$ (d) 11nm

11- O que é uma junção Josephson? Explique como essas junções podem ser utilizadas para construir um **Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID)**. Para que servem esses dispositivos? Cite um exemplo de sua utilidade.

12- O fluxo magnético através de um anel supercondutor é quantizado de valores $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{e}$. A que valor de campo magnético médio \bar{B} esse fluxo magnético corresponde, se o anel tem um diâmetro de 2mm?
Resp.: $6,6 \times 10^{-10}T$

CAPÍTULO 15 – MODELOS NUCLEARES

ÍNDICE

- 15.1- Introdução
- 15.2- Composição dos Núcleos
- 15.3- Estabilidade dos Núcleos e Modelo do Gás de Fermi
- 15.4- Espalhamento de Elétrons e Raio Nuclear
- 15.5- Massa Nuclear e Energia de Ligação
- 15.6- Modelo Nuclear da Gota Líquida e Equação de Weizsäcker –
Facultativo
- 15.7- Interação entre Nucleons
- 15.8- Modelo de Camadas e Números Mágicos
- 15.9- Isospin

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **4 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 15

MODELOS NUCLEARES

15.1 - Introdução

Logo após o anúncio de Roentgen da descoberta dos raios X em tubos de raios catódicos, o físico francês Antoine Henri Becquerel também interessou-se pelo assunto.

Em 1896, Becquerel envolveu uma amostra de sulfato duplo de potássio e urânio, fornecida pelo seu pai, também físico, Edmond Becquerel, em uma placa fotográfica e constatou que esta era fortemente sensibilizada mesmo quando protegida à exposições luminosas. Com essa experiência Becquerel demonstrou que o fenômeno possuía a mesma propriedade dos raios X de Roentgen de impressionar chapas fotográficas envolvidas por materiais opacos à luz.

Em 1898, Marie Curie deu ao fenômeno observado por Henri Becquerel com sal de urânio, o nome de Radioatividade.

Nessa ocasião, o casal Pierre e Marie Curie realiza uma série de experimentos envolvendo outras substâncias que apresentam o mesmo fenômeno que o sal de urânio, tais como, tório, polônio, actínio e rádio, sendo esse último a inspiração para o nome radioatividade.

Logo no início do século XX, Rutherford classifica como α , β e γ os raios emitidos pelos núcleos radioativos, de acordo com a capacidade de penetração na matéria e ionização do ar. Devese a Rutherford a descoberta de que as partículas α são núcleos de átomo de Hélio.

Logo em seguida, descobre-se que os raios β são elétrons, ou pósitrons, criados nos núcleos dos átomos e os raios γ são formas de radiação eletromagnética de comprimentos de onda muito pequenos.

Experiências de espalhamento de partículas α por átomos, realizadas em 1911 por Geiger e Marsden, mostraram que os raios nucleares variavam de 1 a 10 femtômetros ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$).

Em 1928, Gamow, Gurney e Condon, mostram que a radioatividade α é um fenômeno quântico de penetração de barreira.

Em 1932, o nêutron é descoberto por Chadwick, o pósitron por Anderson, e a primeira reação nuclear em aceleradores de partículas é observada por Cockcroft e Walton.

15.2 - Composição dos Núcleos

Experimentos com espectros de raios X, realizadas em 1913 por H. Moseley, revelam que a carga nuclear é o produto da carga de um próton com o número atômico Z que, por sua vez, é igual a aproximadamente metade do número de massa A , exceto no caso do hidrogênio onde $Z=A$, uma vez que este é formado por apenas um próton e um elétron.

Em 1920, Rutherford propõe a existência de partículas neutras no núcleo, que as chamou de nêutrons.

Em 1932, após confirmar experimentalmente a existência dos nêutrons, J. Chadwick propõe que um núcleo atômico de número de massa A contenha N nêutrons e Z prótons, tal que

$$N + Z = A \quad (15.1)$$

A ideia de que o nêutron pudesse ser uma combinação de um próton e um elétron foi logo descartada, pois espectros moleculares de algumas substâncias revelavam inconsistência entre o spin total de tais partículas e o spin nuclear. Por exemplo, o espectro molecular do Nitrogênio mostrava que o núcleo do átomo de nitrogênio deveria ter spin inteiro (bóson), enquanto que o número de massa e o número atômico assumiriam os valores $A=14$ e $Z=7$, respectivamente. Se o núcleo fosse então formado por 14 prótons e 7 elétrons (7 prótons e 7 pares elétrons-prótons para formar 7 partículas neutras), teria-se um número ímpar (21) de férmions e a natureza boscônica do núcleo seria inviabilizada.

Para que o núcleo do átomo de Nitrogênio tenha spin inteiro é necessário que, assim como os prótons, os nêutrons também sejam partículas de spin $\frac{1}{2}$.

Valores elevadas da energia cinética dos elétrons combinado com o princípio da incerteza, é também outro indício importante que impede que essas partículas possam ser encontradas em espaços tão pequenos como as regiões nucleares.

A ideia de que os neutrons não sejam formados por uma combinação de prótons e elétrons, não impede que os processos nucleares de aniquilação de neutros possam criar elétrons. Como se verá posteriormente, isso é possível e é responsável pela emissão β por núcleos de átomos radioativos.

Com base na discussão acima, conclui-se que os núcleos atômicos são constituídos por duas partículas fundamentais, os prótons e os neutrons. A primeira carregada positivamente, a segunda neutra, e ambas partículas de spin $1/2$. As massas dessas partículas são praticamente da mesma ordem de grandeza, e dadas por

$$M_p = 938,27231 \text{ MeV}/c^2 \text{ e } M_n = 939,56563 \text{ MeV}/c^2 \text{ (15.2)}$$

De fato, a maioria das características de prótons e neutrons são praticamente idênticas que, por causa disso, são genericamente denominados de nucleons.

Cada nucleon tem um momento magnético associado com seu spin dado, em termos do magneton nuclear $\mu_N = m_e/m_p \mu_B$, por

$$\mu_p = 2,792847386 \mu_N ; \mu_n = -1,91304275 \mu_N \text{ (15.3)}$$

Como na eq. (9.107) do capítulo 9, o momento magnético nuclear $\vec{\mu}_I$, é dado por

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (15.4)$$

Aqui usa-se o vetor \vec{I} para representar o spin nuclear.

Os fatores g nuclear para o próton g_p , como já mencionado na eq. (9.109), e para o nêutron g_n são, respectivamente:

$$g_{p/2} = 2,792847386 ; g_{n/2} = -1,91304275 \quad (15.5)$$

Entretanto, segundo a teoria quântica de Dirac, para qualquer partícula carregada de spin $1/2$, tal como próton ou elétron, $g_{p/2} = 1$, e para qualquer partícula neutra, também de spin $1/2$, $g_{n/2} = 0$.

A discrepância entre o resultado experimental e a teoria de Dirac para os valores de g_p e g_n , ocorre por causa de uma ação conjunta entre prótons e nêutrons no interior do núcleo, criando uma estrutura complexa não prevista na equação de Dirac.

15.3 - Estabilidade dos Núcleos e Modelo dos Gás de Fermi.

A força que mantém juntos os nucleons, tem uma natureza bem diferente da força eletrostática responsáveis pela estrutura dos átomos.

Sabe-se que as forças nucleares entre próton-próton, próton-neutron e neutron-neutron, são essencialmente idênticas. Algumas evidências de tal propriedade tem sido observadas em experiências de espalhamento entre próton-próton e neutron-neutron.

O pequeno tamanho dos núcleos é uma indicação qualitativa de que a força nuclear entre nucleons está associada a uma interação de curto alcance.

A Fig. 15.1 faz, qualitativamente, uma comparação de uma interação Coulombiana típica V_{coul} com uma interação nuclear V_{nuc} para dois prótons no interior de um núcleo atômico.

O gráfico para V_{nuc} descreve um modelo possível de energia potencial nuclear para um par de prótons num estado com spin total nulo.

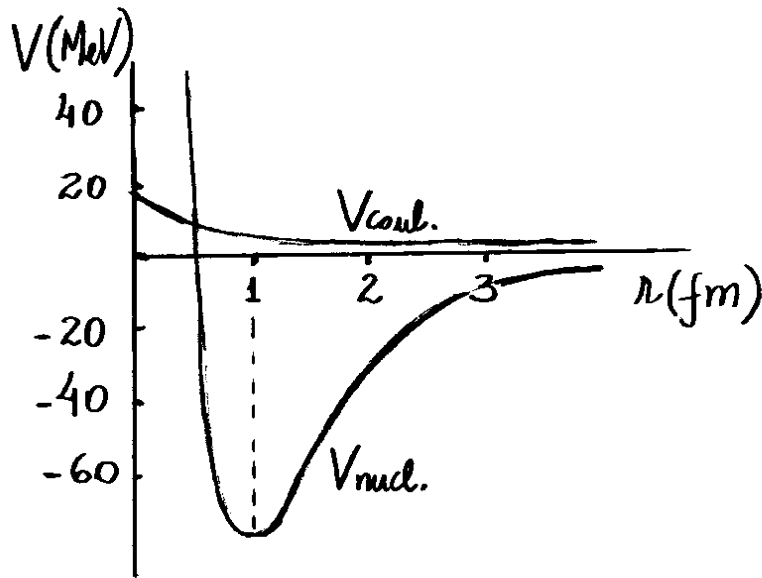


Fig. 15.1 - Energia potencial, de Coulomb $V_{\text{coul.}}$ e nuclear $V_{\text{nucl.}}$, para um sistema de dois núcleons.

A escala natural de comprimento em física nuclear é o fentometro (fm), onde

$$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$$

lido frequentemente como 1 fermi. O raio nuclear pode variar de 1 a 10 fm, enquanto o raio atômico pode chegar a $100.000 \text{ fm} = 0,1 \text{ nm}$.

Os diferentes tipos de núcleos são denominados de nuclídeos. Em 1913 F. Soddy, um dos colegas de Rutherford, propôs o conceito de isótopos, para as variedades de nuclídeos com mesmo número atômico Z e diferentes número de massa A .

Esses átomos ocupariam o mesmo lugar na tabela periódica, seriam quimicamente idênticos mas fisicamente distintos. Soddy propôs o conceito de isótopos, 20 anos antes da descoberta do nêutron, numa tentativa de explicar porque um mesmo elemento apresentava diferentes comportamentos radioativos.

Os números A e Z são utilizados para identificar os núclídeos e relacionam-se com o número de Nêutrons N de acordo com a eq. (15.1). A designação de uma espécie nuclear particular é simbolizada pela seguinte notação:

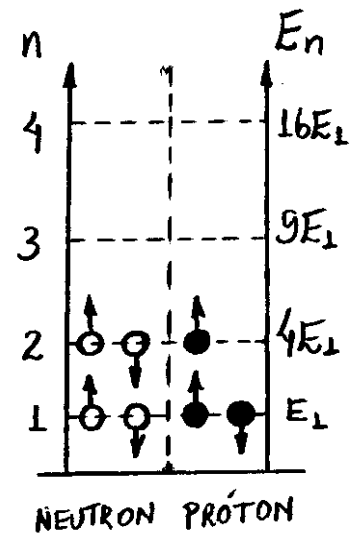
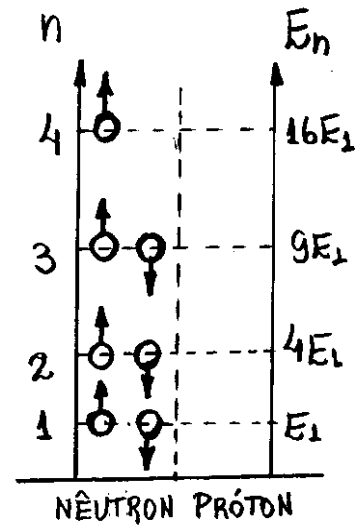
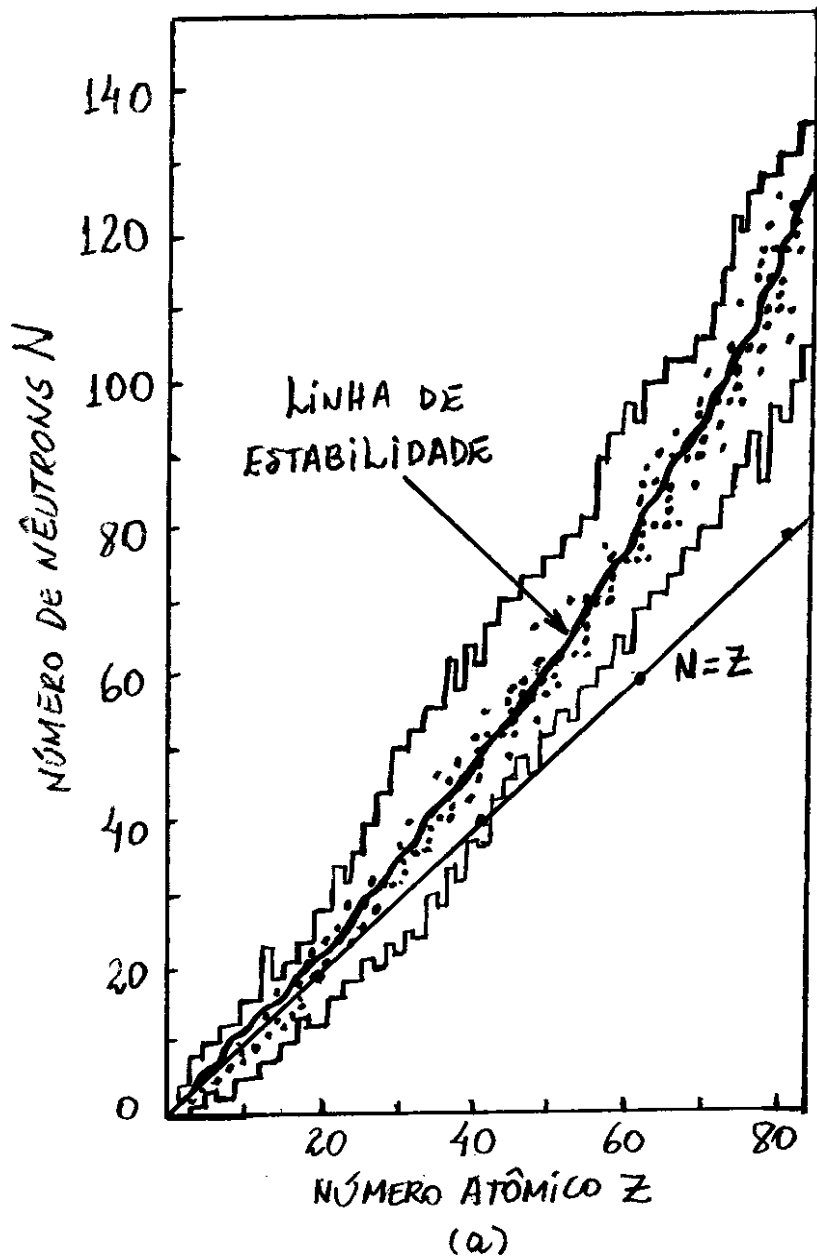
$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X_N \quad (15.6)$$

onde X é o símbolo químico para o átomo de número atômico Z .

Uma outra categoria importante de núclídeos são aqueles que possuem o mesmo número de massa A , e são conhecidos com o isóbaros.

Dos mais de 3000 núclídeos conhecidos, existem somente 266 cujos estados fundamentais são estáveis. Todos os outros são instáveis e podem decair para outros tipos de núclídeos.

A Fig. 15.2 (a) mostra um gráfico do número de nêutrons N em função do número de prótons Z para nuclídeos estáveis e instáveis com tempos de vida superiores a 1ms.



(b)

Fig. 15.2 - (a) Comportamento do número de nêutrons N em função do número de prótons Z para os nuclídeos conhecidos. (b) Distribuição de 7 nêutrons e 4 nêutrons e 3 prótons, num poço de potencial infinito.

Os pontos no gráfico indicam os 266 núclídeos estáveis e a região entre as linhas irregulares representa os núclídeos instáveis.

A linha que passa pelo meio dos núclídeos estáveis é denominada de linha de estabilidade.

A forma geral da linha de estabilidade pode ser compreendida em termos do princípio de Pauli e da repulsão eletrostática entre prótons. Seja por exemplo, um modelo simples de poco de potencial infinito para dois núcleos com diferentes número de prótons e nêutrons, como mostrado nos diagramas da Fig. 15.2(b). Deve-se notar que a energia torna-se mínima quando são iguais o número de prótons e nêutrons, e máxima se todas as partículas forem do mesmo tipo. Existe portanto, uma tendência devido ao princípio de Pauli, para que $N=Z$. Essa tendência muda um pouco quando se inclui a repulsão eletrostática entre prótons, que deve ser proporcional ao número atômico Z . Quanto maior o valor de Z um número maior de nêutrons N deve ser requerido para se alcançar a condição de menor energia. Assim, a medida que se aumenta o número atômico Z , a condição de estabilidade deve ocorrer para $N > Z$.

O modelo de poco de potencial infinito para núcleos, mostrado na Fig. 15.2(b), é conhecido como modelo do gás de Fermi, onde os núcleos são tratados como um gás de Fermi constituído como uma mistura de prótons e nêutrons.

Nesse modelo, os prótons e nêutrons movem-se livremente numa distribuição esférica, definida como o volume nuclear, comportando-se como um gás degenerado de Fermi, no qual os nucleons ocupam seus estados mais baixos de energia sem violar o princípio de Pauli. Próton e nêutron são partículas distinguíveis uma da outra, e assim o princípio de Pauli e a estatística de Fermi-Dirac podem ser aplicados aos dois nucleons separadamente.

A Fig. 15.3 mostra poços de potenciais constantes para representar o movimento livre de cada uma das partículas nucleares distintas. O efeito de repulsão Coulombiana entre prótons é representado por pontos $V_p(r) > 0$, no gráfico $V_p(r)$ em função de r .

Em cada caso, assume-se um grande número de níveis de energia, com ocupação total para todos aqueles que estão abaixo do nível de Fermi (E_{F_n} para nêutrons e E_{F_p} para prótons).

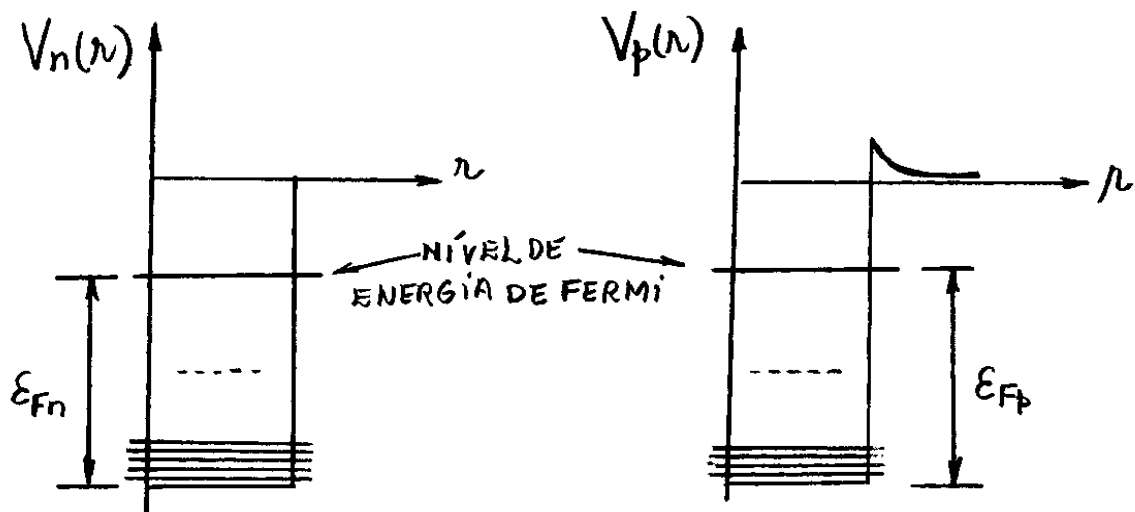


Fig. 15.3 - Interação nuclear entre, (a) neutrão e, (b) prótons de acordo com o modelo dos gás de Fermi.

15.4 - Espalhamento de Elétrons e Raio Nuclear.

Todos os métodos utilizados para medir raios nucleares, mostram que são proporcionais a raiz cúbica do número de massa A . O raio nuclear pode ser encontrado, principalmente, por meio de experimentos de espalhamento de elétrons, analogamente aquele executado por Rutherford com partículas α .

Para esse método, adota-se um modelo esférico para os núcleos e representa-se a densidade de carga nuclear $\rho(r)$ por uma distribuição de Fermi-Dirac, dada por

$$\rho(r) = \frac{\rho_0}{1 + e^{(r-R)/\alpha}} \quad (15.7)$$

onde, os parâmetros R e α controlam a variável radial r . O coeficiente ρ_0 é proporcional a densidade de carga centrada em $r=0$

$$\rho(r) = \frac{\rho_0}{1 + e^{-R/\alpha}} \quad (15.8)$$

tal que $\rho_0 \approx \rho(0)$ para $R \gg \alpha$. Pode-se compreender o significado desse modelo observando-se o gráfico da Fig. 15.4.

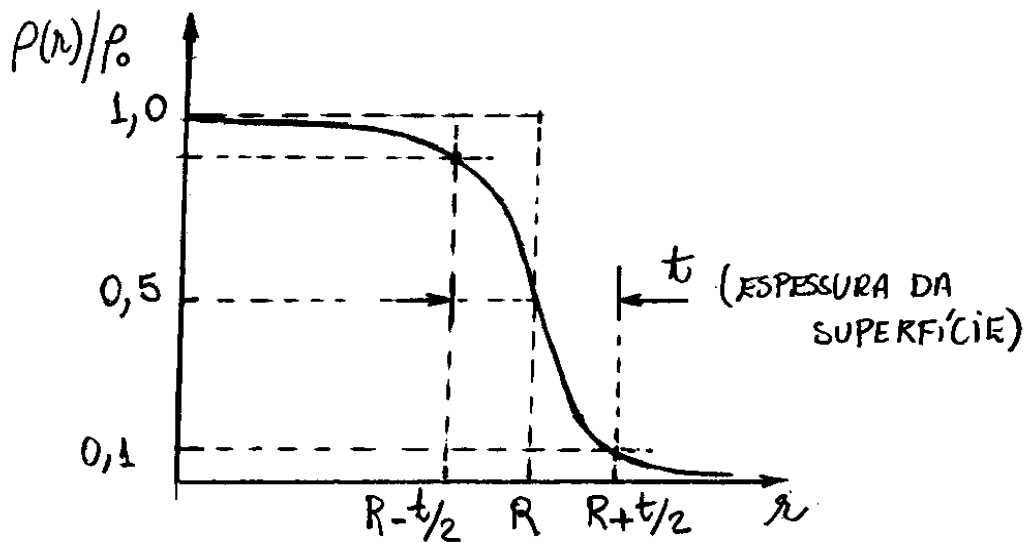


Fig. 15.4 - Parametrização da densidade de carga Nuclear.

O gráfico mostra que a densidade de carga nuclear $\rho(r)$ cai de $\frac{1}{2}\rho_0$ quando $r=R$, e cai de $0,9\rho_0$ a $0,1\rho_0$ sobre uma pequena distância t definida como a espessura da superfície nuclear.

Particularmente, o gráfico mostra que $\rho(r)/\rho = 0,1$ para $r = R + t/2$ que, substituída na eq. (15.7), fornece

$$0,1 = \frac{1}{1 + e^{(R+t/2-R)/\alpha}} \Rightarrow 1 + e^{t/2\alpha} = 10$$

$$\Rightarrow e^{t/2\alpha} = 3^2 \Rightarrow \frac{t}{2\alpha} = 2 \ln 3$$

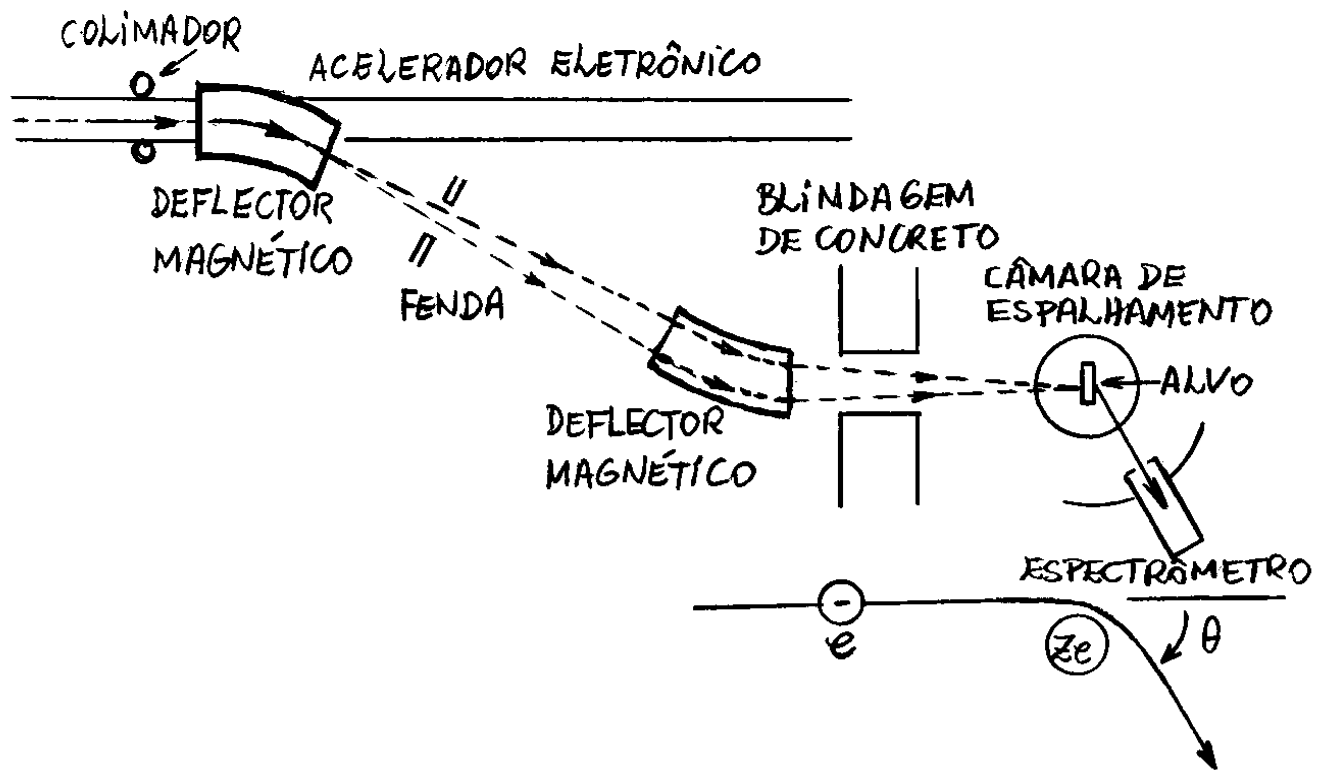
ou

$$t = 4\alpha \ln 3 \quad (15.9)$$

isto é, a espessura t da superfície nuclear está relacionada diretamente ao parâmetro α da eq. (15.7).

Medidas refinadas da estrutura nuclear foram realizadas após o desenvolvimento dos aceleradores de partículas. A primeira série dessas medidas foram executadas por Robert Hofstadter e colaboradores a partir de 1953, utilizando o acelerador linear de Stanford (SLAC \rightarrow Stanford Linear Accelerator).

O experimento é mostrado na Fig. 15.5, e utiliza feixes de elétrons com energias entre 200 e 500 MeV.



15.5 - Diagrama do experimento de espalhamento de elétrons com o acelerador de Stanford.

O equipamento inclui um acelerador de elétrons, defletoras magnéticas, um alvo espalhador de uma espécie X , e um espectrômetro para detectar elétrons espalhados elasticamente em direções angulares θ . A distribuição angular dos elétrons espalhados determina o padrão de difração gerado pelos núcleos espalhadores.

Analogamente ao estudo de espalhamento de partículas α por Rutherford, a distribuição de intensidades de elétrons de alta energia, é apresentada frequentemente

em termos de uma seção de choque diferencial de espalhamento $d\sigma/d\Omega$.

A Fig. 15.6 mostra um exemplo de espalhamento de elétrons de energia $\Delta E = 420$ MeV, por um alvo de ${}^6\text{C}$. A energia do elétron é tal que o comprimento de onda correspondente seja menor que o raio nuclear da amostra.

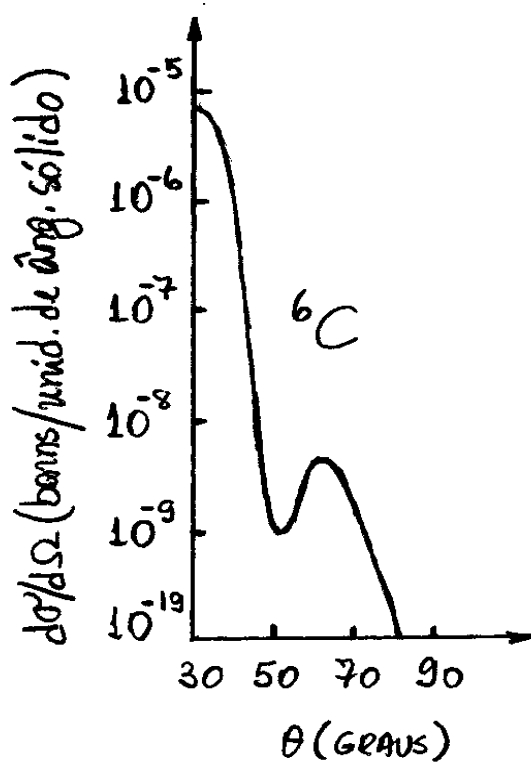


Fig. 15.6 - Figura de difração de elétrons em núcleos espalhadores de ${}^6\text{C}$, para elétrons incidente de energia $\Delta E = 420$ MeV.

Considerando o feixe de elétrons incidente como uma onda plana de comprimento de onda λ , o processo de espalhamento será equivalente à difração da luz por uma abertura circular de diâmetro D . Assim, o primeiro mínimo da figura de difração ocorre, quando

$$\sin\theta = 1,22 \frac{\lambda}{D} = 0,61 \frac{\lambda}{R} \quad (15.10)$$

onde $R = D/2$ é o raio nuclear.

Para uma dada energia dos elétrons incidente, as figuras de difração observadas para núcleos de número de massa A mais elevados, apresentam mínimos adicionais cada vez mais próximos entre si. Este fato, juntamente com a eq. (15.7), mostra que o raio da distribuição de carga nuclear aumenta com o aumento de A .

Resultados quantitativos são apresentados na Fig. 15.7, onde as curvas fornecem as densidades de carga $\rho(r)$ obtidas para alguns núcleos, dentre eles ${}^6\text{C}$.

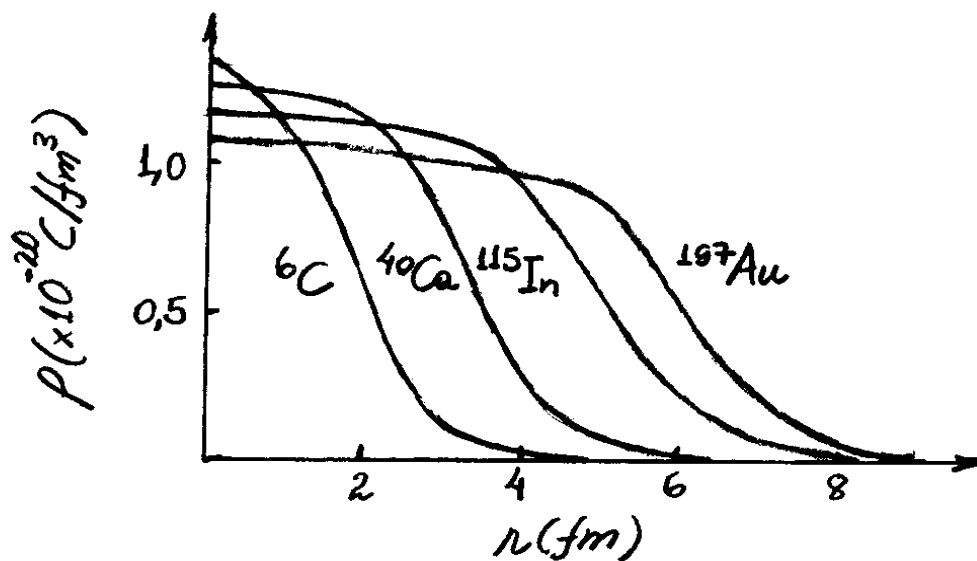


Fig. 15.7 - Densidade de carga nuclear para alguns núcleos, obtidas a partir de experimentos de espalhamento de elétrons de alta energia.

Normalizando cada uma dessas curvas tal que se tenha um máximo $\rho(r)/\rho_0 = 1$, e comparando-os com o modelo teórico dado na Fig. 15.4, pode-se

concluir, que

$$R = R_0 A^{1/3} \quad (15.11)$$

com $R_0 = 1,07 \text{ fm}$, e

$$t = 2,4 \text{ fm} \quad (15.12)$$

Outros métodos confirmam a dependência do raio nuclear com o número de massa A como o da eq. (15.11). Em geral, tais métodos produzem valores de R_0 que variam entre 1,18 e 1,40 fm.

Exemplo 15.1 - FACULTATIVO.

Utilize o modelo do gás de Fermi para partículas nucleares para calcular a energia total $E = E_z + E_n$ de tais partículas.

Da eq. (15.11) os núcleos tem um volume esférico determinado pelo número de massa A :

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi R_0^3 A$$

De acordo com a eq. (11.72), as energias de Fermi são:

$$E_{F_p} = \frac{1}{2M} \left(\frac{3\pi^2 \hbar^3}{V} Z \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{3\pi^2}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 A} Z \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} \left(\frac{9\pi}{4} \frac{Z}{A} \right)^{2/3} \quad (15.13)$$

para prótons e, similarmente

$$E_{F_n} = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} \left(\frac{9\pi}{4} \frac{N}{A} \right)^{2/3} \quad (15.14)$$

para neutrons. Nessas equações, Z e N são os números de prótons e neutrons, respectivamente, e M é a massa comum de ambas as partículas.

Lembrando-se da eq. (11.74), $E = \frac{3}{5} N E_F$, que dá a energia total das partículas em termos do número de partículas N e da energia de Fermi E_F , tem-se

$$E_Z = \frac{3}{5} Z E_{F_Z} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{MR_0^2} Z \left(\frac{9\pi}{4} \frac{Z}{A} \right)^{2/3} = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{MR_0^2} A \left(\frac{Z}{A} \right)^{5/3} \quad (15.15)$$

para prótons e, similarmente

$$E_N = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{MR_0^2} A \left(\frac{N}{A} \right)^{5/3} \quad (15.16)$$

para neutrons.

Pode-se perceber uma certa simetria em energia dos núcleos por causa de um certo desvio em torno da igualdade $Z=N=A/2$. É conveniente introduzir, portanto, uma mudança de variável, tal que

$$N = \frac{A}{Z} + \xi \quad \text{e} \quad Z = \frac{A}{Z} - \xi \quad (15.17)$$

ou,

$$\frac{N}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2\xi}{A} \right) \quad \text{e} \quad \frac{Z}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2\xi}{A} \right)$$

Dessas equações obtém-se a seguinte expressão binomial:

$$\begin{aligned} \left(\frac{Z}{A} \right)^{5/3} + \left(\frac{N}{A} \right)^{5/3} &= \left(\frac{1}{2} \right)^{5/3} \left[\left(1 - \frac{2\xi}{A} \right)^{5/3} + \left(1 + \frac{2\xi}{A} \right)^{5/3} \right] \\ &= \left(\frac{1}{2} \right)^{5/3} \left[1 - \frac{5}{3} \frac{2\xi}{A} + \frac{5}{9} \left(\frac{2\xi}{A} \right)^2 + \dots + 1 + \frac{5}{3} \frac{2\xi}{A} + \frac{5}{9} \left(\frac{2\xi}{A} \right)^2 + \dots \right] \\ &= \left(\frac{1}{2} \right)^{2/3} \left(1 + \frac{20}{9} \frac{\xi^2}{A^2} + \dots \right) \quad (15.18) \end{aligned}$$

Substituindo-se essa expansão na soma das eqs. (15.15) e (15.16), obtém-se para energia total do sistema de núcleons a seguinte expressão:

$$E = E_Z + E_N = \frac{3}{40} (9\pi)^{2/3} \frac{\hbar^2}{M R_0^2} \left(A + \frac{20}{9} \frac{\xi^2}{A} \right) \quad (15.19)$$

para a segunda ordem em ξ . Essa equação deve contribuir para a energia de repouso do núclídeo A_X .

15.5 - Massa Nuclear e Energia de Ligação

O experimento de Thomson para medidas de e/m mostrava-se capaz de detectar também diferenças em massa de íons positivos de um determinado elemento. Experiências como essa, forneceram as primeiras evidências da existência de dois isótopos de átomos de Neônio de números de massa $A=20$ e $A=22$. A notação da massa atômica tem sido introduzida para representar a massa média sobre todas as abundâncias de isótopos estáveis dos elementos.

Em 1919, F.W. Aston desenvolve a primeira versão iônica do experimento de Thomson. O instrumento, mostrado na Fig. 15.8 para casos de amostras gasosas, separa isótopos de acordo com suas massas, fornece uma medida precisa das massas dos íons observados e, por causa disso, ficou conhecido como espectrômetro de massa.

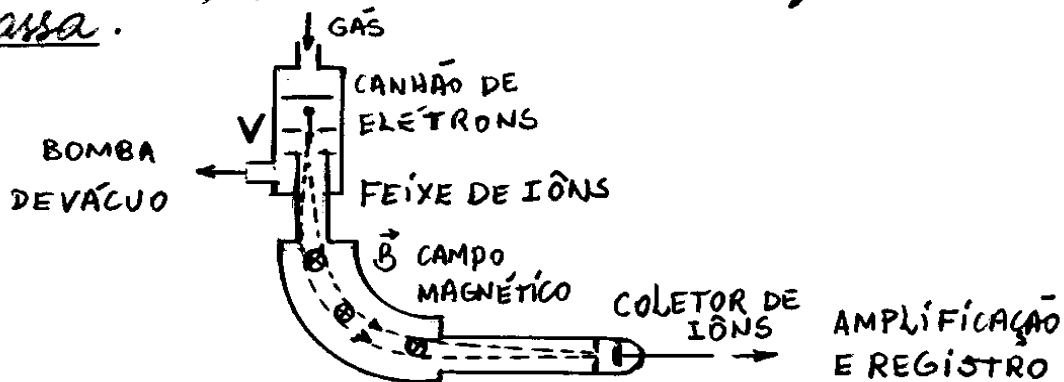


Fig. 15.8 - Montagem típica de um espectrômetro de massa.

Na montagem da Fig. 15.8, os átomos de uma amostra gasosa a baixa pressão, são bombardeados com elétrons para formar íons positivos. Campos elétricos e magnéticos guiam as cargas para um detector de íons que são coletados separadamente de acordo com suas massas.

A voltagem V acelera os íons à uma velocidade v que são então, defletidos em uma trajetória circular de raio R por um campo magnético \vec{B} . Íons não relativísticos de massa M e carga e , adquire uma energia cinética

$$\frac{1}{2} M v^2 = eV \quad (15.20)$$

e uma força centrípeta

$$M \frac{v^2}{R} = Bev$$

ou

$$v = BR \frac{e}{M}$$

que, substituída na eq. (15.20), resulta

$$\frac{M}{e} = \frac{(BR)^2}{2V} \quad (15.21)$$

O espectrômetro de massa opera com valores fixos de B e R e emprega uma voltagem variável para que se possa coletar íons com diferentes razões M/e . Essa técnica produz espectros de massa como o mostrado na Fig. 15.9 para o caso de átomos de Xenônio.

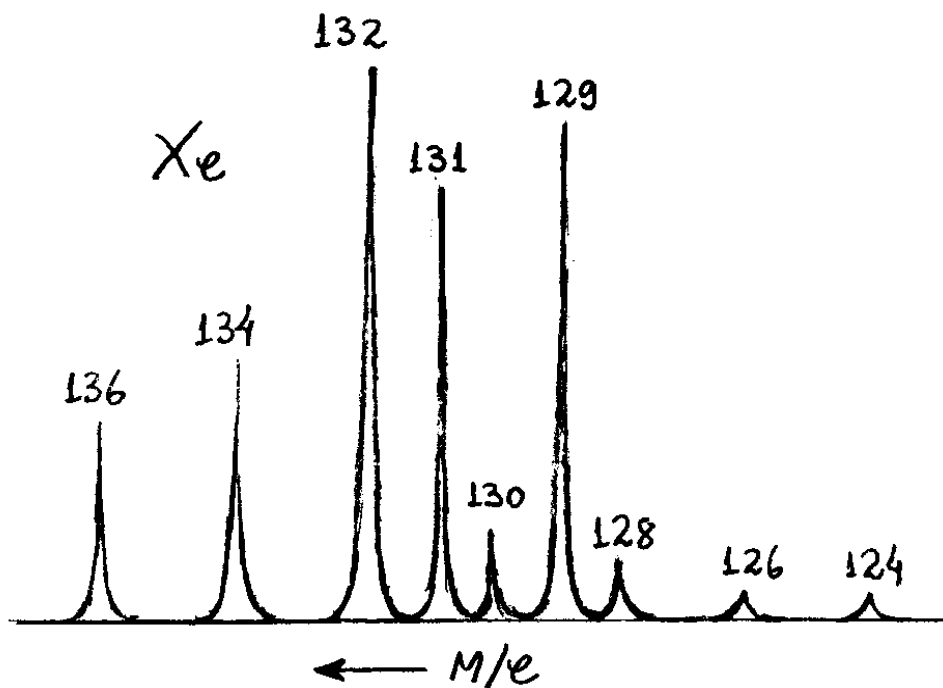


Fig. 15.9 - Espectro de massa do Xenônio mostrando abundâncias relativas de 9 isótopos estáveis.

As massas das partículas microscópicas podem ser medidas com mais precisão comparando-se a massa desconhecida com as massas de certas partículas padrões.

Sabe-se que a energia de ligação E_b mantém juntas um agregado de partículas por interações atrativas. Tal energia pode ser definida em termos de energias relativísticas de repouso, como

$$E_b = \sum_i M_i c^2 - M c^2 \quad (15.22)$$

onde $M c^2$ é a energia de repouso do agregado de partículas em relação ao centro de massa e, $M_i c^2$ são as energias de repouso de cada partícula do agregado individualmente.

Para o caso de um átomo neutro de Z elétrons, a eq. (15.22) reduz-se, a

$$E_b(\text{átomo}) = [M(\text{núcleo}) + Z m_e - M(\text{átomo})] c^2 \quad (15.23)$$

Tais energias de ligação atômica assumem valores de 13,6 eV, 13,6 eV e 79,0 eV para o hidrogênio, deutério e Hélio, respectivamente. Deve-se lembrar que o deutério (${}^2\text{H}$) é o hidrogênio cujo o núcleo tem um próton e um nêutron.

Para o caso de um núcleo de Z prótons e N nêutrons, a eq. (15.22) reduz-se, a

$$E_b(\text{núcleo}) = [Z M_p + N M_n - M(\text{núcleo})] c^2 \quad (15.24)$$

Somando-se as eq. (15.23) e (15.24), obtêm-se

$$E_b(\text{núcleo}) + E_b(\text{átomo}) = [ZM_p + NM_n + Zm_e - M(\text{átomo})]c^2$$

Como as energias de ligação dos átomos são da ordem de keV e as energias de ligação dos núcleos são da ordem de MeV, quase sempre se despreza a primeira nos estudos de física nuclear tal que, a equação anterior, torna-se

$$E_b(\text{núcleo}) = [Z(M_p + m_e) + NM_n - M(\text{átomo})]c^2 \quad (15.25)$$

O termo $M_p + m_e$ corresponde a massa do átomo de hidrogênio ${}^1\text{H}$, de modo que a eq. (15.25) fornece a energia de ligação de um núclídeo ${}^A_Z\text{X}$, como

$$E_b({}^A_Z\text{X}) = [ZM({}^1\text{H}) + NM_n - M({}^A_Z\text{X})]c^2 \quad (15.26)$$

onde $M({}^A_Z\text{X})$ e $M({}^1\text{H})$ referem-se as massas atômicas de átomos neutros que, após ionizados, podem ser determinadas diretamente por espectrometria de massa.

Para os casos de um próton ${}^1\text{H}^+$ e um íon deutério ${}^2\text{H}^+$ (partícula formada por um próton e um nêutron), a eq. (15.26) fornece

$$E_b({}^2\text{H}^+) = [1 \times M({}^1\text{H}^+) + 1 \times M_n - M({}^2\text{H}^+)]c^2$$

ou,

$$M_n = \frac{1}{c^2} E_b(^2\text{H}^+) + M(^2\text{H}^+) - M(^1\text{H}^+) \quad (15.27)$$

Experiências com reações nucleares de colisões entre íons de deutério ($^2\text{H}^+$), permite encontrar a energia de ligação entre o próton e o neutrão nesse íon. Experiências como essa, aliada a eq. (15.27), mostram que a "massa atômica" do neutrão, é

$$M_n = 1,008665 \text{ uma} \quad (15.28)$$

Adotando-se o valor de M_n , dado na eq. (15.28), e resultados de experiências de espectrometria de massa, é possível calcular a energia de ligação $E_b(^A\text{X})$ para qualquer nuclídeo ^AX da tabela periódica. A Fig. 15.10 mostra um gráfico da energia de ligação por nucleon E_b/A para vários nuclídeos como função do número de nucleons A .

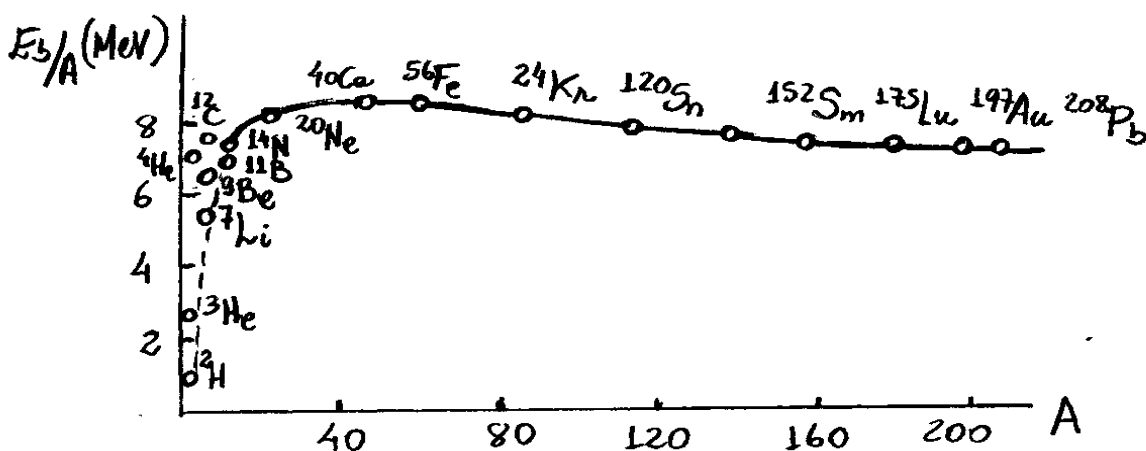


Fig. 15.10 - Energia de ligação por nucleon em função do número de nucleons, obtido por A. H. Wapstra e K. Bos.

É interessante observar que a energia de ligação por nucleon tem uma certa estabilidade em torno de 8 MeV por nucleon para todos os núcleos com $A > 16$. Esse comportamento indica um fenômeno de saturação que reflete a natureza de curto alcance das forças nucleares.

Exemplo 15.2 :

A unidade de massa atômica (uma) é definida em termos do carbono ^{12}C , como

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} M(^{12}\text{C}) \quad (15.29)$$

(a) Converta 1 uma para o sistema internacional de medidas (MKS) e, calcule a energia de repouso correspondente.

(b) Sabendo-se que uma amostra de carbono apresenta dois isótopos estáveis ^{12}C e ^{13}C , com massas atômicas e abundâncias isotópicas, dadas na Tabela abaixo:

	^{12}C	^{13}C
MASSA ATÔMICA (uma)	EXATAMENTE 12	13,00335482
ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA (%)	98,90	1,10

Calcule o peso atômico (Média das massas atômicas) desse elemento.

(c) Sabendo-se que $M(^1\text{H}) = 1,007825 \text{ uma}$, Calcule a energia de ligação por nucleon para o ^{12}C .

$$(a) 1 \text{ uma} = \frac{1}{12} M(^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} \frac{12 \text{ g/mol}}{6,0221 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1,6606 \times 10^{-24} \text{ g}$$

ou,

$$1 \text{ uma} = 1,6606 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (15.30)$$

A energia de repouso, é

$$1 \text{ uma} c^2 = 1,6606 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (2,9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = 1,492 \times 10^{-10} \text{ J}$$

ou,

$$1 \text{ uma} c^2 = 931,50 \text{ MeV} \quad (15.31)$$

(b) Peso Atômico $\equiv P(\text{C}) = 0,9890 \times 12 + 0,0110 \times 13,00335482$

ou,

$$P(\text{C}) = 12,011 \text{ uma} \quad (15.32)$$

(c) Para o ^{12}C , $Z=N=6$, tal que a eq. (15.26), fornece

$$E_b(^{12}\text{C}) = [6(1,007825) + 6(1,008665) - 12] c^2 = 0,09894 c^2$$

Como, $1 \text{ uma} c^2 = 931,50 \text{ MeV}$, então

$$E_b(^{12}\text{C}) = 0,09894 \times 931,50 \text{ MeV} = 92,16 \text{ MeV}$$

A energia de ligação por nucleon é, então

$$\frac{E_b}{A} (^{12}\text{C}) = \frac{92,16 \text{ MeV}}{12} = 7,680 \text{ MeV}$$

15.6 - Modelo Nuclear da Gota Líquida e Equação de Weizsäcker - FACULTATIVO.

No início da década do ano de 1930, notava-se que a densidade de matéria nuclear e a Energia de ligação por nucleon eram aproximadamente as mesmas para a maioria dos núcleos estáveis. Essa característica levou os pesquisadores a comparar o núcleo com uma gota líquida, que também apresenta uma densidade constante, no caso, de moléculas.

Para se remover moléculas de uma gota líquida é necessária uma energia de vaporização, que é proporcional ao número de moléculas, da mesma forma que a energia de ligação E_b é proporcional ao número de nucleons.

Utilizando o modelo nuclear da gota líquida, em 1935, C.F. von Weizsäcker propõe uma equação semi-empírica que permite calcular a energia de ligação nuclear $E_b(A, Z)$ e, conseqüentemente, a massa nuclear a partir da eq. (15.26). Tal equação, conhecida como equação de Weizsäcker, é dada por

$$E_b(A, Z) = a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_4 \frac{(A/2 - Z)}{A} + E_5 \quad (15.33)$$

O primeiro termo tem sua origem no fato que a energia de ligação por nucleon é aproximadamente constante $E_b/A = a_1$, como revelado no gráfico da Fig. 15.10. A energia

$$E_{b1} = a_1 A$$

é denominada de energia de volume, pois a dependência linear com A está relacionada ao volume de uma esfera cujo raio varia com $A^{1/3}$, como na eq. (15.11), em que $R = R_0 A^{1/3}$.

O segundo termo é uma correção do primeiro. Nucleons que estão na superfície do núcleo tem menos interação com vizinhos do que os nucleons internos. Como a área da superfície é proporcional a $R^2 = R_0^2 A^{2/3}$, então essa energia é proporcional a $A^{2/3}$, isto é

$$E_{b2} = -a_2 A^{2/3}$$

Tal energia, conhecida como correção de superfície, é análoga a tensão superficial observada nas superfícies dos líquidos.

O sinal negativo é necessário por que um menor número de interação implica numa energia de ligação menor. Este termo é responsável pela queda brusca da energia de ligação por nucleon para pequenas valores de A , como observado na Fig. 15.10.

O terceiro termo está associado à repulsão entre prótons. Pode-se recorrer a teoria eletromagnética para calcular a energia potencial média U armazenada numa esfera uniforme de carga $Q = Ze$ e raio R .

A partir da lei de Gauss mostra-se que os campos elétricos \vec{E} , dentro e fora, dessa esfera são, respectivamente:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Qr}{R^3} \hat{r} \quad \text{para } r \leq R$$

e

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \hat{r} \quad \text{para } r > R$$

Como a densidade de energia armazenada num campo elétrico \vec{E} , é dada por $\mu = dU/dv = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$, então

$$U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \int E^2 dV = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left[\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{R^3} \right)^2 \int_0^R r^2 r^2 d\Omega + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} Q \right)^2 \int_R^\infty \frac{1}{r^2} r^2 d\Omega \right]$$

onde, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, é o elemento de ângulo sólido. Executando-se os cálculos, obtém-se

$$U = \frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{R} = \frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{R_0 A^{1/3}}$$

uma vez que $R = R_0 A^{1/3}$ para núcleos atômicos.

Logo, deve-se concluir que

$$E_{b3} = -a_3 \frac{Z^2}{A^{2/3}}$$

O sinal negativo é necessário porque a repulsão entre prótons deve diminuir a energia de ligação nuclear.

O quarto termo,

$$E_{b4} = -a_4 \frac{(A/2 - Z)^2}{A} = -a_4 \frac{[\frac{1}{2}(N+Z) - Z]^2}{A} = -a_4 \frac{(N-Z)^2}{4A}$$

é um termo empírico de origem quântica que está associado com as propriedades fermiônicas dos nucleons, e inclui o fato que a energia do núcleo aumenta quando $N \neq Z$, como ilustrado na Fig. 15.2. Esse termo, conhecido como termo de simetria, anula-se quando $N=Z$ e independe do sinal de $N-Z$.

O quinto termo, dado por

$$E_5 = E_{b5} = \begin{cases} + \frac{a_5}{A^{3/4}} & \text{para } Z \text{ e } N \text{ pares} \\ - \frac{a_5}{A^{3/4}} & \text{para } Z \text{ e } N \text{ ímpares} \\ 0 & \text{para } Z \text{ e } N \text{ de paridades} \\ & \text{diferentes} \end{cases}$$

é também um termo empírico que inclui a tendência que os núcleons tem de formar pares com núcleons idênticos. Esse termo, conhecido como termo de paridade, aumenta a energia de ligação nuclear para núcleos com Z e N pares e diminui para núcleos com Z e N ímpares.

Combinando-se a eq. (15.33) com a eq. (15.26), obtém-se uma versão semi-empírica da fórmula de Weizsäcker para a massa nuclear:

$$M(A, X) = ZM(^1_1\text{H}) + (A - Z)M_n - \frac{1}{c^2} \left[a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_4 \frac{(A/2 - Z)^2}{A} + E_5 \right] \quad (15.34)$$

onde $N = A - Z$ na eq. (15.33). Essa equação é uma fórmula semi-empírica porque as constantes a_1, a_2, a_3, a_4 e a_5 são determinadas por um ajuste da eq. (15.34) a dados experimentais. Um excelente ajuste é obtido com os seguintes parâmetros:

$$a_1 = 15,76 \text{ MeV} ; a_2 = 17,81 \text{ MeV} ; a_3 = 0,7105 \text{ MeV}$$

$$a_4 = 94,80 \text{ MeV} ; a_5 = 39 \text{ MeV}$$

O comportamento da fórmula semi-empírica da massa nuclear $M(A, Z)$ como função do número atômico Z , estabelece um critério de estabilidade dos núcleos quando estes são organizados como isóbaros (mesmos valores de A). A eq. (15.34) descreve uma função quadrática de $M(A, Z)$ com Z , cujo ponto de mínimo pode ser determinado da seguinte condição:

$$\frac{\partial M}{\partial Z} c^2 = [M(^4\text{H}) - M_n] c^2 + 2a_3 \frac{Z}{A^{1/3}} + 2a_4 \frac{Z - A/2}{A} = 0$$

ou,

$$Z \equiv Z_A = \frac{A}{2} \frac{a_4 + [M_n - M(^4\text{H})] c^2}{a_4 + a_3 A^{2/3}} \quad (15.35)$$

Assim, a eq. (15.34) prevê um isóbaro de número de massa A estável (massa nuclear $M(A, Z)$ mínima), quando o número atômico Z satisfaz a eq. (15.35). A Fig. 15.11 ilustra o comportamento de $M(A, Z)$ com Z para três escolhas consecutivas de número de massa A .

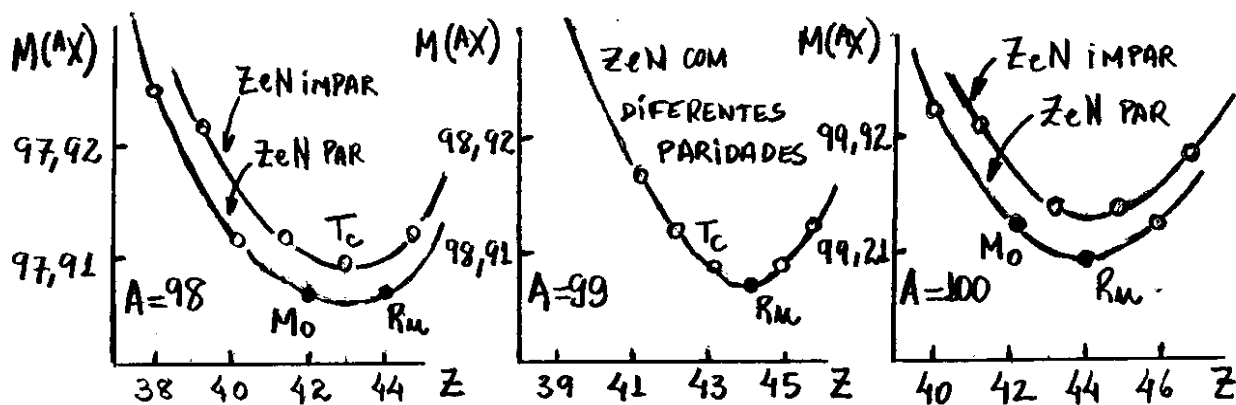


Fig. 15.11 - Massas isobáricas em função do número atômico para três valores consecutivos do número de massa A .

Quando A é ímpar, ou Z e N tem paridades diferentes, $E_5 \equiv 0$ e, nesse caso, a eq. (15.34) fornece uma parábola única. Entretanto, se A é par, o termo E_5 desloca o gráfico para baixo quando Z e N são pares e para cima quando Z e N são ímpares.

Na Fig. 15.11, os isóbaros estáveis são $^{98}_{42}\text{Mo}$ e $^{98}_{44}\text{Ru}$ para $A=98$, $^{99}_{44}\text{Ru}$ para $A=99$, e $^{100}_{42}\text{Mo}$ e $^{100}_{44}\text{Ru}$ para $A=100$.

Deve-se notar que o nuclídeo Tecnécio $^{A}_{43}\text{Tc}$ aparece nas três partes da Fig. 15.11 e que, em nenhuma delas essa espécie é estável. De fato, não existe nenhuma estabilidade do nuclídeo $^{A}_{43}\text{Tc}$ para qualquer valor de A . O tecnécio Tc ($Z=43$) e o paramécio Pm ($Z=61$), são os únicos nuclídeos não-estáveis no domínio dos elementos estáveis abaixo do bismuto Bi ($Z=83$).

15.7 - Interação entre Nucleons

Nas seções anteriores, considerou-se somente as propriedades globais de todos os núcleos, sem se preocupar com detalhes da estrutura nuclear. Nesta seção pretende-se ilustrar esse importante aspecto da física nuclear utilizando o sistema nuclear mais simples, o déuteron (${}^2\text{H}$), formado por um próton e um nêutron.

O déuteron é simbolizado por d , tem número de massa $A=2$, é um sistema simples por ter somente uma interação próton-nêutron. Resultados experimentais mostram que o déuteron tem energia de ligação e raio nuclear, dados por

$$E_b({}^2\text{H}) = 2,225 \text{ MeV} ; R_d = 2,1 \text{ fm} \quad (15.36)$$

O momento angular de spin \vec{I} do déuteron é obtido da adição dos spins do próton \vec{S}_p , do nêutron \vec{S}_n e do momento angular orbital \vec{L} do sistema próton-nêutron, isto é

$$\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}_p + \vec{S}_n \quad (15.37)$$

A Fig. 15.12 mostra um diagrama que ilustra essa composição vetorial.

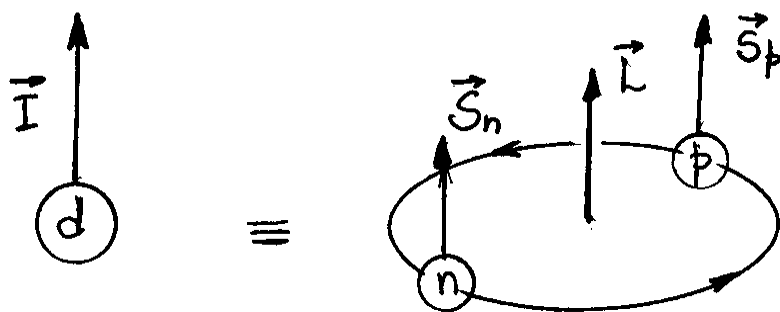


Fig. 15.12. Contribuições orbital e de spin do próton e nêutron para o spin do dêuteron.

Os termos da eq. (15.37) tem generalizaçãõ obvias para núcleos contendo Z prótons e N neutrons:

$$\vec{L} = \sum_{k=1}^Z \vec{L}_{pk} + \sum_{k=1}^N \vec{L}_{nk} ; \quad \vec{S}_p = \sum_{k=1}^Z \vec{S}_{pk} ; \quad \vec{S}_n = \sum_{k=1}^N \vec{S}_{nk} \quad (15.38)$$

Vale a pena mencionar aqui que as eq. (15.37) e (15.38), utilizadas para núcleos complexos, refere-se ao acoplamento LS discutido na secãõ 10.9 do capítulo.10. Assim como o caso atômico, o acoplamento LS só pode ser usado quando a interaçãõ entre partículas é dominante em relaçãõ a interaçãõ spin-órbita. Também como no caso atômico, isso deve ocorrer quando o número de partículas nucleares é pequeno. Na próxima secãõ será analisado certos aspectos que só podem ser compreendidos com a utilizaçãõ do acoplamento jj.

De acordo com as regras de quantização para momentos angulares, tem-se

$$I = \hbar \sqrt{i(i+1)} \quad ; \quad I_z = \hbar m_i$$

onde $m_i = -i, \dots, i$. Para tal construção, adota-se um número quântico de spin nuclear i semi-inteiro para um núclídeo de número de massa A ímpar, e inteiro para o caso em que A é par. Para o caso do déuteron, cujo número de massa A é par, tem-se $i=1$.

Deve-se reconhecer a analogia das eqs. (15.37) e (15.38) com o momento angular total \vec{J} na teoria de átomos complexos. Portanto, a notação espectroscópica $^{2s+1}L_j$, utilizada para a descrição dos estados atômicos num acoplamento LS, também pode ser adotada na descrição dos estados nucleares simplesmente substituindo-se j e m_j por i e m_i , isto é

$$^{2s+1}L_i \quad (15.39)$$

Uma configuração spin-paralelo ($s=1$) para o déuteron num estado orbital $l=0$, é consistente com o valor medido $i=1$. Invocando-se então a notação (15.39), pode-se referir ao déuteron como possuindo um estado

$$^3S_1 \quad (15.40)$$

Na seção 8.7 do capítulo 8 discutiu-se as condições de paridade para harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. A relação

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

dada na eq. (8.69), resume tais condições de operação de simetria.

Em termos dos números quânticos n, l, j , os estados de spin e paridade nucleares, são definidos por:

$$i^p \quad (15.41)$$

onde, $i=j$ e $p = \text{ sinal de } (-1)^l$. Particularmente, no caso do deuteron, tem-se uma paridade positiva do tipo:

$$1^+ \quad (15.42)$$

uma vez que, $i=1$ e $l=0$.

O fato de que o estado nuclear do deuteron $l=0$ existe para $\beta=1$, mas não para $\beta=0$, mas não para $\beta=0$, é uma evidência de que a interação nuclear entre duas partículas depende dos spins dessas partículas.

Tal efeito ocorre por causa de uma estrutura hiperfina devido a um acoplamento spin-spin, análogo ao discutido no Capítulo 9. Uma expressão da forma $\vec{S}_p \cdot \vec{S}_n$ pode resultar num desdobramento de energia associados aos dois spins $s=0$ e $s=1$ no estado $l=0$ de um sistema próton-nêutron. Evidentemente, a situação não é exatamente a mesma a que ocorre no desdobramento hiperfino atômico, pois no caso nuclear a dinâmica não tem origem eletromagnética.

O estado orbital $l=0$ descreve uma distribuição de probabilidade esfericamente simétrica que define a forma do núcleo.

A distribuição de carga nuclear do deuteron resulta num pequeno momento de quadrupolo elétrico

$$Q_d = 2,82 \times 10^{-3} e \times \text{barn} \quad (15.43)$$

o qual é responsável por uma pequena deformação da forma esférica desse núcleo. A unidade $e \times \text{barn}$, onde e é a carga do elétron e $\text{barn} = 10^{-28} \text{m}^2$, para o momento de quadrupolo elétrico é apropriada na física nuclear.

O momento de quadrupolo elétrico clássico Q , é definido em termos de uma densidade de carga $\rho(\vec{r})$, por

$$Q = \int (3z^2 - r^2) \rho(\vec{r}) d\tau \quad (15.44)$$

onde, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. O núcleo é alongado quando $Q > 0$ e achatado quando $Q < 0$, ambos relativamente ao eixo z .

O momento de quadrupolo elétrico quântico para o deuteron é definido em termos do valor esperado de Q , como se segue:

$$\langle Q \rangle = e \int \Psi^* (3z_p^2 - r_p^2) \Psi d\tau = \frac{e}{4} \int \Psi^* (3z^2 - r^2) \Psi d\tau \quad (15.45)$$

onde $\vec{r} = 2\vec{r}_p$ e $z = 2z_p$ estão associados as coordenadas de um sistema de dois corpos formado por um próton e um nêutron, como ilustra a Fig. 15.13.

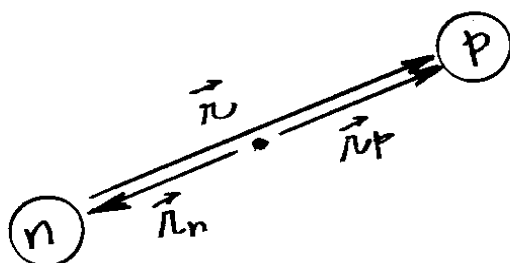


Fig. 15.13. - Sistema de dois corpos formando um deuteron.

Pode-se mostrar que $\langle Q \rangle = 0$ para um estado $l=0$. Assim, o pequeno valor observado de Q_d pode ser explicado somente se a função de onda do deuteron tem uma pequena parcela $l \neq 0$ compondo o estado 3S_1 .

Deve-se rejeitar a possibilidade de uma contribuição $l=1$ para o estado do deuteron, pois isso implicaria numa paridade errada. Escolhendo-se então a próxima opção $l=2$, conclui-se que o estado do deuteron é uma combinação de estados

$${}^3S_1 \quad \text{e} \quad {}^3D_1 \quad (15.46)$$

Deve-se ressaltar que a propriedade de tripleto de spin é mantida, pois $s=1$ e $l=2$ podem ainda ser combinados para preservar o número quântico $i=1$ do spin nuclear.

Resultados experimentais mostram que o momento de dipolo magnético do deuteron,

$$\mu_d = 0,8574 \mu_N \quad (15.47)$$

Deve-se lembrar que, da eq. (15.3), $\mu_p \approx 2,7928 \mu_N$ e $\mu_n \approx -1,9130 \mu_N$. A pequena probabilidade de ocorrência da correção $l=2$,

justifica a pequena discrepância entre os momentos magnéticos $\vec{\mu}_d$ e $\vec{\mu}_p + \vec{\mu}_n$.

As propriedades quânticas do dêuteron podem ser compreendidas com a ajuda da equação de Schrödinger.

É suficiente assumir que na interação entre nucleons do dêuteron, o acoplamento spin-spin tem somente um efeito secundário e que, portanto, a força nuclear deve estar associada integralmente a um potencial central $V(r)$ entre as duas partículas.

Nota-se que o dêuteron pode ser tratado adequadamente com o uso de um poco de potencial quadrado, parametrizado por uma profundidade V_0 de largura $r=r_0$, como mostra a Fig. 15.14.

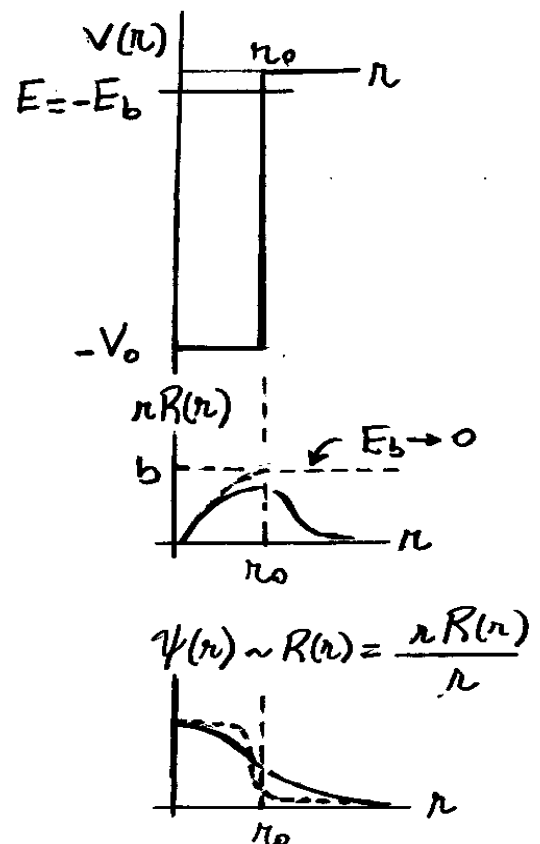


Fig. 15.14 - Modelo do potencial quadrado para a ligação das partículas do dêuteron.

Supondo-se que o próton e o nêutron tem mesma massa M , então, para o sistema mostrado na Fig. 15.13, pode-se adotar uma massa reduzida $\mu = \frac{1}{2}M$ e coordenadas vetoriais, dadas por

$$\vec{r}_p = \vec{r}_n = \frac{1}{2} \vec{r} \quad (15.48)$$

Assumindo-se que o dêuteron seja descrito por um estado puro 3S_1 com autovalor de energia $-E_b$, então a função de onda deve assumir a seguinte forma:

$$\psi(r) = R(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{R(r)}{\sqrt{4\pi}} \quad (15.49)$$

pois, neste caso, $l=0$ e $m_l=0$.

A função radial $R(r)$ satisfaz a eq. (8.71) do Capítulo 8:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + V_{ef}(rR) = E(rR)$$

onde

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) = V(r)$$

pois $l=0$. Adotando-se $\mu = M/2$ e $E = -E_b$, a equação radial, torna-se

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR) - \frac{M}{\hbar^2} [V(r) + E_b] (rR) = 0 \quad (15.50)$$

ou, para o modelo do poço de potencial qua-
drado

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) + \frac{M}{\hbar^2}(V_0 - E_b)(rR) = 0 \quad ; \quad r < r_0$$

e,

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) - \frac{M}{\hbar^2}E_b(rR) = 0 \quad ; \quad r > r_0$$

Adotando-se os números de onda,

$$k = \frac{\sqrt{ME_b}}{\hbar} \quad e \quad K = \frac{\sqrt{M(V_0 - E_b)}}{\hbar} \quad (15.51)$$

as equações anteriores, torna-se

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) + K^2(rR) = 0 \quad ; \quad r < r_0$$

e,

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) - k^2(rR) = 0 \quad ; \quad r > r_0$$

cujas soluções, são

$$rR(r) = \begin{cases} a \sin Kn & ; \quad r < r_0 \\ b e^{-kn} & ; \quad r > r_0 \end{cases} \quad (15.52)$$

Uma solução $rR(r) \sim \cos Kn$ ou, $R(r) \sim \cos Kn/n$,
não pode ser adotada para $r < r_0$, pois
 $R(0) \sim 1/0 \rightarrow \infty$. Do mesmo modo, a solução

$rR(r) \sim e^{kn}$, ou, $R(r) \sim 1/n e^{kn}$, também não

pode ser adotada para $r > r_0$, pois $R(\infty) \rightarrow \infty$.

Na Fig. 15.14 observa-se o comportamento das funções $rR(r)$ e $\psi(r)$ de acordo com as eqs. (15.52) e (15.49).

Das eqs. (15.52), a condição de continuidade da função $rR(r)$ e da sua derivada em $r=r_0$, fornece

$$a \sin Kr_0 = b e^{-kr_0} \quad \text{e} \quad K a \cos Kr_0 = -k b e^{-kr_0}$$

Dividindo-se a segunda equação pela primeira, obtém-se

$$K \operatorname{ctg} Kr_0 = -k \quad (15.53)$$

ou, das eqs. (15.51)

$$\frac{\sqrt{M(V_0 - E_b)}}{\hbar} \operatorname{ctg} \frac{\sqrt{M(V_0 - E_b)}}{\hbar} r_0 = -\frac{\sqrt{ME_b}}{\hbar}$$

ou ainda

$$\operatorname{ctg} \frac{\sqrt{M(V_0 - E_b)}}{\hbar} r_0 = -\sqrt{\frac{E_b}{V_0 - E_b}} \quad (15.54)$$

Se $E_b \ll V_0$, ou $E_b \rightarrow 0$, como se sugere na Fig. 15.13, a relação geral dada na eq. (15.54), torna-se

$$\operatorname{ctg} \frac{\sqrt{MV_0}}{\hbar} r_0 = 0$$

ou

$$\frac{\sqrt{MV_0}}{\hbar} r_0 = \frac{\pi}{2} \quad \text{para } E_b \rightarrow 0 \quad (15.55)$$

Nessas condições, as eqs. (15.51) fornecem

$$k=0 \quad \text{e} \quad K = \frac{\sqrt{MV_0}}{\hbar} = \frac{\pi}{2r_0} \quad \text{para } E_b \rightarrow 0 \quad (15.56)$$

e as eqs. (15.52), tornam-se

$$rR(r) = \begin{cases} a \sin(\pi r / 2r_0) & ; r < r_0 \\ b & ; r > r_0 \end{cases} \quad (15.57)$$

para o caso limite $E_b \rightarrow 0$. O comportamento dessa solução é representada pela curva traçada na Fig. 15.14.

Nota-se que quando $E_b \rightarrow 0$ a solução $\psi(r)$ fica restrita somente ao interior do poço de potencial. A forte descontinuidade da autofunção $\psi(r)$ implica que este estado é incapaz de revelar detalhes da força entre núcleons com boa resolução.

A condição geral pode ser analisada graficamente, fazendo-se uma mudança de variável $Kr_0 = \mu$ na eq. (15.53), tal que

$$\frac{\mu}{r_0} \operatorname{ctg} \mu = -k$$

ou

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{k r_0} \quad (15.58)$$

A solução dessa equação transcendental é representada por pontos de interseção dos gráficos das funções $\operatorname{tg} \mu$ e $-\mu/k r_0$, como mostra a Fig. 15.15.

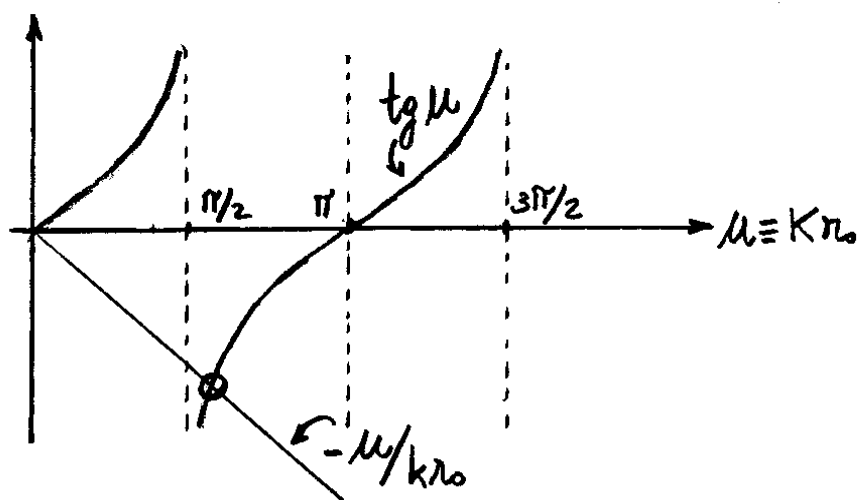


Fig. 15.15 - Solução geral para o dêuteron no modelo do poço de potencial quadrado.

A Fig. 15.15 indica a seguinte condição para a solução, $\pi/2 < k r_0 < \pi$, ou

$$\pi/2 < \frac{\sqrt{M(V_0 - E_b)}}{\hbar} r_0 < \pi \quad (15.59)$$

Quando $E_b \rightarrow 0$, ou $k = \sqrt{M E_b}/\hbar \rightarrow 0$, a Fig. 15.14 mostra que, $K r_0 \rightarrow \pi/2$, ou

$$K \rightarrow \pi/2r_0$$

que concorda com a conclusão obtida da eq. (15.56).

No modelo discutido acima para a interação entre núcleons não leva em conta o efeito do caroço repulsivo de curto alcance presentes em tais pares de partículas. Esse efeito poderia ser considerado se o poço quadrado da Fig. 15.14 fosse substituído pela forma mostrada na Fig. 15.16.

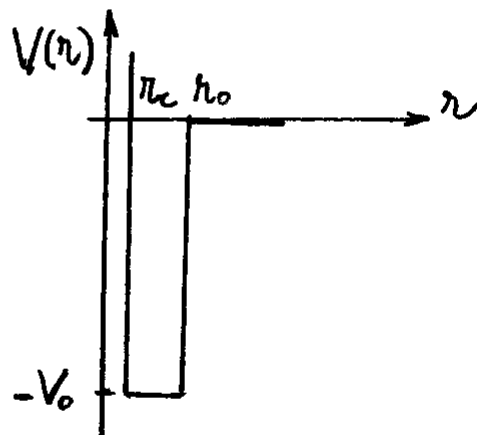


Fig. 15.16 - Poço de potencial quadrado incluindo um caroço infinitamente repulsivo de raio r_c . Parâmetros realísticos para o deutério nesse sistema modelo são: $V_0 = 70 \text{ MeV}$, $r_0 = 1,7 \text{ fm}$ e $r_c = 0,4 \text{ fm}$.

Por causa da repulsão infinita nas vizinhanças de $r=0$, a autofunção $\psi(r)$ deve ser modificada de modo a anular-se no interior do caroço repulsivo.

15.8 - Modelo de Camadas e Números Mágicos.

Deseja-se discutir aqui um método apropriado que permita compreender o comportamento de núcleos que contêm qualquer número de nucleons. Assim como átomos complexos, deve-se recorrer a métodos de aproximação para se estudar núcleos complexos.

O método da partícula independente de Hartree-Fock, utilizado com sucesso em átomos complexos, é também uma estratégia produtiva para núcleos complexos, ressaltando-se obviamente as diferenças entre os dois sistemas. Particularmente, constata-se que a força nuclear seja dominada por interações não-centrais entre pares de nucleons. Entretanto, pode-se pensar num modelo de potencial central no qual um nucleon independente seja submetido a uma força média gerada por todas as outras partículas nucleares.

O princípio de exclusão de Pauli, juntamente com a teoria do campo central, tem sido invocado para construir o modelo de camadas em sistemas atômicos. O mesmo processo também tem sido adotado com sucesso em sistemas nucleares.

O modelo de camada para núcleos já tem sido mencionado na seção 15.3. Observou-se que os números mágicos referem-se a quantidades limiares de prótons e neutrons em núcleos estáveis.

A Fig. 15.17 mostra um gráfico da distribuição de população de alguns núcleos estáveis em função do número de prótons e neutrons, no qual é colocado em evidência a sequência de números mágicos.

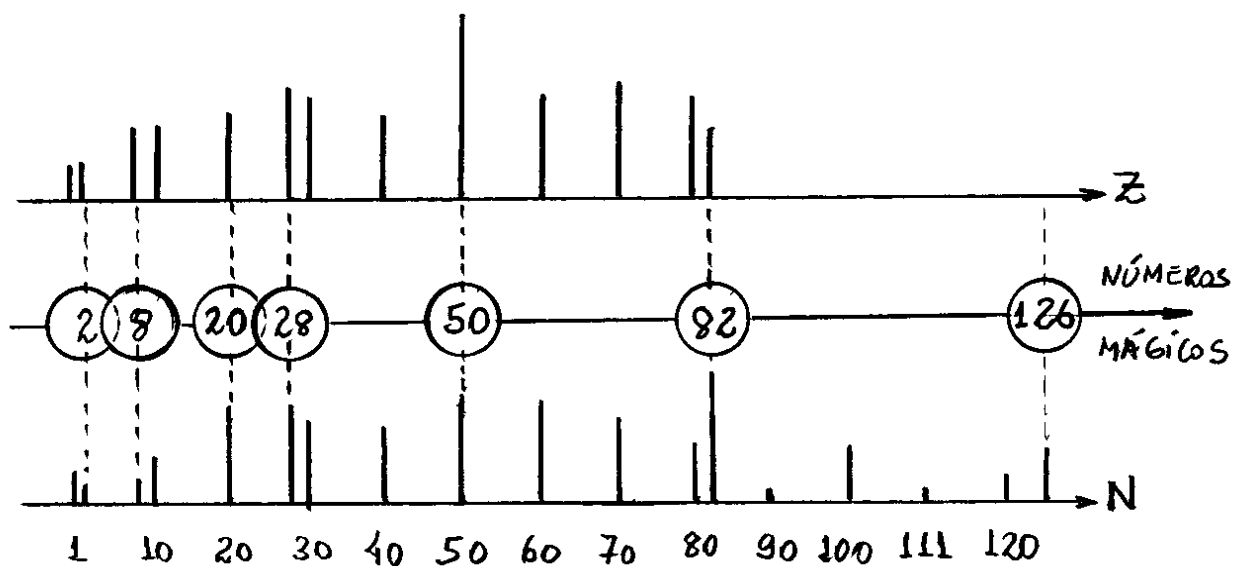
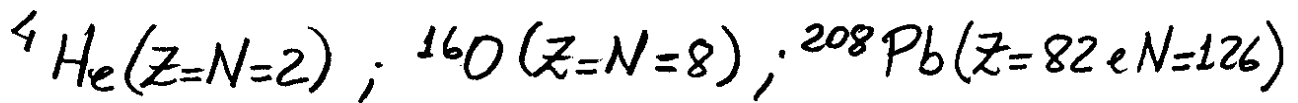


Fig. 15.17. Distribuição de população de núcleos estáveis em função do número de prótons e neutrons.

A Figura mostra um grande acúmulo de núcleos para $Z=20$ (Cálcio), $Z=50$ (Estanho), $N=20$ e $N=82$. Nota-se que o núcleo ^{40}Ca é duplamente mágico com $Z=N=20$.

Outros núcleos duplamente mágicos com estabilidade usual, são:



A Fig. 15.18 mostra o comportamento da energia de separação de nêutrons em função do número de nêutrons para alguns isóbaros conhecidos.

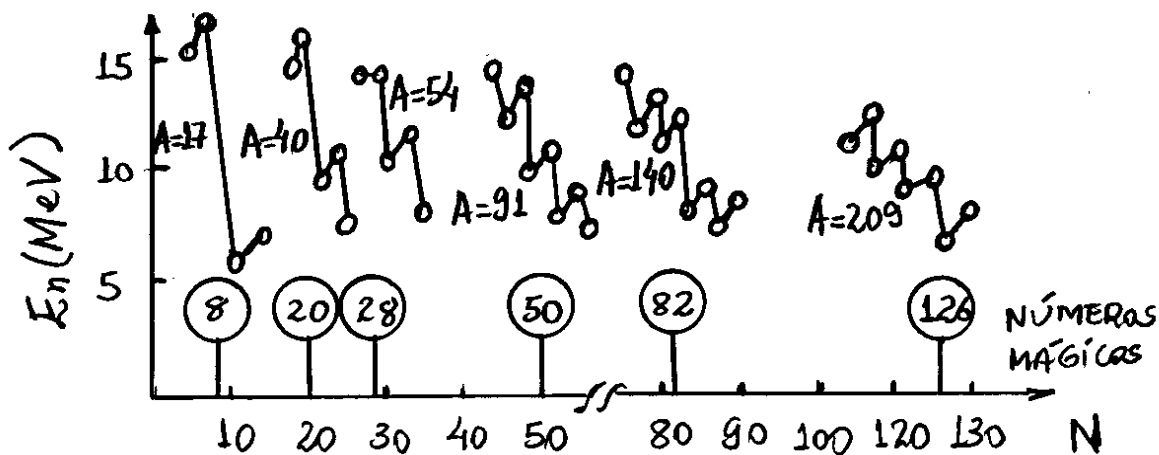


Fig. 15.18 - Energia de separação entre nêutrons em função do número de nêutrons para alguns isóbaros conhecidos.

Quando se observa a energia de separação entre núcleons, nas vizinhanças dos números mágicos, entra-se evidências do modelo de camadas para núcleos. O comportamento observado na Fig. 15.18 para núcleos, é análogo ao que ocorre com a energia de ionização de sistemas atômicos discutido no Capítulo 10.

Na Figura observa-se claramente quedas abruptas de E_n para determinadas variações de números de números de nêutrons N , indicando a presença de camadas fechadas no interior do núcleo. Um comportamento similar é obtido para a energia de separação entre prótons.

Para construir o modelo de camada em sistemas nucleares, assume-se uma energia potencial central $V_c(r)$ para cada nucleon tal que seja possível aplicar as propriedades de quantização do momento angular aos estados de cada partícula. Este procedimento permite nivelar os estados em termos de números quânticos (n, l, m_l, m_s) relativas a uma única partícula, tal que a autofunção para um nucleon num estado estacionário possa assumir a seguinte forma:

$$\Psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) (\uparrow \text{ ou } \downarrow) \quad (15.60)$$

A função radial $R_{nl}(r)$ e, conseqüentemente, o autovalor de energia E_{nl} , depende da escolha do potencial $V_c(r)$.

Na eq. (10.13) do capítulo 10, concluiu-se que a forma apropriada para a equação diferencial radial, é

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR_{nl}) + \frac{2M}{\hbar^2} [E_{nl} - V_{el}(r)] (rR_{nl}) = 0 \quad (15.61)$$

onde

$$V_{el}(r) = V_c(r) + \frac{\hbar^2}{2Mr^2} l(l+1) \quad (15.62)$$

O modelo requer então a escolha de uma função $V_c(r)$ para descrever o campo central. O modelo simplista do poco de potencial quadrado mostrado na Fig. 15.13 seria, a princípio, uma boa proposta para $V_c(r)$. Entretanto, é possível obter os níveis de energia E_{nl} , mais precisamente, utilizando-se pocos de potenciais suavizados mais realísticos.

A Fig. 15.19 mostra os níveis de energia E_{nl} e degenerescências no modelo de camadas para os casos de potencial central $V_c(r)$, assumindo a forma simplista de um poco de potencial quadrado e uma forma de poco de potencial suavizado.

Obviamente esses resultados devem variar com a escolha do número de massa A .

As degenerescências existem em todos os níveis, exatamente como no caso atômico, por causa da independência da energia com os números quânticos m_l e m_s .

Dessa forma, cada valor de energia E_{nl} corresponde a

$$2(2l+1)$$

estados degenerados, ou orbitais, que podem ser ocupados por nucleons.

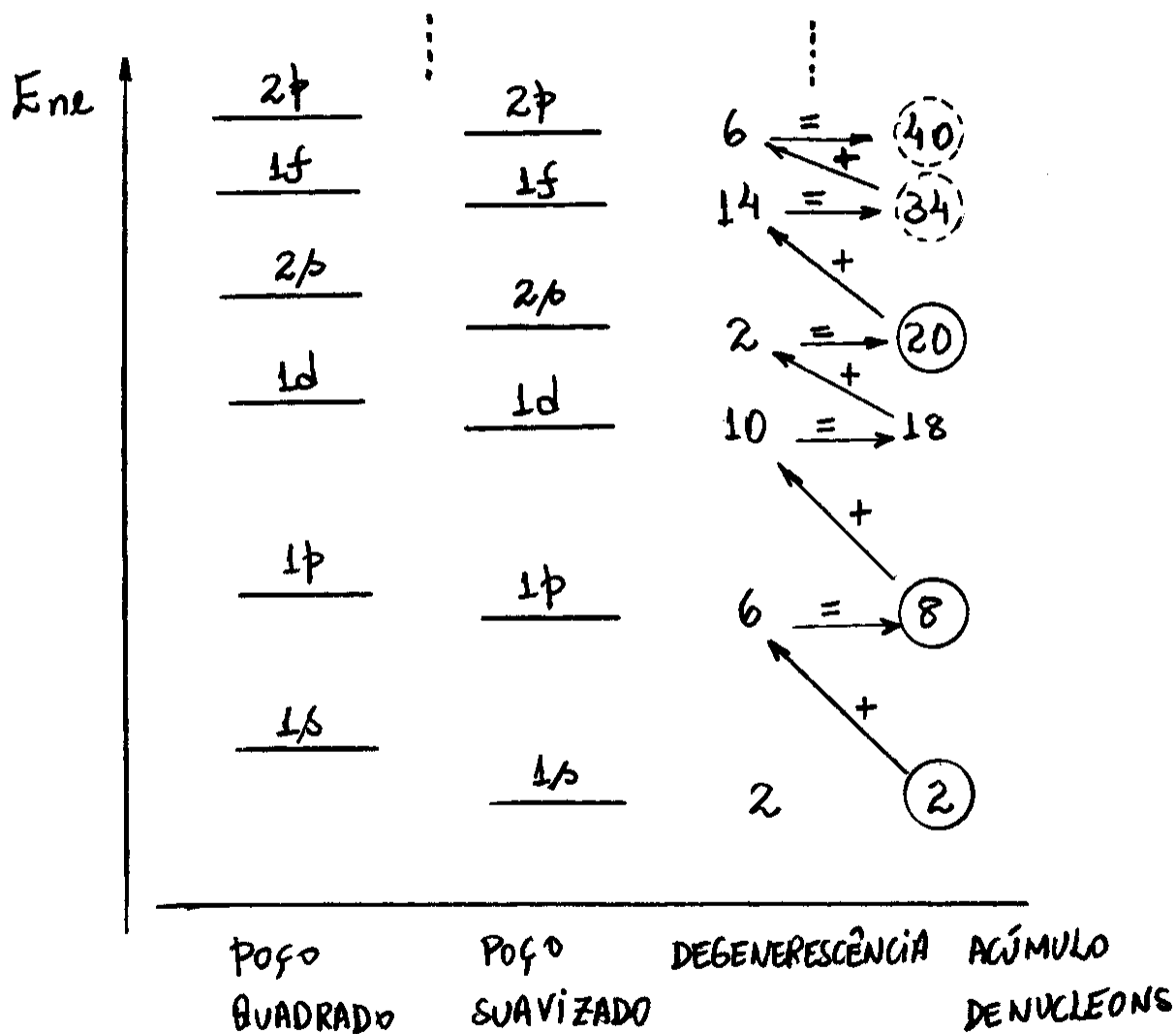


Fig. 15.19 - Níveis de energia e degenerescências para um poço de potencial quadrado e um poço de potencial suavizado.

Na verdade, a descrição acima para os níveis de energia no modelo de nucleons independentes, aplica-se corretamente somente no caso de nêutrons. No caso de prótons deve-se adicionar efeitos de repulsão Coulombiana entre essas partículas.

Esse aspecto adicional deve elevar a energia potencial e introduzir uma barreira repulsiva para o próton. O resultado deve gerar uma configuração de energias qualitativamente similar àquela mostrada na Fig. 15.19, exceto por uma elevação geral em todas as níveis de energia.

O acúmulo de nucleons nas subcamadas ne resulta nos números mágicos associados aos intervalos expressivos de energia. Somente os três primeiros números mágicos previstos, envolvidos na Fig. 15.19 por círculos contínuos, concordam com números mágicos conhecidos. Isso se deve a não inclusão de efeitos similares a interação spin-órbita observados em átomos.

Sabe-se que o acoplamento spin-órbita em átomos causa um desdobramento dos níveis de energia E_{nl} para todos os estados orbitais $l \neq 0$ da partícula independente.

O desdobramento ocorre por causa da presença de diferentes contribuições de energia para dois diferentes valores do número quântico j do momento angular total ($j = l \pm 1/2$ para $l \neq 0$).

Por causa do intenso potencial de curto alcance e do sinal negativo atribuído aos núcleons, pode-se admitir que no caso nuclear o desdobramento spin-órbita seja mais intenso e invertido em relação ao caso atômico, como sugere a Fig. 15.20.

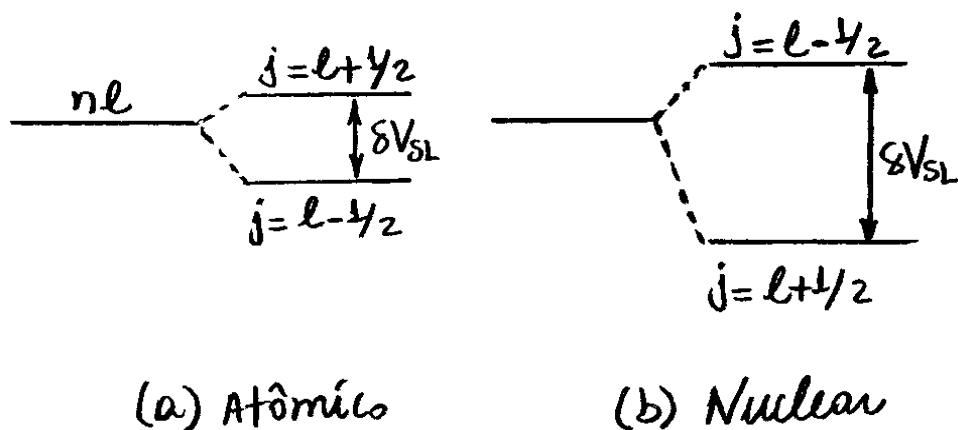


Fig. 15.20. Desdobramento do nível de energia E_{nl} devido ao acoplamento spin-órbita, (a) para átomos e, (b) para núcleos.

A ideia de um intenso e invertido desdobramento spin-órbita para as transições nucleares, foi introduzida em 1949 por M. Goeppert-Mayer e J.H.D. Jensen, e foi uma das mais importantes contribuições para a compreensão da estrutura nuclear.

A Fig. 15.21 mostra como o desdobramento spin-órbita influencia os níveis de energia. Éne de nucleons independentes no modelo de camadas.

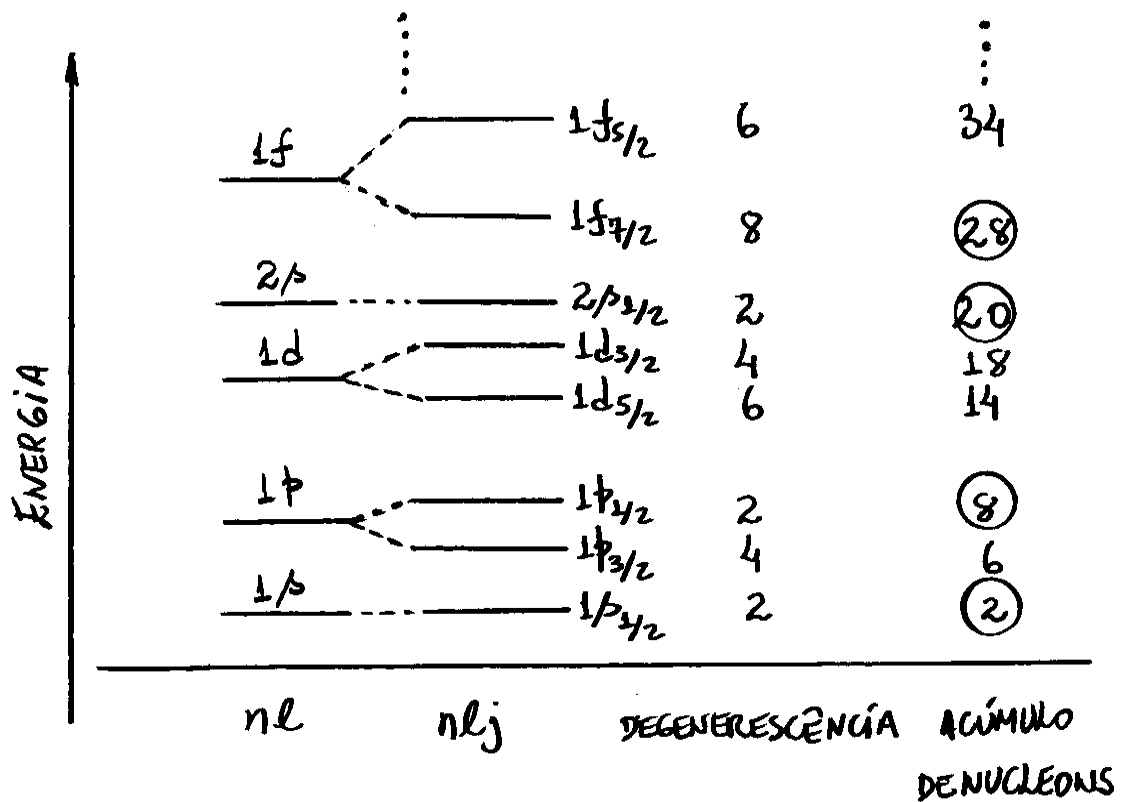


Fig. 15.21 - Níveis de energia nuclear incluindo interação spin-órbita.

Pode-se notar que agora o número de nucleons acumulados reproduz com sucesso os números mágicos conhecidos. É importante ressaltar que ambos, magnitude intensa e desdobramento invertido, atribuídos a interação spin-órbita, garantem a ordenação correta dos números mágicos.

A representação dos estados de nucleons independentes em termos dos números quânticos $(nljm_j)$, permite identificar o momento angular total \vec{J} de um nucleon formalizado, por

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (15.63)$$

Como o núcleo é formado por A nucleons, o momento angular de spin nuclear \vec{I} pode ser escrito em termos da eq. (15.63), como

$$\vec{I} = \sum_{k=1}^A \vec{J}_k = \sum_{k=1}^A (\vec{L}_k + \vec{S}_k) \quad (15.64)$$

Deve-se notar que os momentos angulares orbital e spin, são adicionadas de acordo com o esquema de acoplamento-jj. O acoplamento-jj deve ser usado sempre que a interação spin-órbita é dominante, como é o caso em questão.

A interação spin-órbita desdobra cada nível de energia E_{nl} , com $l \neq 0$, em pares de níveis de energia E_{nlj} . Cada nível de energia com números quânticos (nlj) , define uma subcamada nuclear de $2j+1$ estados degenerados, correspondentes aos vários valores de m_j associados a cada valor de j , que podem ser ocupados por nucleons.

Pelas mesmas razões do caso atômico, discutido no capítulo 10, os núcleos tem paridade par para qualquer subcamada totalmente ocupada. Conseqüentemente, o spin nuclear e a paridade do estado fundamental são determinados somente pela dinâmica dos nucleons da última subcamada incompleta do núcleo.

Na subcamada incompleta, dois prótons ou dois nêutrons, com valores opostos de m_j , tem grande probabilidade de estarem próximos, pois ambos definem uma mesma densidade de probabilidade espacial. Assim, além de ocorrer um cancelamento do momento angular, como no caso dos caroços atômicos,

$$L_{\text{caroço}} = \sum_{\text{caroço}} L_i = 0 \quad \text{e} \quad S_{\text{caroço}} = \sum_{\text{caroço}} S_i = 0$$

tais partículas emparelhadas ficam submetidas a uma intensa força nuclear.

Como $l=0$ e $J=L+S=0$, de acordo com a representação dada em (15.41), as partículas emparelhadas na subcamada incompleta, tem contribuições para o estado nuclear e paridade, dados por

$$i^P = 0^+ \quad (15.65)$$

Como ficam submetidas a internas forças nucleares, tais partículas são difficilmente removidas do estado fundamental, tal que, somente o último próton, ou nêutron, ou ambos, desemparelhados, podem ser efetivamente excitados.

Para o caso em que o número de massa A é ímpar, somente um próton, ou um nêutron, da subcamada incompleta, controla a dinâmica nuclear. Nesse caso, a eq. (15.64) fica reduzida ao momento angular total de uma dessas partículas, isto é

$$\vec{I} = \vec{J}_p \quad \text{ou} \quad \vec{I} = \vec{J}_n \quad (15.66)$$

com paridade e quantização de spin nuclear, dados respectivamente, por

$$(-1)^{l_p}; \quad i=j_p \quad \text{e} \quad (-1)^{l_n}; \quad i=j_n \quad (15.67)$$

O momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ do núcleo, também pode ser calculado a partir do nucleon desemparelhado. Ambas as parcelas, orbital $\vec{\mu}_l$ e spin $\vec{\mu}_s$, contribuem para o momento magnético total $\vec{\mu}$ se o nucleon é um próton, enquanto que, somente a parcela de spin $\vec{\mu}_s$ é importante se o nucleon é um nêutron.

A fórmula geral do momento de dipolo magnético nuclear para número de massa A ímpar, pode ser encontrada de forma equivalente ao caso do átomo monoelétrônico descrito no capítulo 9. Nos cálculos deve-se trocar o magnéton de Bohr μ_B pelo magnéton nuclear μ_N e adotar valores explícitos de fatores- g orbital g_L e spin g_S para o nucleon, tal que

$$\begin{aligned}
 & g_L = 1 \quad \text{e} \quad g_S = g_p \quad \text{para o próton} \\
 & g_L = 0 \quad \text{e} \quad g_S = g_n \quad \text{para o nêutron}
 \end{aligned}
 \tag{15.68}$$

Para o caso de um nuclídeo com número ímpar de prótons e um número ímpar de nêutrons, tem-se um próton e um nêutron desemparelhados. Nesse caso, a eq. (15.64) fica reduzida a uma soma de dois momentos angulares:

$$\vec{I} = \vec{J}_p + \vec{J}_n
 \tag{15.69}$$

Esse problema de acoplamento de momentos angulares segue a mesma regra de quantização discontínua na secão 10.7 do capítulo 10. Como na eq. (10.49), a quantização do spin nuclear, i'

$$i' = |j_p - j_n|, |j_p - j_n| + 1, \dots, j_p + j_n - 1, j_p + j_n
 \tag{15.70}$$

Para esses casos, a paridade será calculada, por

$$p = \text{ sinal de } (-1)^{l_p} (-1)^{l_n} \quad (15.71)$$

O momento de dipolo magnético total $\vec{\mu}$ para o caso de um próton e um nêutron desemparelhados, deve obviamente, incluir contribuições de ambas as partículas.

A Tab. 15.1 mostra as subcamadas ocupadas por prótons e nêutrons desemparelhados, em ordem crescente de energia, de acordo com vários resultados empíricos observados com diversos núcleos de número ímpar de prótons ou nêutrons.

Inclue-se na tabela a ocupação máxima m_j de cada subcamada, bem como, o acúmulo total de nucleons. Os números mágicos estão envolvidos por círculos contínuos como antes.

O modelo de camadas pode ser testado utilizando-se alguns núcleos ${}^A_Z X_N$, facilmente encontrados na natureza. Por exemplo, as duas espécies ${}^{46}\text{P}$ e ${}^{40}\text{Ca}$ tem acúmulos de nucleons coincidentes com números mágicos possuindo, portanto, subcamadas totalmente preenchidas para prótons e nêutrons.

Para esses casos, a paridade será calculada, por

$$p = \text{ sinal de } (-1)^{l_p} (-1)^{l_n} \quad (15.71)$$

O momento de dipolo magnético total $\vec{\mu}$ para o caso de um próton e um nêutron desemparelhados, deve obviamente, incluir contribuições de ambas as partículas.

A Tab. 15.1 mostra as subcamadas ocupadas por prótons e nêutrons desemparelhados, em ordem crescente de energia, de acordo com vários resultados empíricos observados com diversos núcleos de número ímpar de prótons ou nêutrons.

Inclue-se na tabela a ocupação máxima m_j de cada subcamada, bem como, o acúmulo total de nucleons. Os números mágicos estão envolvidos por círculos contínuos como antes.

O modelo de camadas pode ser testado utilizando-se alguns núcleos ${}^A_Z X_N$, facilmente encontrados na natureza. Por exemplo, as duas espécies ${}^{16}_8\text{O}$ e ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ tem acúmulos de nucleons coincidentes com números mágicos possuindo, portanto, subcamadas totalmente preenchidas para prótons e nêutrons.

Para esses casos, o modelo de camadas prevê que $i=j=0$ e $l=0$ e, conseqüentemente, os núcleons devem ocupar estados $i^{\pi}=0^{+}$.

	Z IMPAR			N IMPAR		
	n, l, j	OCUPAÇÃO MÁXIMA (m_j)	ACÚMULO DE NÚCLEONS (A)	n, l, j	OCUPAÇÃO MÁXIMA (m_j)	ACÚMULO DE NÚCLEONS (A)
↑ ENERGIA
	$1g_{7/2}$	8	58	$2d_{5/2}$	6	56
	$1g_{9/2}$	10	(50)	$1g_{9/2}$	10	(50)
	$2p_{1/2}$	2	40	$2p_{3/2}$	2	40
	$1f_{5/2}$	6	38	$1f_{5/2}$	6	38
	$2p_{3/2}$	4	32	$2p_{3/2}$	4	32
	$1f_{7/2}$	8	(28)	$1f_{7/2}$	8	(28)
	$1d_{3/2}$	4	(20)	$1d_{3/2}$	4	(20)
	$2p_{1/2}$	2	16	$2p_{1/2}$	2	16
	$1d_{5/2}$	6	14	$1d_{5/2}$	6	14
	$1p_{3/2}$	2	(8)	$1p_{3/2}$	2	(8)
	$1p_{1/2}$	4	6	$1p_{1/2}$	4	6
	$1p_{3/2}$	2	(2)	$1p_{3/2}$	2	(2)

Tab. 15.1 - Sequência de subcamadas nucleares em ordem crescente de energia.

Os núclídeos $^{17}_8\text{O}_9$ e $^{39}_{19}\text{K}_{20}$ possuem números ímpares de nêutrons e prótons, respectivamente, contendo, portanto, um nucleon desemparelhado.

A Tab. 15.1 mostra que o nêutron desemparelhado no $^{17}_8\text{O}_9$ deve ocupar uma subcamada $1d_{5/2}$, pois como $N=9$, os 8 primeiros nêutrons devem preencher as subcamadas $1s_{1/2}$, $1p_{3/2}$, $1p_{1/2}$ e o último a subcamada $1d_{5/2}$. Assim, espera-se para $^{17}_8\text{O}_9$ um estado nuclear $i^P = 5/2^+$, pois $j=5/2$ e $l=2$.

Por outro lado, a Tab. 15.1 mostra que o próton desemparelhado no $^{39}_{19}\text{K}_{20}$ deve ocupar uma subcamada $1d_{3/2}$, pois como $Z=19$, os 16 primeiros prótons devem preencher as subcamadas $1s_{1/2}$, $1p_{3/2}$, $1p_{1/2}$, $1d_{5/2}$, $2s_{1/2}$ e os três últimos devem ocupar a subcamada $1d_{3/2}$. Assim, espera-se para $^{39}_{19}\text{K}_{20}$ um estado nuclear $i^P = 3/2^+$, pois $j=3/2$ e $l=2$.

O último núclídeo $^{14}_7\text{N}_7$ possui números ímpares de nêutrons e prótons, contendo, portanto, um próton e um nêutron desemparelhados. A Tab. 15.1 mostra que ambos os nucleons devem ocupar subcamadas $1p_{1/2}$. Como $l_p = l_n = 1$, espera-se que a paridade seja par, pois $p = \text{ sinal de } (-1)^{l_p}(-1)^{l_n} = +$. Como $j_p = j_n = 1/2$, espera-se que o spin nuclear deva ser $i=0$ ou $i=1$. Resultados experimentais mostram que $^{14}_7\text{N}_7$ possui um estado nuclear $i^P = 1^+$.

Praticamente todos os resultados previstos com o modelo de camadas relacionados a nucleons emparelhados e desemparelhados, são confirmados por diversas evidências experimentais.

15.9 - Iso spin.

Resultados experimentais mostram que as interações entre nucleons pp , pn e nn são praticamente idênticas. Essa propriedade de independência de cargas elétricas para forças nucleares, introduz um novo princípio de simetria ou lei de conservação que se aplica a física nuclear. Embora prótons e nêutrons seja partículas distinguíveis, pode-se assumir que efeitos eletromagnéticos intrínsecos a essas partículas, sejam desprezados relativamente a força nuclear. Tal simetria pode ser desfeita, entretanto, na presença de campos eletromagnéticos externos. É razoável admitir também que a diferença pequena entre as massas de prótons e nêutrons, resulta num pequeno desvio da forma exata dessa simetria. De acordo com essa hipótese, a pequena diferença entre as massas de prótons e nêutrons, deve-se somente a efeitos eletromagnéticos intrínsecos a essas partículas.

O princípio de simetria de cargas para nucleons, permite representar prótons e nêutrons como estados de cargas duplamente degenerados. Esses estados podem ser desdobrados por interações eletromagnéticas, de forma análoga ao desdobramento dos estados atômicos produzidos pela interação spin-órbita.

Por causa da analogia com os isótopos (átomos de mesmo número atômico Z e número de massa $A = N + Z$ ligeiramente diferentes), e com o desdobramento spin-órbita, associado aos dois estados de spin ($j = l \pm 1/2$), o termo isospin é utilizado para especificar a multiplicidade de estados das cargas nucleônicas.

O vetor isospin \vec{T} é tratado como um vetor num espaço de cargas tridimensional, analogamente ao vetor spin \vec{S} no espaço real.

A propriedade de independência de carga com a força nuclear, deve-se a uma operação de simetria rotacional de isospin no espaço de cargas. Tal operação de simetria é uma manifestação de uma nova lei de conservação para isospin \vec{T} , exatamente como ocorre com a lei de conservação do momento angular no espaço real.

O próton e o nêutron formam um multipletto degenerado de isospin, denominado de dublete de nucleons, com diferentes propriedades eletromagnéticas para "isospin up" (próton) e "isospin down" (nêutron).

As propriedades do vetor isospin \vec{T} são preservadas impondo-se regras de quantização

idênticas as utilizadas para vetores momentos angulares \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , isto é

$$T^2 = t(t+1) \quad \text{com } t = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (15.72)$$

e

$$T_z = -t, -t+1, \dots, t-1, t \quad \text{para um dado } t$$

O valor de t pode ser inteiro ou semi-inteiro, dependendo do número total de prótons e nêutrons no núcleo. Nota-se que o fator t não aparece nas eqs. (15.72), pois \vec{T} é uma quantidade abstrata adimensional, que não tem nada haver com o momento angular clássico.

Cada valor de número quântico de isospin t define um multiplete de isospin consistindo de $2t+1$ componentes.

O dubleto de nucleons tem dois estados de isospin "up" e "down", tal que o número quântico de isospin relevante é $t = \frac{1}{2}$, tal que

$T_z = -\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$ para nêutron e próton, respectivamente.

O autovalor T_z para um estado particular de um núclideo genérico ${}^A_Z X_N$, é

$$T_z = \frac{1}{2}(Z - N) \quad (15.73)$$

Como os $2t+1$ estados de isospin para um determinado valor de T_z , ou t , estão associados a um mesmo número de massa A , eles são também conhecidos como estados isobáricos.

Se um estado nuclear é caracterizado por um número quântico de isospin t , então o multipletto de isospin tem $2t+1$ estados isobáricos análogos, correspondentes a $2t+1$ orientações de um vetor \vec{T} de módulo $\sqrt{t(t+1)}$ no espaço abstrato de cargas. A simetria de isospin permite rotacionar o vetor \vec{T} e, desse modo, passar de um estado isobárico para outro sem afetar os níveis de energia.

A eq. (15.73) mostra que a troca mútua entre Z e N está associada a uma troca de sinal de T_z . Núclídeos que apresentam essa operação de simetria de carga são denominados de núclídeos espelhas.

A Fig. 15.22 mostra um conjunto de múltiplos $t=1$, ou tripletos de isospin, no qual os autovalores T_z , são

$$T_z = \begin{cases} -1 & \text{para } {}^{18}_{8}\text{O}_{10} \\ 0 & \text{para } {}^{18}_{9}\text{O}_{9} \\ +1 & \text{para } {}^{18}_{10}\text{Ne}_8 \end{cases}$$

No esquema é mostrado os níveis de energia e estados i^{π} para isóbaros com $A=18$.

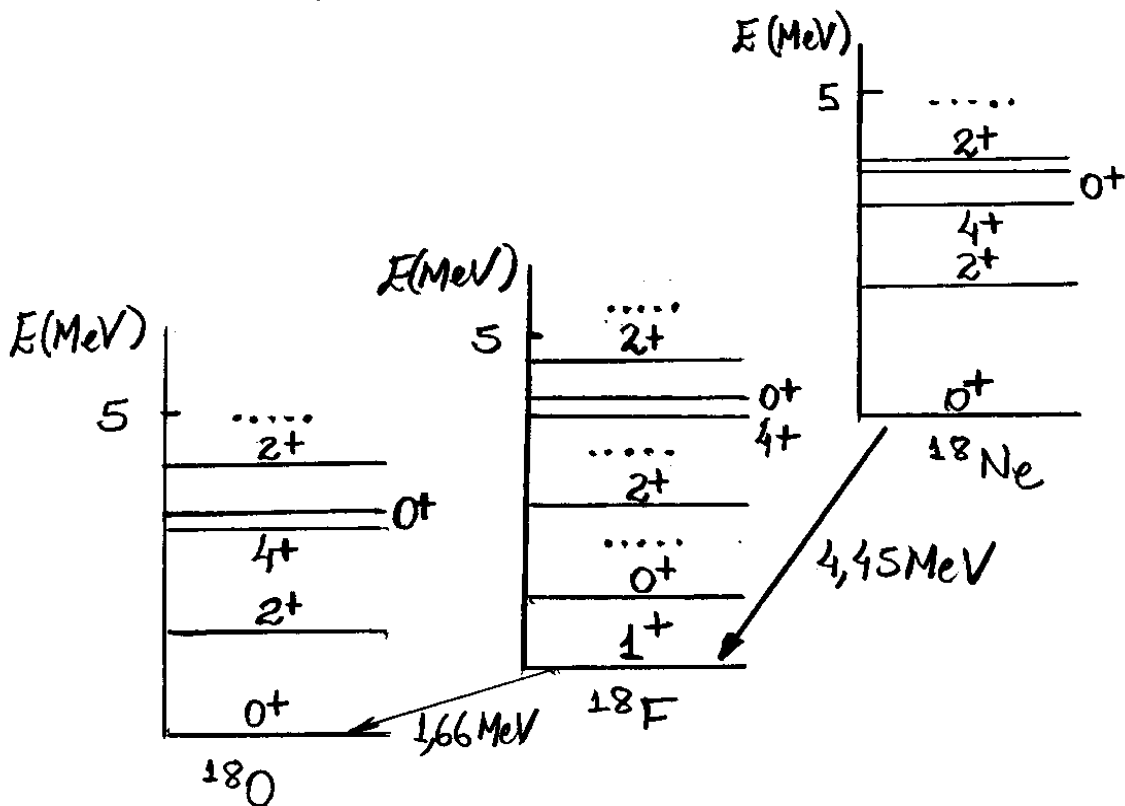


Fig. 15.22 - Níveis de energia e estados i^{π} para isóbaros com $A=18$.

O estado fundamental $i^{\pi}=1^{+}$, presente no isóbaro ^{18}F , ocorre somente $T_z=0$, o qual corresponde a um estado singlete de isospin, com número quântico de isospin $t=0$.

Deve-se notar que $^{18}_8\text{O}_{10}$ e $^{18}_{10}\text{Ne}_8$ são núcleos espelhos por apresentarem uma troca de sinal no valor de T_z .

Tomando-se novamente o exemplo do deuteron, formado por apenas dois nucleons, pode-se chegar a resultados mais detalhados sobre o isospin.

O deuteron ${}^2\text{H}$ é formado por um próton e um nêutron. Como a força nuclear é independente das cargas dos nucleons, configurações nucleônicas pp , pn e nn são permitidas para a representação do isospin no espaço de cargas. Da eq. (15.73), obtêm-se as seguintes possibilidades para o valor de T_z :

$$T_z = \begin{cases} +1 & \text{para } pp \\ 0 & \text{para } pn \\ -1 & \text{para } nn \end{cases}$$

pois; $pp \rightarrow Z=2$ e $N=0$; $pn \rightarrow Z=1$ e $N=1$;
 $nn \rightarrow Z=0$ e $N=2$.

O vetor isospin total \vec{T} para qualquer dupla de nucleons, é

$$\vec{T} = \vec{T}_1 + \vec{T}_2 = 0 \text{ ou } 1$$

pois \vec{T}_1 e \vec{T}_2 são vetores isospin tais que, $T_1 = T_2 = 1/2$. Conclui-se que todos os estados de um sistema de dois nucleons podem ser identificados por números

quânticos de isospin t , dados por

$$t=0 \text{ ou } t=1$$

Obviamente as configurações pp e nn pertencem aos estados de tripletto $t=1$. A configuração pn aparece em dois diferentes estados de isospin associados a troca ($p \leftrightarrow n$) simétrica e anti-simétrica de partículas indistinguíveis. O estado singletto $t=0$ é anti-simétrico e, dado por

$$\xi^A = \frac{1}{\sqrt{2}} (pn - np) \quad (15.74)$$

Os três estados tripletto $t=1$ são simétricos e, dados por

$$\xi_1^S = pp \quad ; \quad \xi_0^S = \frac{1}{\sqrt{2}} (pn + np) \quad ; \quad \xi_{-1}^S = nn \quad (15.75)$$

Pode-se reconhecer essas quatro expressões como análogas aos estados de spin total $s=0$ e $s=1$, obtidas para duas partículas indistinguíveis de spin $1/2$ no átomo de Hélio, onde as auto-funções anti-simétrica e simétrica são simbolizadas por χ^A e $\chi_{m/s}^S$, respectivamente. Nesse exemplo atômico, as auto-funções completas para os dois férmions idênticos podem ser escritas, como

$$\psi^S \chi^A \quad \text{ou} \quad \psi^A \chi^S$$

para satisfazer a condição de anti-simetria imposta pelo princípio de Pauli.

Pode-se considerar os dois nucleons do deuteron como partículas idênticas do ponto de vista de forças nucleares, formando um duplo estado de spin $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ e um duplo estado de isospin $T_z = \pm \frac{1}{2}$. Nesse contexto, as autofunções devem ser construídas por uma combinação de um fator espacial (ψ^S ou ψ^A), com um fator de orientação de spin (\uparrow ou \downarrow) e com uma designação de isospin (p ou n), tal que satisfaçam ao Princípio de Pauli, isto é

$$\psi^S \chi^S \xi^A \quad \text{ou} \quad \psi^S \chi^A \xi^S \quad \text{ou} \quad \psi^A \chi^S \xi^S \quad \text{ou} \quad \psi^A \chi^A \xi^A$$

Na seção 15.6, concluiu-se que o deuteron tem uma combinação de estados nucleares 3S_1 e 3D_1 . Como a paridade da componente espacial da função de onda é controlada por $(-1)^l$, então os números quânticos $l=0$ e $l=2$ geram autofunções espaciais simétricas com respeito as trocas de variáveis espaciais associados ao próton e ao nêutron.

Os estados tripleto de spin ($2s+1=3$) são igualmente simétricos. Assim, as componentes espacial e spin da função de onda dos nucleons no deuteron são autofunções do tipo

$$\psi^s \text{ e } \chi^s$$

Deve-se escolher, portanto, o singleto ξ^A para a descrição do isospin e garantir a necessidade de anti-simetria generalizada. Conclui-se disso que o deuteron tem número quântico de isospin $t=0$ e autofunção

$$\psi = \psi^s \chi^s \xi^A$$

Lista de Exercícios

1- Calcule o comprimento de onda de de Broglie para um elétron com energia cinética de 183MeV . Qual a energia de um feixe eletrônico corresponde a 1fm de comprimento de onda de de Broglie?

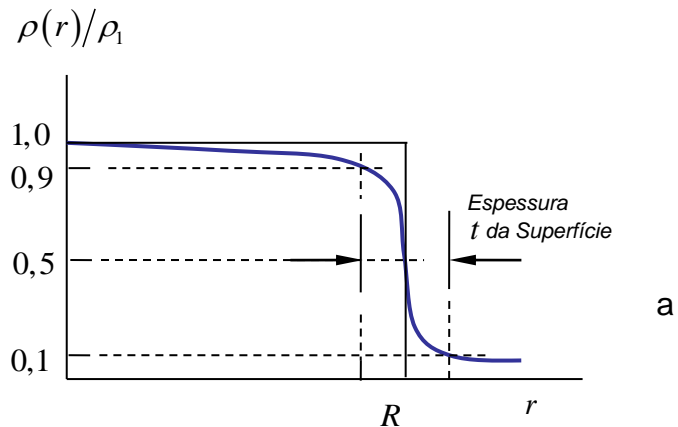
Resp.: $6,76\text{fm}$, 1240MeV .

2- Sabe-se que, para um modelo nuclear esférico, a análise de espalhamentos de elétrons por núcleos mostra que a densidade de carga nuclear pode ser descrita por uma distribuição de Fermi:

$$\rho(r) = \frac{\rho_1}{1 + e^{(r-R)/z_1}}$$

onde, os parâmetros R e z_1 controlam a dependência com a distância radial r . A Figura ao lado mostra a curva característica desta função. Mostre que a espessura da superfície nuclear t satisfaz relação:

$$\frac{t}{z_1} = 4 \ln 3$$



3- O nuclídeo espelho ${}^{15}_7\text{N}_8$ e ${}^{15}_8\text{O}_7$ tem massas atômicas $15,000109$ e $15,003065\text{ u.m.a}$, respectivamente. (a) Sabendo-se que $M({}^1\text{H}) = 1,007825\text{ u.m.a}$ e $M_n = 1,008665\text{ u.m.a}$, calcule a diferença de energia de ligação $\Delta = E_b({}^{15}\text{N}) - E_b({}^{15}\text{O})$ obtida da equação $E_b({}^A\text{X}) = [ZM({}^1\text{H}) + NM_n - M({}^A\text{X})]c^2$, em unidades de MeV .

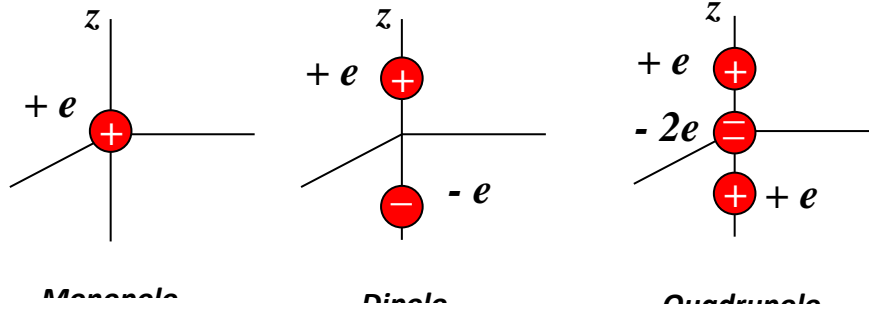
(b) A diferença de energia de ligação $\Delta = E_b({}^{15}\text{N}) - E_b({}^{15}\text{O})$ é identificada com a diferença de energia Coulombiana $V = \frac{3}{5} \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R}$, tal que, tomando-se $Z = 7$ e $Z = 8$, tem-se

$$\Delta = V_8 - V_7 = \frac{3}{5} (64 - 49) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = 9 \frac{\alpha\hbar c}{R}$$

uma expressão alternativa para a quantidade Δ em função de uma quantidade R que é da ordem do raio nuclear. A partir dessa equação calcule o valor de R e o valor previsto do parâmetro radial R_0 presente na equação $R = R_0 A^{1/3}$.

Resp.: (b) $R = 3,666\text{fm}$ e $R_0 = 1,487\text{fm}$.

4- A figura abaixo mostra três distribuições elementares de cargas identificadas como configurações monopolo, dipolo e quadrupolo elétricos.



Para o monopolo elétrico, o potencial eletrostático a uma distância r , é $\phi_{mon}(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$.

(a) Para o dipolo elétrico consistindo de uma carga $+e$ em $(0,0,d/2)$ e uma carga $-e$ em $(0,0,-d/2)$, o potencial eletrostático, é

$$\phi_{dip}(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - d/2)^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + d/2)^2}} \right]$$

ou,

$$\begin{aligned} \phi_{dip}(r) &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(r^2 - zd + d^2/4)^{1/2}} - \frac{1}{(r^2 + zd + d^2/4)^{1/2}} \right] \\ &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \left[\left(1 - \frac{zd}{r^2} + \frac{d^2}{4r^2}\right)^{-1/2} - \left(1 + \frac{zd}{r^2} + \frac{d^2}{4r^2}\right)^{-1/2} \right] \end{aligned}$$

pois, $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ e $(z \pm d/2)^2 = z^2 \pm zd + d^2/4$. Use expansões do tipo $(1 \pm \xi)^n = 1 \pm n\xi + \dots$ e o fato que $d \ll r$, para mostra que

$$\phi_{dip}(r) \approx \frac{ed}{4\pi\epsilon_0} \frac{z}{r^3} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \frac{z}{r^3}$$

onde a quantidade $p = ed$ denota o momento de dipolo elétrico.

(b) Para dois de tais dipolos com sinais opostos com $+p$ localizado em $(0,0,d/2)$ e $-p$ localizado em $(0,0,-d/2)$ formando um quadrupolo elétrico, o potencial eletrostático numa posição r , será

$$\phi_{qua}(r) = \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{z - d/2}{[x^2 + y^2 + (z - d/2)^2]^{3/2}} - \frac{z + d/2}{[x^2 + y^2 + (z + d/2)^2]^{3/2}} \right]$$

ou, como no caso anterior

$$\phi_{qua}(r) = \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left[\left(z - \frac{d}{2}\right) \left(1 - \frac{zd}{r^2} + \frac{d^2}{4r^2}\right)^{-3/2} - \left(z + \frac{d}{2}\right) \left(1 + \frac{zd}{r^2} + \frac{d^2}{4r^2}\right)^{-3/2} \right]$$

Use novamente as expansões do caso anterior e o fato que $d \ll r$, para mostra que

$$\phi_{qua}(r) \approx \frac{pd}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(3 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \approx \frac{pd}{4\pi\epsilon_0} \frac{3z^2 - r^2}{r^5}$$

Esse resultado contém a característica polinomial de quadrupolos ($3z^2 - r^2$), como usado na eq. (15.44) das notas de aula.

5- No modelo do potencial quadrado para a energia de ligação do dêuteron, a função radial $rR(r)$ satisfaz a equação diferencial radial similar àquela adotada para átomos monoelétrônicos:

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) - \frac{M}{\hbar^2} [V(r) + E_b](rR) = 0$$

onde M é a massa comum do próton e nêutron e E_b é a energia de ligação do sistema de partícula em qualquer estado ligante. Se a altura do poço de potencial é $V(r) = -V_0$ e a largura é $r = r_0$, tal equação torna-se

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) + \frac{M}{\hbar^2} [V_0 - E_b](rR) = 0 \quad \text{para } r < r_0$$

e

$$\frac{d^2}{dr^2}(rR) - \frac{M}{\hbar^2} E_b(rR) = 0 \quad \text{para } r > r_0$$

ou,

$$(rR)'' + K^2(rR) = 0 \quad \text{para } r < r_0$$

e

(01)

$$(rR)'' - k^2(rR) = 0 \quad \text{para } r > r_0$$

onde

$$k = \frac{\sqrt{ME_b}}{\hbar} \quad \text{e} \quad K = \frac{\sqrt{M(V_0 - E_b)}}{\hbar} \quad (02)$$

As soluções das eqs. (01), são

$$rR(r) = \begin{cases} a \operatorname{sen} Kr & r < r_0 \\ b e^{-kr} & r > r_0 \end{cases} \quad (03)$$

(a) Mostre que a condição de continuidade da função $rR(r)$ e de sua derivada no ponto $r = r_0$, resulta na condição:

$$K \operatorname{ctg}(Kr_0) = -k$$

(b) Da equação obtida no item (a), verifica-se que:

$$\operatorname{sen}^2 Kr_0 = \frac{1}{1 + \operatorname{ctg}^2 Kr_0} = \frac{K^2}{K^2 + k^2}$$

ou

$$\operatorname{sen} Kr_0 = \frac{K}{\sqrt{K^2 + k^2}}$$

A partir dessa equação e da condição de continuidade da função $rR(r)$, mostre que as constantes a e b , presentes nas soluções (03), relacionam-se por:

$$b = a \frac{K}{\sqrt{K^2 + k^2}} e^{kr_0}$$

6- O modelo do potencial quadrado para o dêuteron produz uma autofunção da forma

$$\psi(r) = \frac{a}{\sqrt{4\pi r}} \begin{cases} \operatorname{sen} Kr & r < r_0 \\ \frac{K}{\sqrt{K^2 + k^2}} e^{-k(r-r_0)} & r > r_0 \end{cases}$$

onde, os parâmetros r_0 , k e K são identificados no exercício anterior. Use a condição de normalização, $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r})|^2 d\tau = 4\pi \int_0^{+\infty} |\psi(r)|^2 r^2 dr = 1$, da função de onda $\psi(r)$ para obter a constante $a = \sqrt{\frac{2k}{1 + kr_0}}$.

(a) Mostre que o valor esperado de r do dêuteron no modelo do potencial quadrado, discutido no exercício anterior, é $\langle r \rangle = \frac{(1 + kr_0)}{2k}$. (b) Sabendo-se que $E_b(^2H) = 2,225 \text{ MeV} = 3,56 \times 10^{-13} \text{ J}$ e $M = M_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$, calcule o valor de $\langle r \rangle$ para $r_0 = 1,6 \text{ fm}$.

Sugestão para item (a): No cálculo de $\langle r \rangle$:

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int \psi^* r \psi r^2 d\Omega = \frac{a^2}{4\pi} \left[\int_0^{r_0} \frac{1}{r^2} r^3 \operatorname{sen}^2 Kr dr 4\pi + \frac{K^2}{K^2 + k^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2} r^3 e^{-2k(r-r_0)} dr \right]$$

ou

$$\langle r \rangle = a^2 \left[\int_0^{r_0} r \operatorname{sen}^2 Kr dr + \frac{K^2}{K^2 + k^2} \int_{r_0}^{\infty} r e^{-2k(r-r_0)} dr \right]$$

usando as integrais consultadas em tabelas:

$$\int x \operatorname{sen}^2 \alpha x = \frac{1}{8} (2x^2 - 2x \operatorname{sen} 2x - \cos 2x) \quad , \quad \int x e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha^2} (\alpha x - 1)$$

a condição de continuidade das funções de onda $\psi(r)$ em $r = r_0$:

$$\frac{a}{\sqrt{4\pi r_0}} \operatorname{sen} Kr_0 = \frac{a}{\sqrt{4\pi r_0}} \frac{K}{\sqrt{K^2 + k^2}} \quad \text{ou} \quad \operatorname{sen} Kr_0 = \frac{K}{\sqrt{K^2 + k^2}}$$

e a condição de continuidade da derivada das funções de onda $\frac{d\psi}{dr}$ em $r = r_0$:

$$\frac{a}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{K \cos Kr}{r} - \frac{\operatorname{sen} Kr}{r^2} \right)_{r=r_0} \quad \text{ou} \quad \cos Kr_0 = -\frac{k}{\sqrt{K^2 + k^2}}$$

mostre primeiramente que:

$$\int_0^{r_0} r \operatorname{sen}^2 Kr dr = \frac{r_0^2 K^2 + r_0^2 k^2 + 2kr_0 + 1}{4(K^2 + k^2)} \quad \text{e} \quad \int_{r_0}^{\infty} r e^{-2k(r-r_0)} dr = \frac{1 + 2kr_0}{4k^2}$$

No final dos cálculos não se esqueça de adotar $a = \sqrt{\frac{2k}{1 + kr_0}}$.

Resp.: (b) $\langle r \rangle = 2,96 \text{ fm}$.

7- Deduza as previsões do modelo de camadas para os spins nucleares e paridades dos núclídeos de números de massa A ímpares ^{15}N , ^{23}Na , ^{27}Al e ^{95}Mo .

Resp.: $\frac{1}{2}^-$, $\frac{5}{2}^+$, $\frac{5}{2}^+$, $\frac{5}{2}^+$.

CAPÍTULO 16 – PROCESSOS E REAÇÕES NUCLEARES

ÍNDICE

- 16.1- Introdução
- 16.2- Radioatividade
- 16.3- Lei do Decaimento Exponencial
- 16.4- Decaimento Alfa
- 16.5- Decaimento Beta
- 16.6- Decaimento Gama
- 16.7- Radiação Gama Ressonante e Efeito Mössbauer - FACULTATIVO
- 16.8- Reações Nucleares
- 16.9- Seção de Choque de Reação Nuclear - FACULTATIVO
- 16.10- Fissão Nuclear
- 16.11- Reatores de Fissão Nuclear
- 16.12- Fusão e Energia Termonuclear
- 16.13- Reatores de Fusão Nuclear
- 16.14- Outras Aplicações da Física Nuclear
 - 16.14.1- Introdução
 - 16.14.2- Análise por Ativação de Nêutrons
 - 16.14.3- Ressonância Magnética Nuclear
 - 16.14.4- Tomografia Computadorizada
 - 16.14.5- Datação por Núcleos Radioativos
 - 16.14.6- Efeitos Biológicos da Radioatividade

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 16

PROCESSOS E REAÇÕES NUCLEARES.

16.1 - Introdução.

A estrutura dos núcleos pode ser revelada a partir de transformações de estados quânticos nucleares. Tais transformações podem ocorrer por uma variedade de processos de interações nucleares. A emissão de radiação γ por consequência de excitação e deexcitação nuclear, é um exemplo de tais processos nucleares. Emissões nucleares também podem ocorrer a forma de fragmentos ou partículas. Partículas α e β são exemplos de tais emissões nucleares.

Os processos de decaimento α , β e γ especificam as três variedades de radioatividade. Cada tipo de emissão está associado a um determinado tipo de instabilidade nuclear. A radioatividade envolve processos de desintegração espontânea de núcleos atômicos instáveis.

O comportamento radioativo pode ser natural se as emissões da amostra ocorrer naturalmente ou, artificial se a radiação é induzida por algum tipo de bombardeamento externo.

A história da Física Nuclear tem início com a descoberta da radioatividade. Muito do que se sabe hoje sobre a estrutura nuclear é graças a esse fenômeno nuclear. A radioatividade e os processos radioativos são abordados cuidadosamente nas primeiras seções desse capítulo.

Os processos nucleares podem também ser observados por colisões de partículas com alvos nucleares. Reações nucleares resultantes desses processos são fontes adicionais de informações sobre os estados nucleares. Estes são os outros aspectos nucleares que se propõe analisar neste capítulo.

Na sequência, considera-se a fissão e a fusão de núcleos como as transformações de interesse na geração de energia nuclear.

Finalmente, discute-se algumas das aplicações mais importantes baseadas nos conceitos e evidências empíricas associadas à Física Nuclear.

16.2 - Radioatividade.

Radioatividade foi o nome dado por Marie Curie ao fenômeno de desintegração de núcleos atômicos, observado acidentalmente por Henri Becquerel em experiências com sais de urânio. A natureza da radioatividade foi estudada, detalhadamente, por Rutherford e Becquerel, que estabeleceram a existência de três formas de radiação α , β e γ . Esses pesquisadores observaram deflexões de radiação α e β por campos magnéticos e concluíram que se tratam de partículas carregadas. A partícula α foi identificada como núcleo do átomo de Hélio e a partícula β como elétrons, ou pósitron, criada nos núcleos atômicos.

A radioatividade induzida artificialmente foi observada pela primeira vez em 1934 por J.F. Joliot e I. Joliot-Curie. Esses pesquisadores criaram radionuclídeos, ^{30}P , a partir de uma reação nuclear induzida pelo bombardeio de núcleos de, ^{27}Al , por partículas α .

Em termos quânticos, decaimentos α e β levam a mudanças da espécie nuclear, enquanto transições γ causam variações de estados nucleares.

A Fig. 16.1 mostra um diagrama de níveis de energia típico, ilustrando possíveis processos de decaimento do radionuclídeo $^{80}_{35}\text{Br}$.

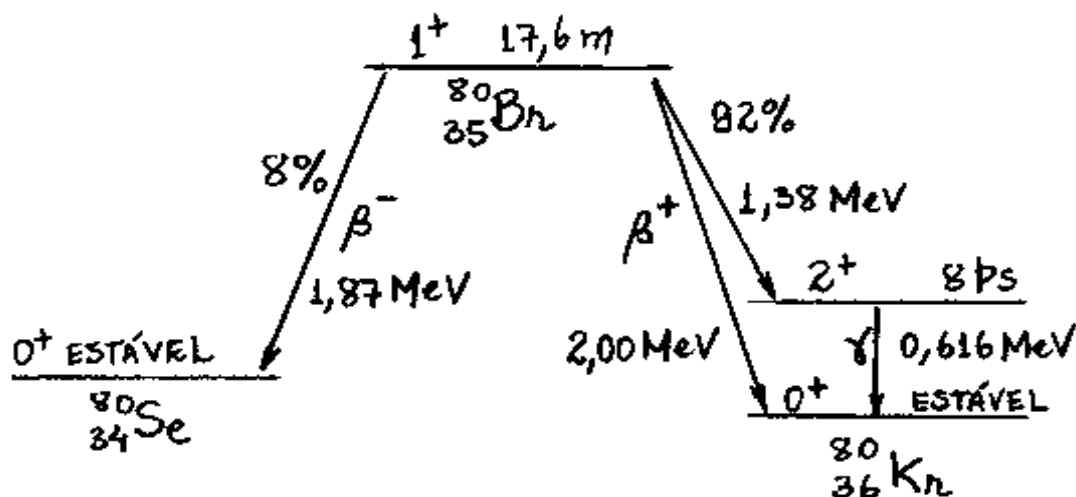


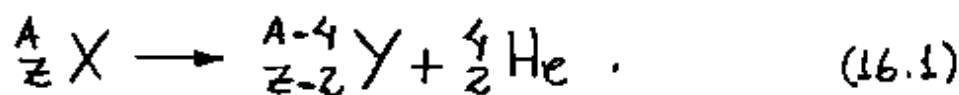
Fig. 16.1 - Diagrama de decaimento radioativo para o ^{80}Br .

Cada nível de energia nuclear tem diferentes tempos de vida média dados, frequentemente, em segundos (s), mês (m) ou anos (y), são identificados por estados de spin nuclear e paridade, i^+ , e são conectados por transições β e γ .

A Fig. 16.1 inclui ainda algumas convenções adotadas nas transições nucleares: Colunas com linhas paralelas para representar os níveis nucleares e transições para a esquerda, ou para a direita, dependendo do sinal da carga da partícula β emitida.

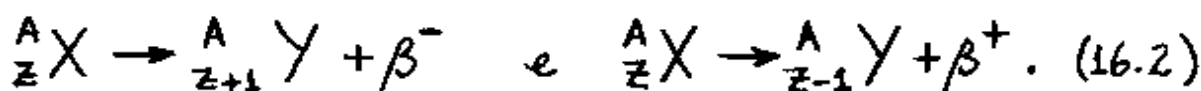
Deve-se notar que a transição γ (sem carga), deve ocorrer dentro de uma mesma coluna.

A carga total e o número total de nucleons deve ser conservado durante o decaimento radioativo. Por exemplo, sendo a partícula α o núcleo do átomo ${}^4\text{He}$, expressa-se o decaimento α em detalhes, como



Deve-se notar que, tanto a carga quanto o número de massa são balanceados explicitamente.

Decaimentos β^- e β^+ envolve emissão de elétrons e pósitrons, respectivamente. Como se verá, posteriormente, um novo tipo de partícula também deve ser emitida em cada um desses processos. Entretanto, por enquanto, é conveniente referir-se aos dois tipos de decaimento β , como



Deve-se notar que o decaimento β é identificado por transformações entre isóbaros nucleares. O número de massa é mantido constante por uma variação do número de nêutrons no interior do núcleo.

As transformações nucleares, (16.1) e (16.2),
 convertem um núcleo pai X num núcleo filho Y.

A Fig. 16.2 mostra como se pode representar
 tais decaimentos nucleares com o auxílio de
 um quadro de núclídeos.

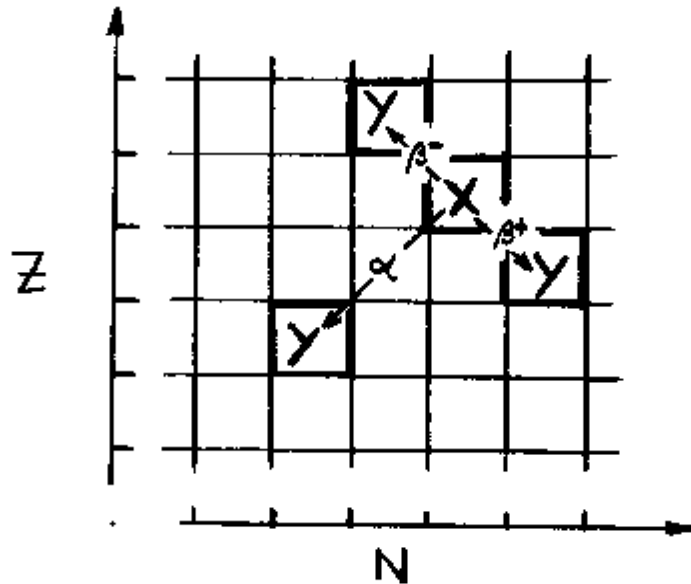


Fig. 16.2 - Transições α e β representadas por um
 quadro de núclídeos.

De acordo com a Figura, num gráfico de Z em
 função de N , as três transições nucleares são des-
 critas pelas seguintes transformações de coordenadas:

$$(Z, N) \xrightarrow{\alpha} (Z-2, N-2) ,$$

$$(Z, N) \xrightarrow{\beta^-} (Z+1, N-1) , \quad (16.3)$$

$$(Z, N) \xrightarrow{\beta^+} (Z-1, N+1) .$$

Essas transformações podem ser usadas para descrever a radioatividade natural de núclídeos, tais como, ^{232}Th , ou ^{238}U . Esses radio núclídeos possuem vida média da mesma ordem da idade da terra, especificamente, 10^{10} anos para o ^{232}Th e 10^9 anos para o ^{238}U .

Cada espécie instável exibe seu comportamento radioativo numa série de decaimento, onde a primeira transição nuclear na cadeia é um decaimento α com uma vida média longa. A série continua através de uma sucessão de processos α e β de um núcleo instável para outro até o produto estável final. A Fig. 16.3 mostra como o ^{238}U se transforma no ^{206}Pb , após uma sequência de decaimentos nucleares.

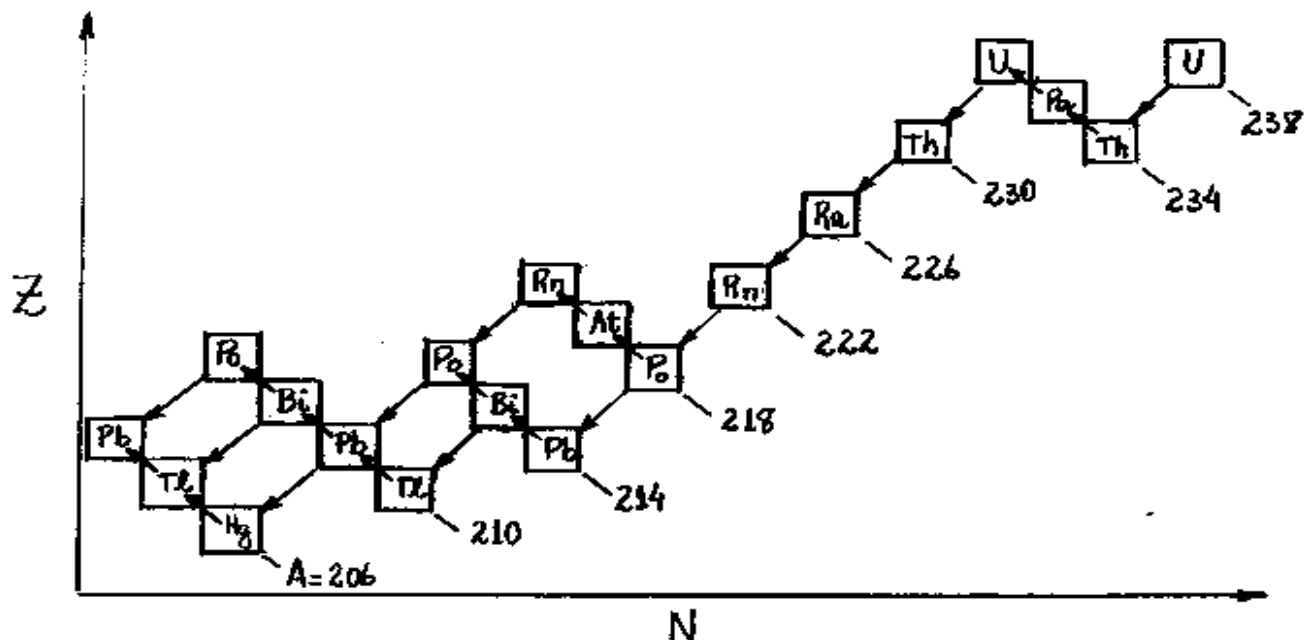


Fig. 16.3 - Série de decaimento nuclear para o ^{238}U , onde se observa modos de decaimentos α e β^- ao longo da cadeia entre ^{238}U e ^{206}Pb .

É notável que o número de massa A , de cada núclido da série, é dado, por

$$A = 4n + 2,$$

onde n são os nove inteiros sucessivos entre 59 e 51. Por essa razão, a série de decaimento do ^{238}U é denominado de série $4n+2$.

Outras cadeias conhecidas são a série $4n$ para o ^{232}Th , a série $4n+1$ para o ^{237}Np , de vida média 10^6 anos, e a série $4n+3$ para o ^{235}U , de vida média 10^8 anos. Os radionúclidos ^{232}Th e ^{238}U são fontes primárias que contribuem para a radiação de fundo do meio ambiente.

16.3 - Lei do Decaimento Exponencial

O decaimento de núcleos instáveis é um exemplo clássico de processo controlado por conceitos probabilísticos da mecânica quântica. A instabilidade é uma propriedade da espécie nuclear, enquanto a vida média é uma medida do tempo de vida do nuclídeo. O tempo de vida de um nuclídeo não é, exatamente, igual ao tempo de decaimento, pois, este ocorre como um evento aleatório discreto. Tal medida é prevista, somente, em termos de uma probabilidade de ocorrência, de uma determinada transição de decaimento, para um determinado intervalo de tempo. Segue disso, que a probabilidade de transição por unidade de tempo, determina o comportamento radioativo de uma amostra que contém vários núcleos. Assim, a instabilidade de núcleos é um fenômeno estatístico, e a vida média da amostra corresponde a um intervalo de tempo médio para a observação de um decaimento aleatório.

Como o número de núcleos radioativos $N(t)$, no tempo t , é grande numa amostra, pode-se tratar, tal quantidade, como uma variável contínua. Se dN é a variação de $N(t)$, após um intervalo infinitesimal de tempo dt , então, a quantidade positiva $-dN/N$, fornece a probabilidade de decaimento no intervalo de tempo dt .

Evidentemente, tal probabilidade é proporcional ao intervalo de tempo dt , isto é,

$$-\frac{dN}{N} = \lambda dt, \quad (16.4)$$

onde λ é denominado de constante de decaimento. Tal constante é uma propriedade fundamental dos núcleos e está associada a transições quânticas de decaimento. A eq. (16.4) fornece uma taxa de decaimento, ou atividade $R(t)$, proporcional ao número instantâneo $N(t)$, de núcleos na fonte, isto é,

$$R(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N. \quad (16.5)$$

Integrando-se a eq. (16.5), obtém-se

$$-\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN}{N} = \int_0^t \lambda dt$$

ou

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (16.6)$$

onde N_0 é o número de núcleos ativos em $t=0$. Essa lei de decaimento exponencial, para um passo na transição $X \rightarrow Y$, é representada na Fig. 16.4.

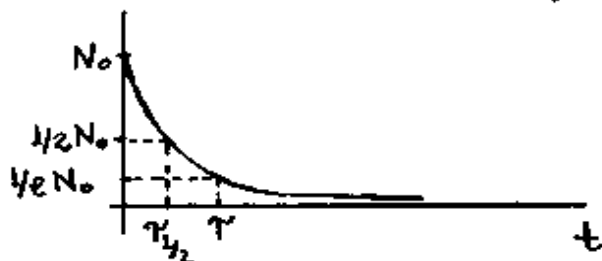


Fig. 16.4 - Comportamento da lei do decaimento exponencial.

Define-se a vida média τ , de uma fonte radioativa, como

$$\tau = \langle t \rangle = \frac{-\int_0^{\infty} t dN(t)}{-\int_0^{\infty} dN(t)} = \frac{\int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} dt}{\int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt}, \quad (16.7)$$

pois, das eqs. (16.5) e (16.6),

$$-dN = \lambda N dt = \lambda N_0 e^{-\lambda t} dt.$$

Consultando-se uma tabela especializada de integrais, a eq. (16.7), resulta

$$\tau = 1/\lambda, \quad (16.8)$$

tal que, a eq. (16.6), torna-se

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}. \quad (16.9)$$

Uma alternativa para o tempo de vida das amostras radioativas, é a meia vida $\tau_{1/2}$, definida como o tempo necessário para que a amostra decaia até metade de sua população ativa inicial, isto é,

$$N(\tau_{1/2}) = \frac{1}{2} N_0, \quad (16.10)$$

cuja substituição na eq. (16.9), resulta

$$\tau_{1/2} = \tau \ln 2 = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (16.11)$$

As eqs. (16.8) e (16.11) são importantes por fornecer uma conexão entre, dados experimentais e quantidades teóricas, associadas ao tempo de vida de uma amostra radioativa por um lado e taxa de decaimento quântico por outro.

A atividade de uma fonte radioativa pode ser medida, determinando-se a taxa de partículas carregadas, incidentes em um detector apropriado. Cada partícula observada, ou contada, representa um único decaimento nuclear. Um contador típico, conhecido como Contador Geiger-Miller, que constitui-se de uma câmara preenchida por um gás a baixa pressão, submetido a um campo elétrico. A contagem ocorre quando o campo elétrico coleta um íon, gerado pela interação do gás com uma partícula emitida da fonte radioativa.

A taxa de contagem é igual a taxa de decaimento da amostra, $R(t) = -dN/dt$, a menos de um possível fator de correção, associado a eficiência do detector. Tal eficiência, depende da parcela de ângulo sólido subtendida pelo detector e a fonte radioativa e da probabilidade de uma partícula carregada, produzir um sinal no circuito contador.

A unidade de taxa de decaimento, $R(t)$, no sistema internacional (S.I.), é o becquerel (Bq), isto é,

onde

$$N_x + N_y + N_z = N_0 = \text{Constante} .$$

Como na eq. (16.5), a primeira eq. (16.13), deve fornecer uma lei de decaimento exponencial para $N_x(t)$. A Fig. 16.6 mostra os comportamentos de uma classe de soluções especiais dessas equações diferenciais acopladas para $N_x(0) = N_0$, $N_y(0) = 0$ e $N_z(0) = 0$.

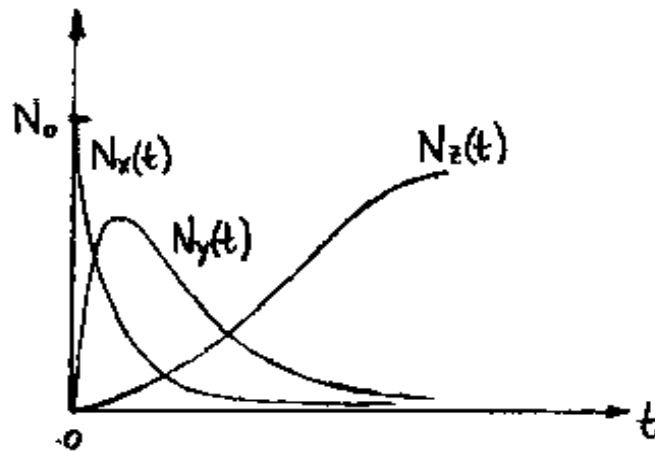


Fig. 16.6 - Comportamentos das soluções das taxas de populações $N_x(t)$, $N_y(t)$ e $N_z(t)$.

Uma solução explícita da segunda eq. (16.13), pode ser obtida escrevendo-se, $N_x = N_{0x} e^{-\lambda_x t}$, como na eq. (16.6), isto é,

$$\frac{dN_y}{dt} = \lambda_x N_{0x} e^{-\lambda_x t} - \lambda_y N_y$$

ou

$$\frac{dN_y}{dt} + \lambda_y N_y = \lambda_x N_{0x} e^{-\lambda_x t} .$$

Pode-se mostrar que a solução desta última equação diferencial, é

$$N_Y = \frac{\lambda_X N_{0X}}{\lambda_Y - \lambda_X} (e^{-\lambda_X t} - e^{-\lambda_Y t}) + N_{0Y} e^{-\lambda_Y t} \quad (16.14)$$

Existem dois casos especiais de interesse:

1- Caso em que o nuclídeo pai, X, tem uma meia-vida, $T_{1/2}$, muito maior que o nuclídeo filho Y.

Neste caso, $\lambda_X \ll \lambda_Y$, tal que, o número de nuclídeos X, é praticamente uma constante N_0 , de modo que

$$R_X(t) = \lambda_X N_X \simeq \lambda_X N_{0X} = R_{0X}, \quad (16.15)$$

define a taxa constante de produção de nuclídeos filhas Y. Assumindo-se, então, $\lambda_Y - \lambda_X \simeq \lambda_Y$, $e^{-\lambda_X t} \simeq 1$, $\lambda_X N_{0X} = R_{0X}$ e $N_{0Y} = 0$ na eq. (16.14), obtém-se

$$N_Y = N_{0Y} (1 - e^{-\lambda_Y t}) \quad (16.16)$$

onde

$$N_{0Y} = R_{0X} / \lambda_Y, \quad (16.17)$$

é o número máximo de nuclídeos filhas Y, que se pode produzir. Para tempos t, muito maiores que a meia-vida do nuclídeo filho Y, mas, muito menores que a meia-vida do nuclídeo pai X, pode-se assumir, $\lambda_Y t \rightarrow \infty$, na eq. (16.16), tal que, o número de nuclídeos Y é, aproximadamente, constante e igual, ao

valor limite

$$N_y = N_{oy} = R_{ox} / \lambda_y, \quad (16.18)$$

ou seja, a atividade do nuclídeo filho, $R_{oy} = \lambda_y N_{oy}$, passa a ser, aproximadamente, igual a atividade do nuclídeo pai R_{ox} . Esta situação é conhecida como equilíbrio secular.

Um exemplo disso é o ^{226}Ra , que se transforma em ^{222}Rn , que, por sua vez, se transforma em ^{218}Po . A meia-vida do ^{226}Ra é 1620 anos e a meia-vida do ^{222}Rn é 3,83 dias. Para intervalos de tempo maiores que, cerca, de 10 dias e muito menores que 1620 anos, o número de núcleos de ^{222}Rn permanece constante.

2- Caso em que o nuclídeo pai X tem um tempo de vida maior, não necessariamente muito maior, que o nuclídeo filho Y, e o tempo transcorrido t é maior, ou da mesma ordem, que a meia-vida do nuclídeo pai.

Neste caso, pode-se assumir, $\lambda_y t \rightarrow \infty$, na eq. (16.14), tal que

$$N_y = \frac{\lambda_x}{\lambda_y - \lambda_x} N_{ox} e^{-\lambda_x t} \quad (16.19)$$

Assim, após transcorrido um tempo suficientemente longo, a taxa de decaimento do nuclídeo filho, segue a mesma função, $e^{-\lambda_x t}$, do nuclídeo pai. Esta situação é conhecida como equilíbrio transitório.

Exemplo 16.1

Sabendo-se que a meia-vida do ^{226}Ra é $T_{1/2} = 1600$ anos, mostrar que a atividade de 1g desse nuclídeo é de 1 Ci.

Como 226g de ^{226}Ra corresponde a 1 mol, então o número N , de nuclídeos correspondente a 1g, é

$$N = \frac{1\text{g}}{226\text{g}} \times 1\text{mol} = \frac{1}{226} (6,02 \times 10^{23}) = 2,66 \times 10^{21} \text{ nuclídeos.}$$

De acordo com as eqs. (16.5) e (16.11), a taxa de decaimento, será

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{dt} &= \lambda N = \ln 2 \frac{N}{T_{1/2}} \\ &= \frac{(\ln 2)(2,66 \times 10^{21})}{(1600 \text{ anos})(365 \text{ dias/ano})(24 \text{ h/dia})(3600 \text{ s/h})} \\ &= 3,65 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \approx 1 \text{ Ci} , \end{aligned}$$

Como se queria mostrar.

16.4 - Decaimento α .

Um inspeção cuidadosa das características nucleares revela que a atividade α ocorre, mais frequentemente, para isótopos de elementos de números atômicos superiores a do chumbo ($Z = 82$).

O processo de emissão radioativa é energeticamente favorável para partículas α , comparado aos outros possíveis fragmentos nucleares, por causa da forte energia de ligação e estabilidade do núcleo de massa atômica $A = 4$.

A energia das radiações nucleares são facilmente absorvidas por meios materiais. Partículas α perde energia cinética em colisões ionizantes com átomos de amostras absorvedoras. Argumentos cinemáticos revelam que as perdas de energia por colisão são maiores para partículas α do que para outros fragmentos radioativos.

O intervalo de absorção, ou distância máxima percorrida, diminui com a densidade do meio absorvedor e aumenta com a energia cinética da partícula α . Por exemplo, uma partícula α de energia 6 MeV percorre, aproximadamente, 5 cm no ar e 9,05 mm no alumínio.

Toda emissão α é monoenergética, pois, toda partícula α , de um dado decaimento $X \rightarrow Y + \alpha$, é emitida com a mesma energia cinética K_α .

A Fig. 16.7 mostra valores da energia cinética K_α de partículas α , para diferentes números de massa A , de vários isotópos radioativos.

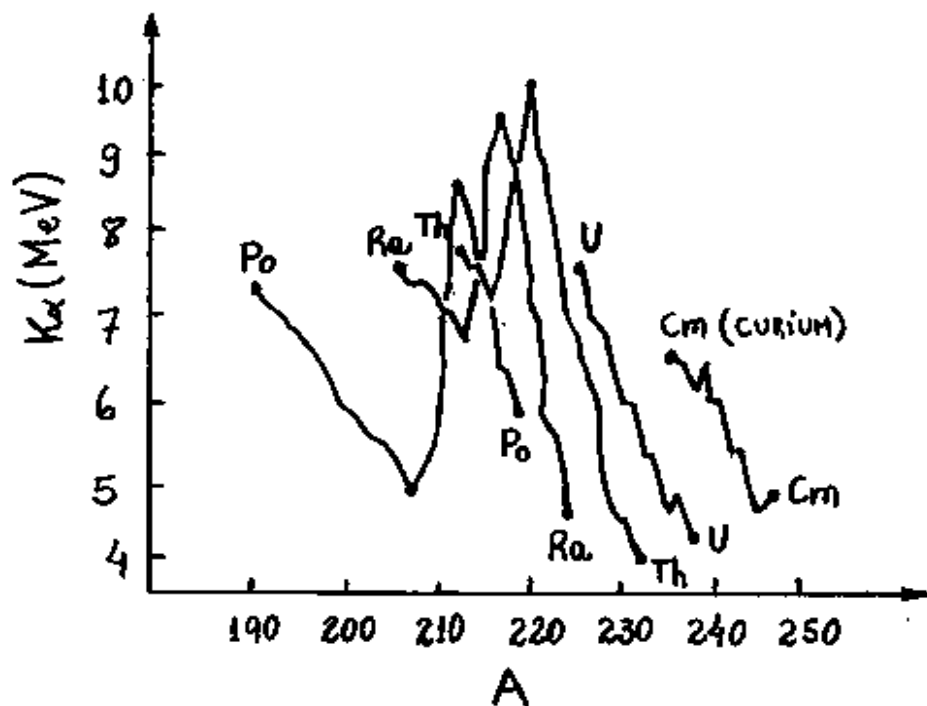
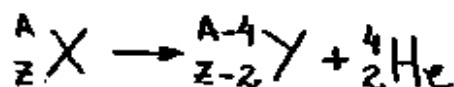


Fig. 16.7 - Energias Cinéticas de partículas α emitidas em função do número de massa A para várias fontes radioativas.

Nota-se que, quase todos os valores de K_α , cai dentro de um intervalo relativamente estreito, entre 4 e 9 MeV.

A unicidade da energia cinética K_α de partículas α emitidas por núclídeos, pode ser compreendida aplicando-se as leis de conservação ao seguinte processo radioativo:



Como se observa na Fig. 16.8, toma-se o núcleo pai X inicialmente em repouso, tal que, o momento de reação do núcleo filho Y , seja igual e oposto ao da partícula α emitida.



Fig. 16.8 - Decaimento α de um núcleo pai X em um núcleo filho Y .

A lei de Conservação da energia relativística, fornece

$$M_X c^2 = M_Y c^2 + K_Y + M_\alpha c^2 + K_\alpha .$$

Essa equação é convertida numa versão, que inclui massas atômicas, adicionando-se a energia $Z m_e c^2$ dos Z elétrons a ambos os lados, isto é,

$$M(A_X) c^2 = [M(A-4_Y) + M(^4\text{He})] c^2 + K_Y + K_\alpha .$$

Dessa equação surge um critério de instabilidade α . O núcleo X é α instável, tal que, o decaimento $X \rightarrow Y + \alpha$ pode ocorrer quando a massa de X excede a soma entre as massas de Y e α .

Define-se a energia de desintegração α , ou valor Q , para o decaimento, em termos das diferenças de massa, como

$$Q = [M(^AX) - M(^{A-4}Y) - M(^4He)] c^2 = K_\alpha + K_Y$$

ou, do ponto de vista não-relativístico,

$$Q = \frac{p^2}{2M_\alpha} + \frac{p^2}{2M_Y} = \frac{p^2}{2M_\alpha} \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_Y} \right) = K_\alpha \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_Y} \right) \quad (16.20)$$

pois, o momento p , de ambas as partículas, são iguais e contrários.

Como $M_\alpha \ll M_Y$, a eq. (16.20) mostra que $Q \approx K_\alpha$, isto é, a energia de desintegração α é convertida, integralmente, na energia cinética da partícula α .

É importante mencionar que a fórmula relativística é necessária para a energia total, por causa da variação da energia de repouso das partículas envolvidas no decaimento, enquanto que, a versão não-relativística é permitida para as energias cinéticas, por serem essas muito menores que as energias de repouso.

Um outro aspecto importante observado nos processos de decaimento α , é a dependência inversa da energia cinética K_α com a meia-vida $T_{1/2}$ do nuclídeo.

Por exemplo, para o ^{232}Th tem-se $K_\alpha = 4,01\text{ MeV}$ e $T_{1/2} = 1,40 \times 10^{10}$ anos, enquanto que, para o ^{212}Po tem-se $K_\alpha = 8,78\text{ MeV}$ e $T_{1/2} = 0,30\ \mu\text{s}$. Essa característica nuclear está relacionada aos comportamentos quânticos dos núcleos radioativos. Tais comportamentos quânticos encontram-se detalhados nos trabalhos de G. Gamov e outros, publicados em 1928. Para se compreender os argumentos apresentados nesses trabalhos, recorre-se a energia potencial para o sistema $Y\alpha$, associado ao estado final do decaimento $X \rightarrow Y + \alpha$, mostrado na Fig. 16.9.

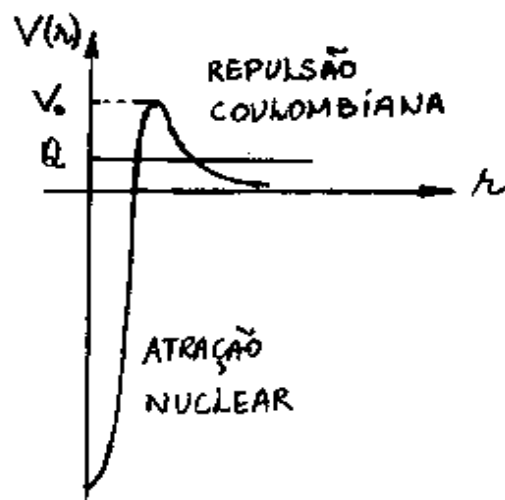


Fig. 16.9 - Modelo de barreira de potencial Coulombiano para o decaimento α , $X \rightarrow Y + \alpha$.

Nesse modelo de potencial Coulombiano, as duas partículas Y e α atraem-se por uma força nuclear de curto alcance e repelem-se por uma força de repulsão Coulombiana de longo alcance. Esse efeito combinado produz uma barreira de potencial coulombiana que, para núcleos pesados, pode variar de 20 a 30 MeV para $r \approx 10\text{ fm}$.

O valor- Q é mostrado na Figura como um nível de energia do sistema que, supostamente, é igual a energia cinética K_α da partícula α .

Os valores típicos de Q são menores que 10 MeV. É a barreira de potencial Coulombiana que garante a existência temporária da configuração ligante X . A instabilidade de X é atribuída a probabilidade finita para o sistema quântico penetrar a barreira Coulombiana e entrar no regime de decaimento para valores grandes de r .

O problema do tunelamento quântico foi tratado na seção 7.3 do capítulo 7, para o caso de uma barreira retangular unidimensional. Naquela seção, concluiu-se que o fator principal, que controla a penetração na barreira, é a função exponencial

$$e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

ou, mais propriamente para o caso da Fig. 16.9,

$$e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2\mu(V_0 - Q)}} \quad (16.21)$$

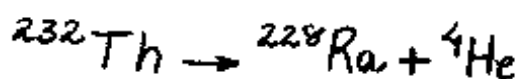
onde V_0 e a são, respectivamente, a altura e a largura da barreira de potencial Coulombiana, μ é a massa reduzida do sistema $Y\alpha$ e Q é o nível de energia do sistema. Valores pequenos de Q , ou da energia cinética K_α da partícula α , implica num aumento da altura $V_0 - Q$ do potencial acima do valor- Q , bem como da largura a da barreira de potencial, como indicado na Fig. 16.9.

O resultado disso é uma queda expressiva da exponencial na eq. (16.21) e, conseqüentemente, da probabilidade de emissão de partículas α . Nesse caso, a desintegração radioativa é mais lenta e a meia-vida $T_{1/2}$ do nuclídeo mais longa.

Como o decaimento α é monoenergético, a energia única da partícula α pode ser medida com uma grande precisão, fornecendo informações completas sobre os níveis de energia nuclear.

Tais métodos espectroscópicos tem sido usados intensamente na investigação da estrutura nuclear de elementos pesados.

Uma amostra radioativa típica pode exibir um espectro de várias partículas α com diferentes energias específicas $K\alpha$. Um exemplo disso pode ser observado no decaimento



onde a fonte ${}^{232}\text{Th}$ emite partículas α em dois grupos, um a 4,01 MeV e outro a 3,95 MeV, como mostrado no espectro da Fig. 16.10.

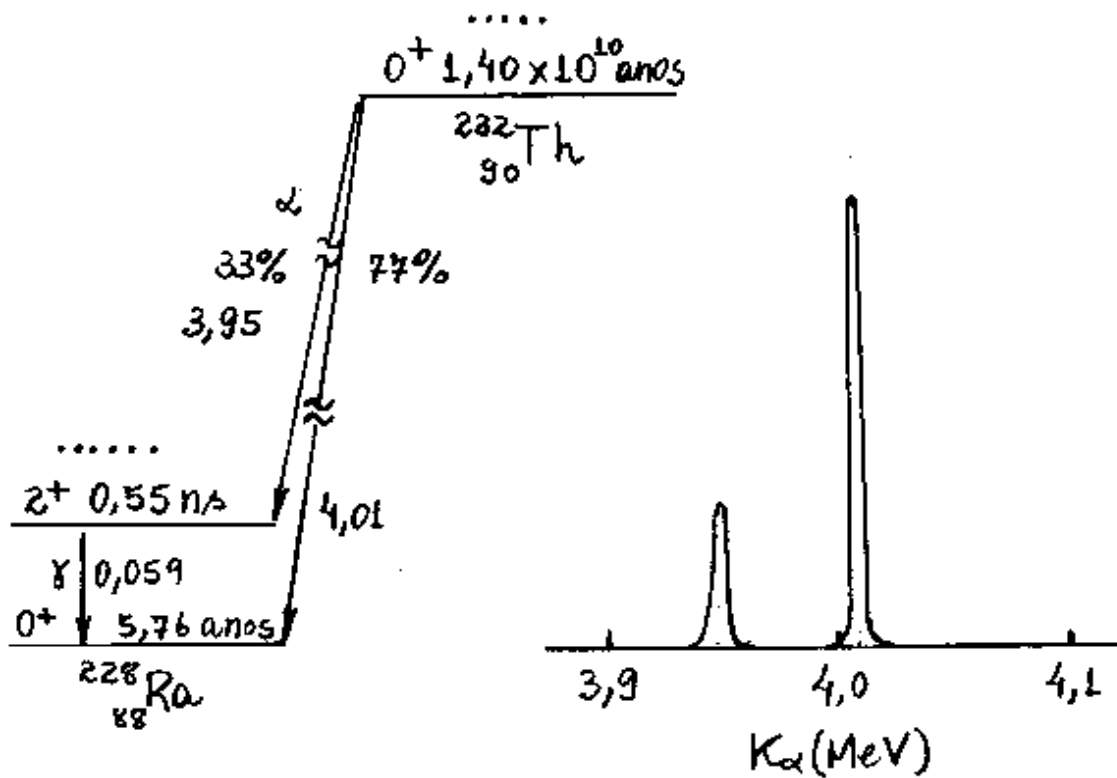
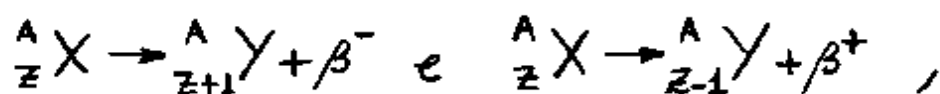


Fig.16.10- Espectro de decaimento α para o ^{232}Th .

No diagrama, os níveis nucleares são identificados pelas meia-vidas das núclídeos e por estados de paridade i^p , onde i é o número quântico nuclear e $p = \text{paral} (-1)^l$. Nota-se que o núcleo filho ^{228}Ra ocorre no seu estado fundamental, bem como, em um dos seus estados excitados. A emissão de um fóton de raio γ observado, confirma o espaçamento entre os níveis de energia.

16.5 - Decaimento β

Decaimento nuclear β tem propriedades muito diferentes daquelas associadas com emissões α . A radiação de uma fonte β contém partículas carregadas não-nucleares, de pequenas massas e com forte penetração na matéria. Os dois tipos de decaimentos β estão envolvidos nas transições nucleares:



nas quais o número de prótons Z e nêutrons N , variam por uma unidade enquanto o número de massa A permanece constante. Essencialmente, o decaimento β^- transforma um nêutron num próton no interior do núcleo e o decaimento β^+ reverte essa transformação.

Na secção 6 do capítulo 15, discutiu-se o modelo nuclear da gota líquida, onde obteve-se uma fórmula semi-empírica da massa nuclear $M(A, X)$, dada na eq. (15.34). Naquela ocasião observou-se que a massa nuclear $M(A, X)$ tem um comportamento quadrático com um número atômico Z , quando os elementos são organizados como isobáricos (número de massa A constante). Tal comportamento é representado por diferentes parábolas, como as mostradas na Fig. 15.11, dependendo do valor e da paridade do número de massa A .

Particularmente, se $A = N + Z$ é par, ambos, número atômico Z e número de nêutrons N , podem ter paridade par ou ímpar. Nesse caso, a fórmula semi-empírica da massa nuclear prevê duas parábolas, uma para Z e N pares e outra para Z e N ímpares. O nuclídeo colocado no ponto de mínimo da parábola mais baixa, representa o elemento isobárico estável. A Fig. 16.11 mostra o exemplo de elementos isobáricos para o caso onde $A = 80$.

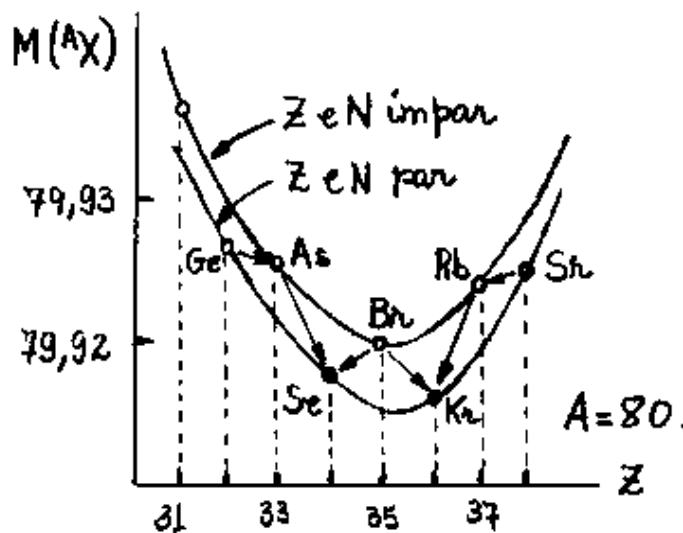


Fig. 16.11 - Comportamento da massa nuclear em função do número atômico Z para elementos isobáricos com $A = 80$.

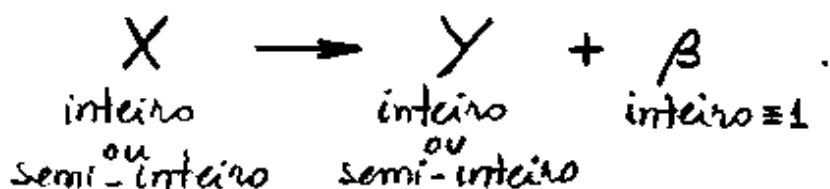
É o decaimento β que faz a conexão entre núcleos pais instáveis e núcleos filhos menos massivos. Os vários processos β que ocorrem com elementos isobáricos com $A = 80$, são indicados por setas na Fig. 16.11.

No decaimento β^- , um dos nêutrons se transforma num próton ($Z \rightarrow Z+1$ e $N \rightarrow N-1$) e dessa transformação cria-se um elétron para preservar a conservação da carga nuclear. Esse elétron é criado com uma energia cinética suficiente para ser emitido do núcleo, para fora da região atômica. Nota-se que, nesse caso, o número de prótons é alterado ($Z \rightarrow Z+1$) mas o número de elétrons atômico Z , não.

No decaimento β^+ , um dos prótons se transforma num nêutron ($Z \rightarrow Z-1$ e $N \rightarrow N+1$) por um processo de captura eletrônica, em que um dos elétrons do átomo (geralmente da camada $1s$) é capturado e, dessa transformação, cria-se um pósitron. O pósitron é uma partícula de spin $1/2$ com as mesmas características do elétron diferindo, somente, na carga elétrica. Diz-se que o pósitron é uma anti-partícula do elétron. A criação do pósitron é necessária também para que a conservação da carga nuclear seja preservada. Nesse caso, tanto o número de prótons ($Z \rightarrow Z-1$) quanto o número de elétrons atômico ($Z \rightarrow Z-1$) são alterados durante o processo radioativo.

A transição nuclear $X \rightarrow Y$ não modifica o número de massa A e, portanto, ambos os spins nucleares i_x e i_y são inteiros se A é par e semi-inteiros se A é ímpar.

Por causa da troca de um próton por um nêutron, ou vice-versa, espera-se, no decaimento β , uma variação $\Delta S = 1$ do momento angular de spin nuclear, isto é,



Como o elétron, ou o pósitron, emitido tem ambos spin- $1/2$, então está faltando ainda um spin- $1/2$ para que a lei de conservação não seja violada.

O momento angular orbital \vec{L} também participa da lei de conservação, entretanto, esta quantidade tem sempre valor inteiro, não servindo, portanto, para justificar a falta de um spin- $1/2$ no processo de decaimento β .

Percebe-se também sérias dificuldades na lei de conservação da energia quando é incluído, somente, um elétron, ou pósitron, no processo de decaimento β . Partículas β emitidas não são monoenergéticas, como no caso de decaimento α , mas são distribuídas num espectro contínuo de energia, como se observa na Fig. 16.12. Nessa Figura, é mostrado um exemplo de espectro β^- do ^{210}Bi no qual a energia cinética dos elétrons varia de um valor próximo de zero, até uma energia $K_{\text{emáx}}$ liberada na transição nuclear.

A curva representa a intensidade de partículas I , ou número de elétrons por unidade de área e tempo, em cada intervalo de energia.

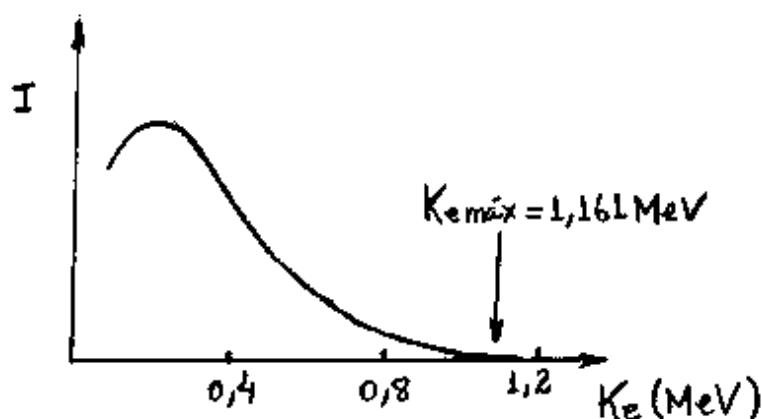
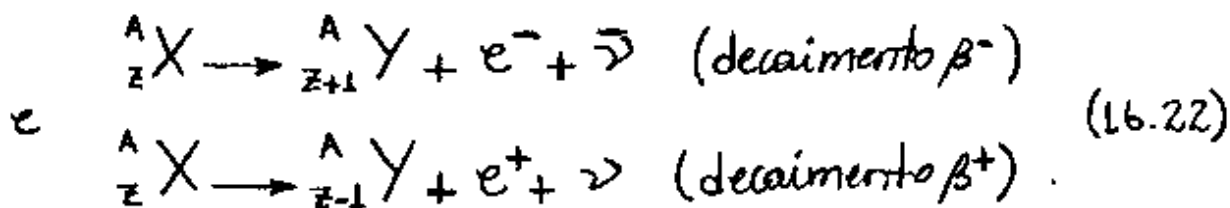


Fig. 16.12 - Espectro de elétrons observado no decaimento β^- do ^{210}Bi .

O fato dos elétrons não serem todos emitidos com a mesma energia cinética $K_{\text{emáx}}$ indica que outra partícula é emitida para dividir com o elétron a energia disponível.

Em 1930, Pauli propôs a correção da deficiência nas leis de conservação do momento angular de spin e energia, incluindo uma outra partícula não-observada no estado final do decaimento β . Tal partícula não teria carga elétrica, pois esta é conservada mesmo na sua ausência, e teria uma massa muito pequena para que o espectro β observado possa ser justificado.

Em 1933, Fermi propôs uma teoria que incluía a partícula postulada por Pauli. De acordo com essa teoria, cada símbolo β^- e β^+ do decaimento β , representa um sistema de duas partículas. A nova partícula deve compartilhar o momento angular total e energia com o elétron, ou o pósitron, tal que essas quantidades sejam conservadas. A partícula que acompanha o pósitron no decaimento β^+ é conhecido e conhecido como neutrino, ou pequeno nêutron em Italiano. Sua anti-partícula, o anti-neutrino, acompanha o elétron no decaimento β^- . Deve-se, então, os dois processos nucleares, como



onde e^- , e^+ , ν e $\bar{\nu}$, são as designações do elétron, pósitron, neutrino e anti-neutrino, respectivamente.

O problema da falta de um spin- $1/2$ no decaimento β é resolvido assumindo-se que ν e $\bar{\nu}$ são férmions de spin- $1/2$. Como o elétron não pode ser um constituinte do núcleo, segue que os sistemas de dois corpos $e^- \bar{\nu}$ e $e^+ \nu$ devem ser criados na transformação nuclear e não estão presentes no núcleo antes do decaimento radioativo.

Presume-se que as interações do neutrino com a matéria sejam praticamente negligenciáveis para justificar as dificuldades de detecção dessas partículas. As previsões teóricas mostram que a seção de choque de interação dos neutrinos é tão pequena que poderiam atingir distâncias astronômicas na matéria. Apesar disso, os neutrinos foram detectados pela primeira vez em 1956 por Clyde L. Cowan e Frederik Reines. A experiência consistia-se de um grande detector cintilizador nas vizinhanças de um reator nuclear de alta potência, de onde observava-se evidências do seguinte processo de absorção de neutrinos:



No experimento foi registrado um fluxo intenso de anti-neutrinos por fragmentos de fissão no reator. Pósitrons e^+ e nêutrons n eram detectados por um processo de aniquilação de pósitron e captura de nêutrons, observados como pontos brilhantes no líquido cintilante do detector. Esta experiência estabeleceu a existência do neutrino. Mais tarde, ficou confirmado também, as previsões das seções de choque desprezíveis para essas partículas.

Uma outra questão importante é a determinação da massa do neutrino que, presumidamente, deve ser muito menor que a massa do elétron. Informações sobre esta questão podem ser obtidas a partir de investigações cinemáticas dos processos de decaimento β .

Na Fig. 16.13 são mostrados os estados inicial e final de um decaimento β^- , assumindo-se que, ambos, núcleo pai X e núcleo filho Y permanecem no mesmo estado quântico fundamental.

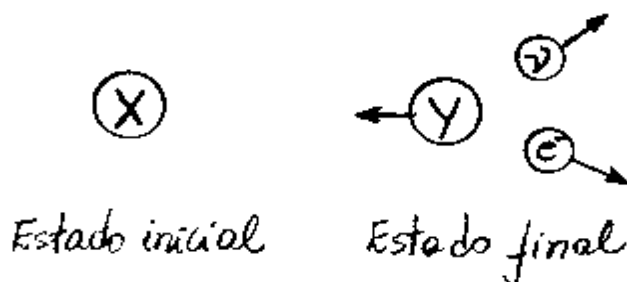


Fig. 16.13 - Decaimento β^- de um núcleo pai X em um núcleo filho Y.

Aplicando-se a lei da conservação da energia a esse processo, obtêm-se

$$M_x c^2 = M_y c^2 + K_y + m_e c^2 + K_e + E_\nu \quad (16.23)$$

A energia relativística do neutrino E_ν inclui uma possível energia de repouso $m_\nu c^2$ diferente de zero. Adicionando-se a energia $Z m_e c^2$ dos Z elétrons, a ambos os lados, a eq. (16.23) é convertida numa versão que inclui massas atômicas:

$$(M_x + Z m_e) c^2 = [M_y + (Z+1) m_e] c^2 + K_y + K_e + E_\nu,$$

ou

$$M\left(\begin{smallmatrix} A \\ Z \end{smallmatrix} X\right) c^2 = M\left(\begin{smallmatrix} A \\ Z+1 \end{smallmatrix} Y\right) c^2 + K_y + K_e + E_\nu.$$

Deusa equação, obtém-se a energia de desintegração β^- , ou valor Q, como

$$Q = [M(\frac{A}{Z}X) - M(\frac{A}{Z+1}Y)]c^2 = K_Y + K_e + E_\nu . \quad (16.24)$$

Tal quantidade corresponde a energia total, que é distribuída entre as três partículas Y , e^- e $\bar{\nu}$. Em geral, a energia de repouso K_Y da partícula massiva Y é muito menor do que as energias K_e e E_ν .

A aplicação da lei da conservação da energia ao decaimento β^+ , também resulta na eq. (16.23). Nesse caso, entretanto, é conveniente adicionar a energia $(Z+1)m_e c^2$ de $Z+1$ elétrons, a ambos os lados dessa equação, para obter a versão que inclui massas atômicas, isto é,

$$M_X c^2 + (Z+1)m_e c^2 = M_Y c^2 + (Z+1)m_e c^2 + m_e c^2 + K_Y + K_e + E_\nu$$

ou

$$(M_X + Zm_e)c^2 = [M_Y + (Z-1)m_e]c^2 + 2m_e c^2 + K_Y + K_e + E_\nu$$

ou ainda

$$M(\frac{A}{Z}X)c^2 = M(\frac{A}{Z-1}Y)c^2 + 2m_e c^2 + K_Y + K_e + E_\nu .$$

O valor Q , para o decaimento β^+ será, portanto

$$Q = [M(\frac{A}{Z}X) - M(\frac{A}{Z-1}Y) - 2m_e]c^2 = K_Y + K_e + E_\nu . \quad (16.25)$$

As eqs. (16.24) e (16.25) expressam, então, as energias liberadas nos dois decaimentos β .

Em ambas os casos, $K_e \leq Q$ para que o espectro de elétrons observado seja justificado. O limite $K_e = Q$, correspondente ao caso $K_Y = E_\nu = 0$, a energia cinética do

elétron assumirá um valor máximo $K_e = K_{emáx}$, como aquele indicado no espectro da Fig. 16.12.

Um tipo específico de transformação β^+ é a captura eletrônica (EC), mostrado na Fig. 16.14.

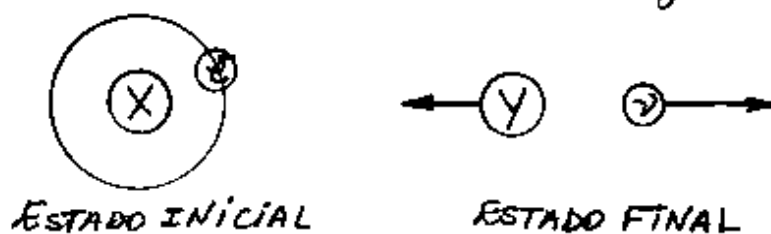


Fig. 16.14 - Estado inicial e final do processo de Captura eletrônica.

A reação associada a esse processo, e^-



Similarmente ao caso anterior, a lei da conservação da energia fornece um valor- Q para a captura eletrônica dada, por

$$Q_{ec} = [M({}^A_Z X) - M({}^A_{Z-1} Y)]c^2 = K_Y + E_\nu . \quad (16.26)$$

As eqs. (16.25) e (16.26) referem-se a transições β^+ entre os mesmos núcleos pai e filho. A diferença entre os respectivos valores- Q é favorável ao caso da captura eletrônica, pois $Q_{ec} - Q = 2m_e c^2 > 0$. Ambos os processos podem ocorrer mais de uma vez numa sequência de decaimentos β^+ .

A determinação experimental da massa do neutrino vem recebendo uma atenção, cada vez maior, por parte dos pesquisadores, em virtude das sérias implicações, que a observação de uma massa diferente de zero, teria para a cosmologia e Física de partículas.

Experimentos realizados, durante a década dos anos de 1990, estabeleceram um limite superior para a massa do neutrino, da ordem de $6 \text{ eV}/c^2$, não excluindo a possibilidade de que seja nula. Resultados obtidos em 1998 no Japão, usando um inovável detector, denominado Super-Kamiokande, indicaram um limite inferior de $0,07 \text{ eV}/c^2$, o que, se confirmado, significaria que os neutrinos se movem com uma velocidade ligeiramente inferior a da luz. Deve-se mencionar que a precisão desses resultados, ainda não é suficiente para eliminar a possibilidade de que a massa do neutrino seja nula.

Como já se mencionou, não existem, nem elétrons nem pósitrons, no interior do núcleo, antes do decaimento. Essas partículas são criadas durante o processo de decaimento pela conversão de energia em massa, assim como fótons são criados quando um átomo sofre uma transição para um estado de menor energia. Sob este aspecto, o decaimento β é mais parecido com a emissão de fótons do que com o decaimento α . Existe, entretanto, uma diferença fundamental

entre a emissão de elétrons e neutrinos por um núcleo excitado e a emissão de fótons por um átomo excitado. Os átomos emitem fótons quando um elétron, ligado ao núcleo pela interação eletromagnética, passa para um estado de menor energia. Acontece que os elétrons e os neutrinos não estão sujeitos à mesma interação que mantém os prótons e nêutrons unidos ao núcleo, e a interação eletromagnética não pode ser responsável por processos como o decaimento de um nêutron, já que o nêutron não possui carga elétrica. Assim, para justificar o decaimento β , tem-se que admitir a existência de um novo tipo de interação. Como os tempos de vida, associados ao decaimento β , são muito maiores que o tempo característico dos fenômenos nucleares ($\sim 10^{-23}$ s, tempo que uma partícula que esteja se movendo com a velocidade da luz, leva para percorrer uma distância igual ao diâmetro do núcleo), a nova interação deve agir durante um longo tempo para produzir o decaimento. Isso significa que ela é muito mais fraca que a interação entre os nucleons. Por esta razão, foi denominada de interação fraca. Existem, portanto, duas interações nucleares distintas, a interação forte e a interação fraca. Ao contrário da interação eletromagnética, estas duas interações são de curto alcance.

No decaimento β , a interação fraca é responsável pela transformação de nêutron em próton, ou vice-versa, isto é,

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} \quad ; \quad p \rightarrow n + e^+ + \nu \quad (16.27)$$

O elétron e o neutrino, e suas respectivas anti-partículas, não participam da interação nuclear forte, e são denominados de léptons para se distinguirem dos núcleons. Define-se um número lépton L, característico a cada partícula e anti-partícula, como

$$L = +1 \text{ para } e^- \text{ e } \nu \quad ; \quad L = -1 \text{ para } e^+ \text{ e } \bar{\nu} \quad (16.28)$$

Deve-se esperar uma lei de conservação para o número total de léptons, da mesma forma que se espera uma lei de conservação para o número total de núcleons.

Deve-se lembrar que p e n são identificados como dois diferentes estados carregados de isospin de um único nucleon genérico, para contemplar as propriedades de simetria da força nuclear forte. Existe um efeito similar no contexto da interação fraca, associado a um único lépton genérico que identifica dois diferentes estados quânticos de cargas e^- e ν .

Diversas teorias sobre a interação fraca, foram propostas desde 1930. Em 1934, Enrico Fermi propôs uma teoria sobre o decaimento β , extremamente útil como um guia para análise de espectros β e regras de seleção de várias fontes nucleares.

A teoria de Fermi faz uma analogia entre a interação fraca, associada ao decaimento β por núcleos, e a interação eletromagnética, associada a emissão γ por átomos. No caso de uma deexcitação atômica $\Lambda^* \rightarrow \Lambda + \gamma$, pode-se expressar uma transição radiativa de um elétron, entre subcamadas n_l , como

$$e(n_l i) \rightarrow e(n_s l_f) + \gamma .$$

Similarmente, expressa-se o decaimento β em termos de uma transformação, nêutron - próton, como

$$n(X) \rightarrow p(Y) + e^- + \bar{\nu} .$$

A Fig. 16.15 mostra a representação desses dois processos num diagrama espaço-tempo, o qual expressa a passagem, com o tempo, do estado inicial para o estado final.

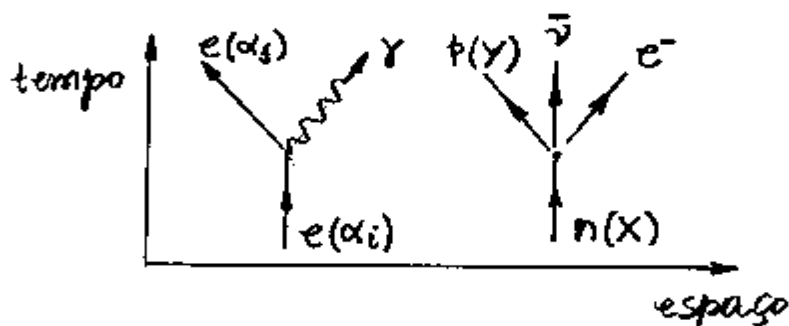


Fig. 16.15 - Diagramas espaço-tempo associadas, respectivamente, a emissão γ por átomos de um estado α_i para um estado α_f e ao decaimento β de um estado nuclear pai X para um estado nuclear filho Y .

Em ambos os casos, as radiações emitidas são criadas em virtude da interação e não estão presentes na fonte emissora antes da transição.

Viu-se, no capítulo 8, que a oscilação do momento de dipolo elétrico $(-e\vec{r})$, em uma transição de estados, descreve a emissão de fótons por átomos e cuja amplitude determina a intensidade da radiação. Tal amplitude, é expressa em termos da integral,

$$\int \psi_{\alpha_f}^* \vec{r} \psi_{\alpha_i} d\tau,$$

onde ψ_{α_f} , ψ_{α_i} são as autofunções do elétron associadas aos estados final e inicial, respectivamente, com α_f e α_i sendo conjuntos de números quânticos (n, l, m_l, m_s) . Na teoria de Fermi existe um termo análogo dado, por

$$\int \psi_y^* \psi_x d\tau,$$

para descrever a transição de nucleons na transformação $X \rightarrow Y$, onde $\psi_x \equiv \psi(X)$ e $\psi_y \equiv \psi(Y, e, \bar{\nu})$.

Nota-se que, não se deve adotar a posição radial \vec{r} na integral $\int \psi_y^* \psi_x d\tau$, porque as partículas emitidas não permanecem no interior do núcleo. Além disso, ψ_y e ψ_x são autofunções de nucleons relativas a núcleos diferentes. Essa integral, entretanto, pode ser usada para deduzir regras de seleção para o decaimento β .

A transformação nuclear, ilustrada na Fig. 16.15, refere-se a um sistema cujos estados inicial e final são definidos por diferentes números quânticos orbital representados, por l e l' , respectivamente. Esses números quânticos definem as amplitudes de transição de Fermi através da dependência angular da função de onda dos nucleons. A amplitude anula-se quando $l \neq l'$, por causa da ortogonalidade dos harmônicos esféricos na integral $\int \psi_y^* \psi_x d\tau$. Esse fato mostra que os nucleons não mudam seus estados orbitais, tal que, a paridade total, que depende somente de l , permanece inalterada na transformação. Deve-se esperar uma transição proibida quando o par de léptons é emitido com momento angular orbital $l=0$. Esse tipo de decaimento é favorável porque não existe uma barreira de energia potencial centrípeta para inibir a emissão de partículas criadas. O processo nuclear β é dito, ser proibido quando o núclídeo X é capaz de criar léptons com $l=0$. Nesse contexto, proibido significa uma probabilidade muito pequena de ocorrência do decaimento. Transições proibidas são comuns para várias espécies nucleares. O grau de supressão de ocorrência de decaimento cresce com o aumento de l e assim, a meia-vida desses núclídeos tende a ser mais longo.

A emissão β consiste de duas partículas de spin- $\frac{1}{2}$. Portanto, como no caso dos elétrons no átomo de Hélio,

o par de léptons deve aparecer com estados de dois possíveis valores para o número quântico de spin total, um singlete ($s=0$) e um triplete ($s=1$). Para o caso $s=0$, a lei da conservação do momento angular total,

$$\vec{L} + \vec{S} + \vec{I} = \text{CONSTANTE}, \quad (16.29)$$

mostra que o spin nuclear \vec{I} não pode mudar na transição $X \rightarrow Y$, pois os léptons são emitidos com $l=0$. O fato que $i_x = i_y$, ou $\Delta i = 0$, para $s=0$, é conhecido como regra de seleção de Fermi.

Para o caso $s=1$, expressa-se a conservação do momento angular para o processo $X \rightarrow Y + \beta$, como

$$\vec{I}_x = \vec{I}_y + \vec{I}, \quad (16.30)$$

tal que, os números quânticos de spin nuclear podem assumir qualquer uma das condições:

$$i_x = i_y \quad \text{ou} \quad i_x = i_y \pm 1.$$

A primeira condição satisfaz a eq. (16.30) somente para $i_x = i_y = \pm 1/2$, pois

$$\pm 1/2 = \mp 1/2 \pm 1.$$

Deve-se lembrar que, o número quântico de spin nuclear total pode assumir um dos valores $i = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$

A condição $\Delta i = 0$ e $\Delta i = \pm 1$, para $s=1$, é um segundo tipo de regra de seleção devido a Gamow e E. Teller. Distingue-se os dois casos, $s=0$ e $s=1$, denominando-se o primeiro de Transição de Fermi e o segundo de Transição de Gamow-Teller. Nessas transições não deve ocorrer mudança de paridade, uma vez que, $l=0$ em ambas os casos.

16.6 - Decaimento γ

Decaimentos γ são processos quânticos responsáveis pela emissão de radiação eletromagnética por núcleos. A emissão de radiação γ ocorre a partir de uma transição de um estado excitado para um estado de energia mais baixa num mesmo nuclídeo. Frequentemente, o estado excitado é uma consequência de uma reação, ou desintegração, nuclear prévia oriundos de decaimentos α e β .

A Fig. 16.16 mostra um exemplo onde um processo β precede um estado excitado do ^{60}Ni , o qual decai para o estado fundamental através de emissões γ .

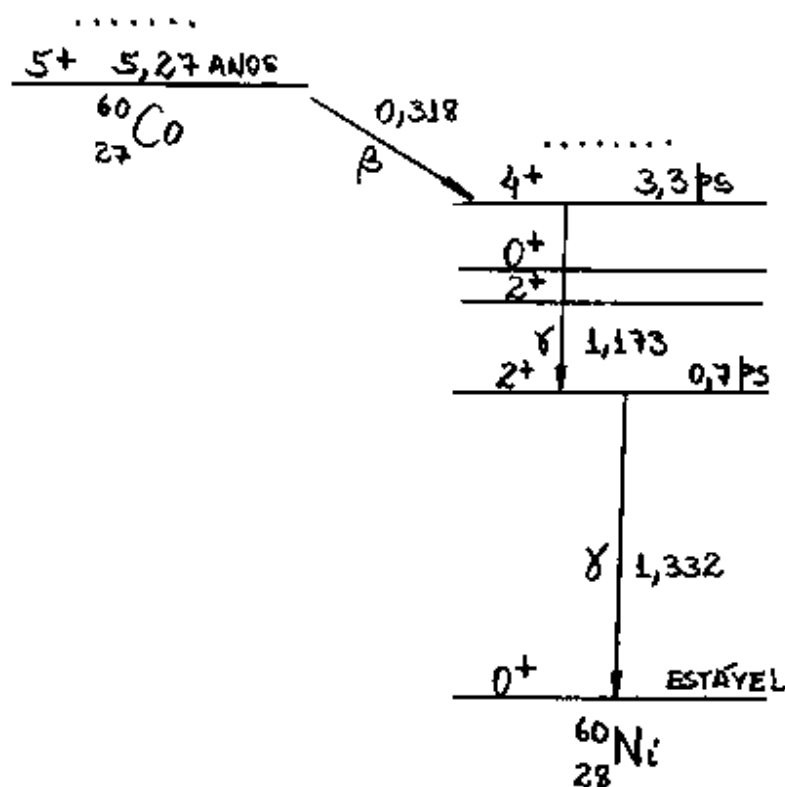


Fig. 16.16 - Sequências de decaimentos β e γ para o ^{60}Co .

Expressa-se o decaimento γ de um núcleo excitado, como



onde não há a necessidade que o estado final seja o estado fundamental. Este processo é, exatamente, o mesmo que a desexcitação radioativa de átomos, embora, a escala de energia e a vida média seja, apreciavelmente, maior no caso nuclear. Como o espaçamento dos níveis de energia nuclear é da ordem de MeV, e não de eV, como no caso dos átomos, os comprimentos de onda dos fótons emitidos são da ordem, de

$$\lambda = \frac{hc}{E} \approx \frac{1240 \text{ MeV} \times \text{nm}}{1 \text{ MeV}} = 1,24 \times 10^3 \text{ nm}.$$

Medidas de comprimentos de onda de raios γ podem ser feitas com espectrômetros de Cristal, tais como os utilizadas em espectroscopia atômica de raios X. Raios γ de energias moderadas, podem também ser detectados introduzindo-se uma folha fina de material metálico, no caminho dos fótons e observando-se a ejeção de elétrons, por efeito fotoelétrico ou efeito Compton. As diferentes probabilidades para as várias transições radioativas, dependem das energias dos raios γ e dos números quânticos i^p dos estados nucleares final e inicial.

É instrutivo organizar todos os decaimentos nucleares com o auxílio de regras de seleção similares as utilizadas na emissão de radiação eletromagnética por átomos.

Viu-se que, a transição de dipolo elétrico é suficiente para a descrição das regras de seleção nas deexcitação atômica. Outras fontes de oscilação de cargas, tais como, momentos de quadrupolo, octopolo, ou ordens superiores, também podem ser usados nos decaimentos γ . Classifica-se essas estruturas de multipolos elétricos como polos 2^k , tomando-se $k=1, 2, 3, \dots$ para a sequência de configurações dipolo, quadrupolo, octopolo e assim por diante.

Existem também momentos de multipolos magnéticos como sistemas físicos distintos com as mesmas designações 2^k .

Exemplos clássicos de fontes de radiação de dipolos elétrico e magnético, são mostrados na Fig. 16.17.



Fig. 16.17 - Fontes de radiação de dipolos elétrico e magnético.

A radiação de dipolo elétrico, está associada com a oscilação linear de uma carga elétrica e a radiação de dipolo magnético, com um circuito fechado de corrente. Descrições similares aplicam-se a multipolos além de $k=1$.

Na descrição da mecânica quântica, os possíveis valores de k estão associados a valores esperados dos momentos de multipolos elétrico e magnético.

A probabilidade de ocorrência de um decaimento radiativo depende sensivelmente do número quântico k . Valores grandes de k resulta numa pequena taxa de decaimento e num longo tempo de meia-vida.

Adota-se também o conceito de paridade aos multipolos elétrico e magnético. Sabe-se que a radiação de dipolo elétrico ($k=1$), tem paridade ímpar, pois observa-se esta mesma propriedade na inversão espacial do vetor dipolo elétrico $e\vec{r}$. A radiação de dipolo magnético pode ser atribuída às oscilações de um dipolo magnético de spin nuclear na transição de estados. Como a inversão espacial não afeta o spin, então deve-se atribuir uma paridade par para a radiação de dipolo magnético ($k=1$). A partir dessas considerações, pode-se concluir que:

polo- 2^k elétrico \rightarrow paridade (par/ímpar) para k (par/ímpar).
polo- 2^k magnético \rightarrow paridade (par/ímpar) para k (ímpar/par).

Assim, associa-se paridades opostas às radiações de multipolos elétrico e magnético.

As regras de seleção no decaimento nuclear γ seguem da conservação do momento angular de todo o sistema núcleo + radiação. Se i^* , i e k são os números quânticos de spin nuclear e multipolo no processo $X^* \rightarrow X + \gamma$, a lei de conservação do momento angular quântico requer, que

$$\vec{i}^* = \vec{i} + \vec{k}.$$

Essa relação vetorial de números quânticos mostra que o índice de multipolo k deve obedecer a condição:

$$|i^* - i| \leq k \leq i^* + i. \quad (16.32)$$

Como não existe radiação de multipolo para $k=0$, então o caso $i^*=i=0$ não é permitido.

A radiação γ pode ser emitida com ou sem troca de paridade no estado nuclear. Da conservação da paridade, a radiação γ emitida resulta de multipolos (elétrico e magnético) de paridades ímpares, quando o núcleo muda de paridade (X^* e X tem paridades opostas), e de multipolos de paridades pares, quando o núcleo não muda de paridade (X^* e X tem paridades opostas).

16.7 - Radiação γ Ressonante e Efeito Mössbauer

- FACULTATIVO.

As vidas médias de estados γ de núcleos podem variar de ato/segundos (10^{-18} s) até vários anos. Deve-se esperar uma grande variedade de diferentes métodos para medir tais intervalos de tempo. Pode-se determinar vidas médias maiores que 1μ s diretamente de observações de taxas de contagens de raios γ . Pode-se medir vidas médias maiores que 10μ s, detectando-se defasagens entre raios β e γ emitidos. Vidas médias muito curtas podem ser medidas usando-se uma técnica conhecida como fluorescência ressonante, que se baseia na absorção e posterior emissão de um fóton por um átomo ou núcleo do mesmo tipo.

Se a incerteza na duração de um estado instável é da ordem do seu tempo de vida média, então, a incerteza Γ da energia do estado, pode ser estimada do princípio da incerteza, como

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (16.33)$$

Para o caso de átomos, valores típicos dessas incertezas, são $\Gamma \approx 10^{-7}$ eV e $\tau \approx 10^{-8}$ s. Para o caso de estados nucleares, os valores dessas incertezas são bastante diferentes. Por exemplo, uma vida média de 10^{-14} s, implica numa largura natural de energia $\Gamma \approx 10$ eV.

A largura natural de energia Γ de um estado instável pode ser obtida de uma experiência idealizada, composta de uma fonte emissora de raios γ e um alvo de mesmo material da fonte emissora. A emissão de um fóton pela fonte pode então resultar numa absorção ressonante do fóton pelo alvo. Ambas as distribuições de radiação, emitida e absorvida, tem larguras que incluem a largura natural Γ do estado excitado. O fenômeno é conhecido como radiação ressonante, ou fluorescência ressonante, e pode ser examinado das transições de emissão e absorção mostradas na Fig. 16.18.

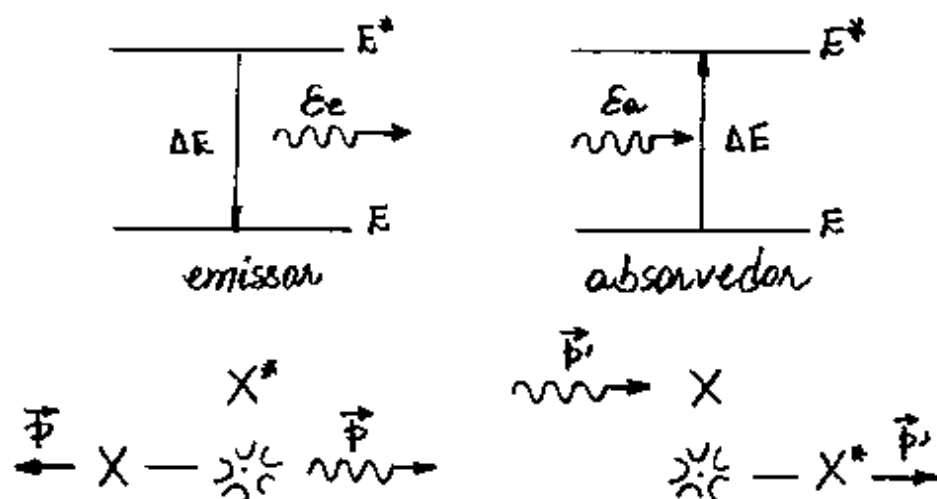


Fig. 16.18 - Fluorescência ressonante e efeito de recuo do núcleo após interação.

A ressonância é alcançada quando o emissor deexcita e produz um fóton com energia exatamente o suficiente para excitar o absorvedor.

A diferença de energia ΔE é exatamente a mesma para ambos os sistemas, como requerido para a transferência ressonante do fóton. Entretanto, devido ao recuo de cada sistema, as energias dos fótons emitido \mathcal{E}_e e absorvido \mathcal{E}_a , são diferentes um do outro e de ΔE . São essas diferenças em energias que resultam na presença da largura natural de energia Γ , no processo ressonante.

Para o processo de emissão de fótons $X^* \rightarrow X + \gamma$ na Fig. 16.18, a conservação da energia requer, que

$$E^* = E + \mathcal{E}_e + \frac{p^2}{2M} \quad (16.34)$$

Como $\Delta E = E^* - E$ e $p = \mathcal{E}_e/c$, então

$$\Delta E = \mathcal{E}_e + \frac{\mathcal{E}_e^2}{2Mc^2}$$

ou

$$\mathcal{E}_e^2 + 2Mc^2\mathcal{E}_e - 2Mc^2\Delta E = 0$$

A solução positiva para \mathcal{E}_e , é

$$\mathcal{E}_e = -Mc^2 + \sqrt{M^2c^4 + 2Mc^2\Delta E} = -Mc^2 + \left[M^2c^4 \left(1 + \frac{2\Delta E}{Mc^2} \right) \right]^{1/2}$$

ou

$$\mathcal{E}_e = Mc^2 \left[\left(1 + \frac{2\Delta E}{Mc^2} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

Tipicamente, $Mc^2 \gg \Delta E$, tal que os três primeiros termos da expansão binomial $(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2}x^2 + \dots$ podem ser usados com muito boa aproximação, isto é,

$$E_e = Mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{2\Delta E}{Mc^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{2\Delta E}{Mc^2} \right)^2 - 1 \right] = \Delta E - \frac{\Delta E^2}{2Mc^2}$$

ou

$$E_e = \Delta E - \frac{p^2}{2M}, \quad (16.35)$$

onde $p = \Delta E/c$ é o momento de recoil do núcleo X. Essa equação mostra que a energia E_e do fóton emitido é menor do que a energia da transição ΔE por um fator igual a energia cinética $p^2/2M$ de recoil do sistema X.

Um cálculo análogo para o processo de absorção $\gamma + X \rightarrow X^*$, resulta

$$E_a = \Delta E + \frac{p^2}{2M}. \quad (16.36)$$

Portanto, o efeito de recoil requer que a energia E_a do fóton incidente seja maior do que a energia de transição ΔE pela mesma quantidade $p^2/2M$. A Fig. 16.19 mostra a distribuição de energia dos fótons emitido e absorvido, de acordo com as eqs. (16.35) e (16.36).

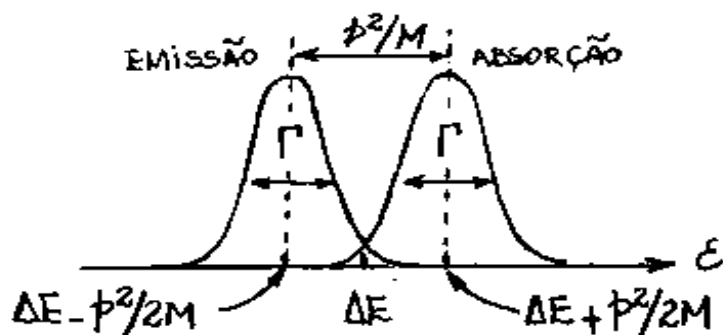


Fig. 16.19 - Distribuição de energia dos fótons emitido e absorvido pelo núcleo.

Nota-se que os picos são alargados em energia por uma quantidade natural Γ e são deslocados, um do outro, por p^2/M em torno de ΔE .

A razão entre as eqs. (16.35) e (16.36), com $p = \Delta E/c$, fornece

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_a &= \mathcal{E}_e \frac{\Delta E + \frac{\Delta E^2}{2Mc^2}}{\Delta E - \frac{\Delta E^2}{2Mc^2}} = \mathcal{E}_e \frac{1 + \frac{\Delta E}{2Mc^2}}{1 - \frac{\Delta E}{2Mc^2}} = \mathcal{E}_e \left(1 + \frac{\Delta E}{2Mc^2}\right) \left(1 - \frac{\Delta E}{2Mc^2}\right)^{-1} \\ &\approx \mathcal{E}_e \left(1 + \frac{\Delta E}{2Mc^2}\right) \left(1 + \frac{\Delta E}{2Mc^2}\right) \approx \mathcal{E}_e \left(1 + \frac{\Delta E}{Mc^2}\right) \quad (16.37) \end{aligned}$$

pois, $\Delta E \ll Mc^2$.

Sabe-se que o efeito Doppler produz um deslocamento para o azul na frequência da luz, com um fator de transformação $\sqrt{(c+v)/(c-v)}$, quando o emissor move-se com uma velocidade v em direção ao observador. Essa relação entre frequências pode ser escrita em termos das energias \mathcal{E}_a e \mathcal{E}_e dos fótons absorvido e emitido, como

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_a &= \mathcal{E}_e \sqrt{\frac{c+v}{c-v}} = \mathcal{E}_e \sqrt{\frac{(c+v)(c+v)}{(c-v)(c+v)}} = \mathcal{E}_e \frac{c+v}{\sqrt{c^2-v^2}} \\ &= \mathcal{E}_e \frac{c+v}{c\sqrt{1-v^2/c^2}} \approx \mathcal{E}_e \frac{c+v}{c} = \mathcal{E}_e \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (16.38) \end{aligned}$$

pois, $v^2/c^2 \ll 1$.

As eqs. (16.37) e (16.38) mostram que o efeito Doppler deve compensar o efeito de recuo nuclear quando o emissor se aproximar do absorvedor com uma velocidade

$$v = \frac{\Delta E}{Mc} \quad (16.39)$$

A fluorescência ressonante tem sido observada em núcleos com experimentos baseados na discussão acima.

Em 1950, P. Moon observou a fluorescência ressonante nuclear colocando uma fonte de radiação na periferia de uma ultracentrífuga e fazendo-a girar até que atingisse uma velocidade tangencial de 800 m/s. Isso introduz um deslocamento Doppler que compensou o deslocamento causado pelo recuo, fazendo com que as distribuições de energia dos átomos da fonte e dos átomos absorvedores se superpusessem. Variando a velocidade de rotação da ultracentrífuga, Moon conseguiu medir a seção de choque para absorção em função da energia e a vida média do estado excitado dos núcleos da fonte, obtendo um valor da ordem de $\tau = 10^{-12}$ s.

A agitação térmica dos átomos também produz um alargamento Doppler das distribuições de energia sem afetar a energia média, por se tratar de um movimento aleatório.

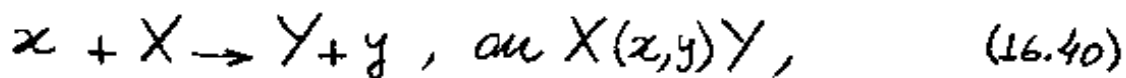
Em 1958, Rudolf Mössbauer observou o fenômeno da fluorescência ressonante, com fótons de 190 keV, emitidos por uma fonte de ^{191}Ir a temperatura ambiente. Isto é, a agitação térmica, a temperatura ambiente, produz um alargamento Doppler suficiente para superpor as distribuições na Fig. 16.19. Quando Mössbauer resfriou a fonte e o absorvedor de ^{191}Ir , esperava que a fluorescência ressonante desaparecesse por causa da diminuição do alargamento Doppler. Em vez disso, entretanto, observou um aumento da fluorescência ressonante. Na verdade, a baixas temperaturas, um átomo de um sólido não pode sofrer reação independentemente dos outros átomos, por causa da quantização dos modos vibracionais da rede cristalina.

O efeito Mössbauer consiste em destruir a fluorescência ressonante movendo a fonte, ou o absorvedor, introduzindo um alargamento Doppler externo ao sistema. Nesse caso, o desvio necessário é somente da ordem de Γ , que vale $4,6 \times 10^{-6} \text{ eV}$ no caso do ^{191}Ir . A velocidade necessária para se obter tal desvio é da ordem de alguns cm/s. Para os casos em que existem estados metaestáveis (estados intermediários), tal como a fonte de ^{57}Fe , as distribuições na Fig. 16.19 são particularmente estreitas e exibem alta resolução em experimentos de espectroscopia.

A fonte ^{57}Fe possui um estado metaestável com energia de 14,4 keV acima do estado fundamental e uma vida média $\tau = 10^7\text{s}$, correspondendo a uma largura natural $\Gamma \approx 10^{-8}\text{eV}$, ou seja, $1/10^{12}$ da energia da transição. Raios γ de 14,4 keV de uma fonte de ^{57}Fe , tem sido usado para sondar traços de núcleos de Ferro em amostras de materiais orgânicos e metálicos.

16.8 - Reações Nucleares.

A estrutura nuclear pode ser investigada observando-se excitações e transformações dos núcleos. Sabe-se que os decaimentos radioativos podem fornecer informações sobre os estados nucleares e as propriedades das interações nucleares, mas isto se limita somente as espécies que participam dos vários processos de decaimento. Tais informações podem ser obtidas, para qualquer espécie nuclear, por meio de reações nucleares induzidas por colisões de curto alcance entre uma partícula nuclear α e um alvo nuclear X , descritas, por



para os casos onde a reação se reduz a dois corpos, um núcleo residual Y e uma partícula nuclear y . O produto Y pode ser estável, ou radioativo.

Para o caso especial onde X e Y são da mesma espécie, ou isótopos, pode-se dividir o espalhamento nas categorias, elástica e inelástica, dadas, respectivamente, por

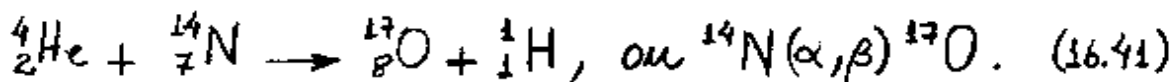
$$X(\alpha, \alpha)X \text{ e } X(\alpha, \alpha')X^*$$

No caso inelástico, X^* denota um estado excitado e x' refere-se à partícula espalhada cuja energia é reduzida por causa da excitação do alvo.

Um experimento típico de reação de dois corpos é a detecção de y como função do ângulo de espalhamento, para diferentes escolhas de energias do feixe de partículas x incidente. Feixes típicos de partículas são prótons, nêutrons, dêutrons, ou íons. Um feixe de partículas carregadas positivamente deve ter energia cinética suficiente para penetrar a região de repulsão Coulombiana em torno do núcleo.

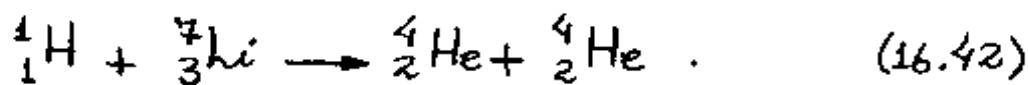
Para o caso de colisões entre partículas carregadas de baixa energia, espera-se concordâncias com as previsões do espalhamento de Rutherford.

A produção de partículas energéticas pela passagem de partículas α através do ar, foram as primeiras reações nucleares, observadas em 1919, no laboratório de Rutherford. Esses eventos ocasionais foram interpretados como colisões de partículas α com núcleos de nitrogênio, produzindo prótons no estado final, isto é,



Um dos primeiros aceleradores de partículas foi um gerador de alta voltagem, construído por J.D. Cockcroft e E.T.S. Walton para acelerar prótons.

Em 1932, prótons acelerados por esse equipamento, foram usados para iniciar uma desintegração nuclear pela primeira vez. Nessa experiência os prótons bombardeava um alvo de lítio e produzia pares de partículas α , de acordo com a seguinte reação nuclear:



Essa reação nuclear tem um interesse especial por fornecer um dos primeiros testes da equação relativística de Einstein que relaciona a energia com a massa das partículas.

Para que o número atômico Z e o número de massa A sejam balanceados durante uma reação nuclear, é necessário que, tanto a carga total quanto o número de nucleons sejam conservados. Energia e momento devem satisfazer leis de Conservações familiares em todos os processos de colisões. Obviamente a energia cinética total não se conserva nos casos de espalhamento inelásticos. Tais reações são denominadas de exoenergéticas, se

$$\sum_i K_{\text{FINAL}} > \sum_i K_{\text{INICIAL}} \quad (16.43)$$

e endoenergéticas, se

$$\sum_i K_{\text{FINAL}} < \sum_i K_{\text{INICIAL}} \quad (16.44)$$

A conservação do momento angular total acopla o momento angular orbital e spin dos núclídeos envolvidas na reação nuclear e a conservação da paridade impõe certas restrições a esse acoplamento. Finalmente, como a interação nuclear forte independe da carga elétrica da partícula, uma lei de conservação também se aplica ao isospin total. Tais leis de conservação fornecem importantes relações cinemáticas associadas ao movimento das partículas nucleares.

A Fig. 16.20 mostra o sistema de dois corpos $X(x,y)Y$, tomando-se o núcleo X em repouso no laboratório.

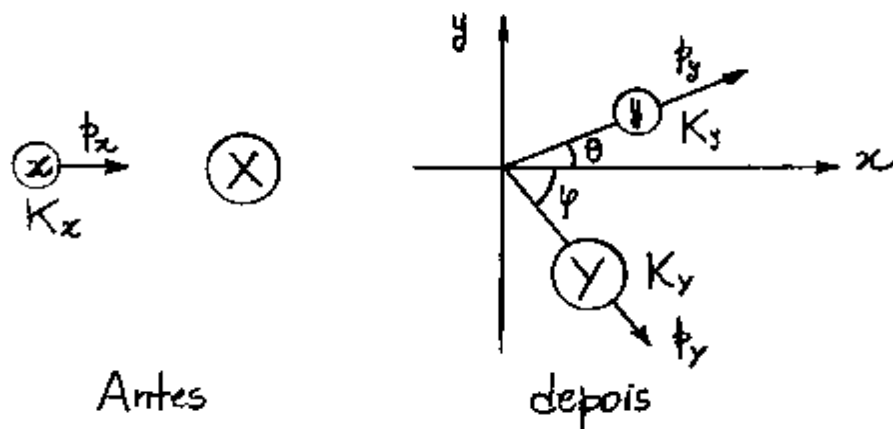


Fig. 16.20 - Diagrama esquemático da reação nuclear, $x + X \rightarrow Y + y$.

As componentes cinemáticas de interesse são a energia cinética K do feixe de partículas, e a energia liberada na reação. A última quantidade é conhecida também como valor- Q .

De acordo com a Fig. 16.20, a lei da conservação da energia total relativística requer, que

$$K_x + M_x c^2 + M_x c^2 = K_y + M_y c^2 + K_y + M_y c^2,$$

tal que, o valor- Q seja dado, por

$$Q = (M_x + M_x - M_y - M_y) c^2 = K_y + K_y - K_x, \quad (16.45)$$

onde a massa de cada partícula pode ser trocada por seus respectivos número de massa uma vez que a massa dos elétrons é desprezível na massa total dos átomos. Deve-se notar que, o valor- Q para a reação pode ser positivo ou negativo. Como mencionado anteriormente, para $Q > 0$ tem-se exoenergética e para $Q < 0$ tem-se uma reação endoenergética. A possibilidade $Q = 0$ ocorre para o caso particular de espalhamento elástico.

Aplicando-se a lei da conservação do momento linear, ainda no diagrama da Fig. 16.20, obtém-se

$$p_x = p_y \cos \theta + p_y \cos \varphi \quad \text{e} \quad p_y \sin \theta - p_y \sin \varphi = 0, \quad (16.46)$$

ou

$$(p_x - p_y \cos \theta)^2 = p_y^2 \cos^2 \varphi \quad \text{e} \quad p_y^2 \sin^2 \theta = p_y^2 \sin^2 \varphi.$$

Somando-se essas duas últimas equações e lembrando-se que $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$, obtém-se

$$p_y^2 = (p_x - p_y \cos \theta)^2 + p_y^2 \sin^2 \theta,$$

ou

$$p_y^2 = p_x^2 - 2p_x p_y \cos \theta + p_y^2, \quad (16.47)$$

onde, novamente, adotou-se a condição $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$.

Admitindo-se que as energias cinéticas são pequenas se comparadas com as energias de repouso, as fórmulas não-relativísticas,

$$K_x = \frac{p_x^2}{2M_x}, \quad K_y = \frac{p_y^2}{2M_y}, \quad K_y = \frac{p_y^2}{2M_y}, \quad (16.48)$$

podem ser utilizadas. Isolando-se p_x e p_y na eq. (16.48) e substituindo-se na eq. (16.47), obtém-se

$$p_y^2 = 2M_x K_x + 2M_y K_y - 2\sqrt{2M_x K_x} \sqrt{2M_y K_y} \cos \theta,$$

ou

$$p_y^2 = 2(M_x K_x + M_y K_y - 2\sqrt{M_x M_y} \sqrt{K_x K_y} \cos \theta). \quad (16.49)$$

Assim, energia cinética da partícula Y, torna-se

$$K_y = \frac{p_y^2}{2M_y} = \frac{M_x K_x}{M_y} + \frac{M_y K_y}{M_y} - 2 \frac{\sqrt{M_x M_y}}{M_y} \sqrt{K_x K_y} \cos \theta.$$

Finalmente, substituindo-se esta equação na eq. (16.45), obtém-se

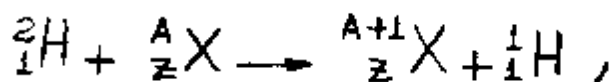
$$Q = K_y \left(1 + \frac{M_0}{M_y}\right) - K_x \left(1 - \frac{M_x}{M_y}\right) - 2 \frac{\sqrt{M_x M_y}}{M_y} \sqrt{K_x K_y} \cos \theta. \quad (16.50)$$

Na prática, as razões entre massas M_x/M_y e M_y/M_x podem ser trocadas, sem perda de precisão, por suas respectivas razões de massas atômicas.

Pode-se determinar o valor- θ da experiência medindo-se a energia cinética final K_y e o ângulo θ , para um determinado feixe de energia cinética K_x .

A eq. (16.50), aliada a resultados espectroscópicos, pode ser usada para obter detalhes da reação nuclear $X(x,y)Y$. Pode-se assumir que o núcleo residual Y esteja no estado fundamental, ou em qualquer estado excitado. Para determinados ângulos fixos θ , o espectrômetro detecta partículas y com determinadas energias K_y .

O espectro de energias para as partículas detectadas serve como uma imagem dos níveis de energia do núcleo Y . Um exemplo típico dessa espectroscopia nuclear é observado na reação deuteron-proton (d,p),

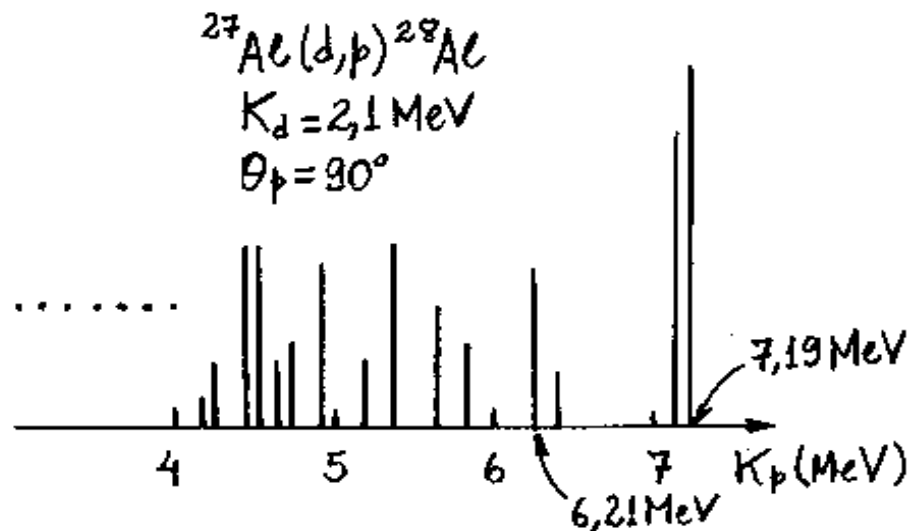


na qual estados excitados dos núcleos ${}^{A+1}_Z\text{X}$ são mapeados via espectro de energias do próton ${}^1_1\text{H}$.

Exemplo 16.1

A Fig. 16.21 mostra o espectro de energias de prótons produzidos na reação ${}^{27}_{13}\text{Al}(d,p){}^{28}_{13}\text{Al}$. O experimento

emprega um feixe de dêuterons de energia 2,10 MeV e um detector de prótons colocado numa direção $\theta_p = 90^\circ$ em relação ao feixe incidente.



Adotando-se os valores $K_x = K_d = 2,10 \text{ MeV}$, $K_y = K_p$ e $\theta_p = 90^\circ$, nas eqs. (16.45) e (16.50), obtêm-se

$$Q = [M(^2\text{H}) + M(^{27}\text{Al}) - M(^1\text{H}) - M(Y)]c^2 = K_p \left(1 + \frac{M_p}{M_Y}\right) - K_d \left(1 - \frac{M_d}{M_Y}\right). \quad (16.51)$$

Nessa equação Y pode está associado a qualquer estado do ^{28}Al . Resolvendo-se a equação para K_p , encontra-se

$$K_p = \frac{Q + K_d(1 - M_d/M_Y)}{1 + M_p/M_Y}. \quad (16.52)$$

Assumindo-se $M(^2\text{H}) = 2,014102$, $M(^{27}\text{Al}) = 26,981539$, $M(^1\text{H}) = 1,007825$, $1 \text{ uma } c^2 = 931,5 \text{ MeV}$ e escolhendo-se Y como o estado fundamental do ^{28}Al , no qual $M(Y) = M(^{28}\text{Al}) = 27,981913$, a eq. (16.51), fornece

$$Q = (2,014102 + 26,981539 - 1,007825 - 27,981913) \times 931,5 \text{ MeV}$$

ou

$$Q = 5,499 \text{ MeV}.$$

Assim, a eq. (16.52), resulta

$$K_p = \frac{5,50 + 2,10(1 - 2/28)}{1 + 1/28} = 7,19 \text{ MeV}.$$

Um dos primeiros estados excitados do ^{28}Al ocorre na energia 1,014 MeV. Nesse caso, o novo valor - Q, será

$$Q = 5,499 \text{ MeV} - 1,014 \text{ MeV} = 4,485 \text{ MeV}.$$

Assim, os prótons detectados na direção $\theta_p = 90^\circ$, tem energia

$$K_p = \frac{4,48 + 2,10(1 - 2/28)}{1 + 1/28} = 6,21 \text{ MeV}.$$

Ambos os valores de K_p aparecem como a primeira e a quarta linha no final do espectro mostrado no início desse exemplo.

16.9 - Secção de Choque de Reacção Nuclear - FACULTATIVO.

Uma reacção nuclear $X(x,y)Y$ é representada por um sistema de colisão de dois corpos controlado por leis de conservação. As partículas envolvidas numa reacção nuclear estão sujeitas aos princípios probabilísticos da mecânica quântica. Os aspectos probabilísticos de uma reacção nuclear são representados por uma secção de choque de reacção. Essa quantidade pode ser medida experimentalmente e é prevista numa teoria de reacção nuclear.

Os eventos quânticos decorrentes da reacção $X(x,y)Y$ são descritos por uma função de onda $\chi(y,y,xX)$, tal que, $|\chi|^2$ determina a probabilidade de reacção. A função complexa χ depende da energia K_x do feixe de partículas x e do ângulo θ de detecção das partículas y . Supõe-se que o detector delimita um ângulo sólido infinitesimal $d\Omega$. A secção de choque de reacção $d\sigma$ é então definida, em analogia à secção de choque de Rutherford, por

$$d\sigma = \frac{(\text{partículas } y \text{ detectadas em } d\Omega) / \text{tempo}}{(\text{partículas } x \text{ incidentes em } X) / \text{área} \times \text{tempo}} \quad (16.53)$$

A função χ deve satisfazer a condição,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(y,y,xX) = |\chi(y,y,xX)|^2 \quad (16.54)$$

A seção de choque de reação total σ é obtida integrando-se em todas as direções de detecção de partículas, isto é,

$$\sigma \equiv \sigma(Yy, xX) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(Yy, xX) d\Omega. \quad (16.55)$$

Tal resultado fornece a área efetiva do alvo X , atingida pelo feixe de partículas x , para gerar produtos y e Y da reação.

Para o caso particular de espalhamento elástico, a eq. (16.55), torna-se

$$\sigma \equiv \sigma'(Xx, xX) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(Xx, xX) d\Omega,$$

onde Y e y são idênticos a X e x .

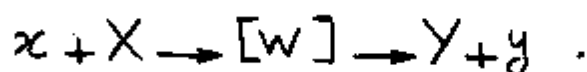
É notável que o número total de partículas y detectadas, por unidade de tempo t , como consequência de uma única reação $X(x, y)Y$, explícito no numerador da eq. (16.53), é equivalente ao número de reações por unidade de tempo, ou taxa de reação constante R_0 , definido na eq. (16.15) por unidade de número N_0 de núcleos na amostra. A taxa de reação R_0 é uma constante porque a intensidade de I , de partículas incidentes, isto é, o número de partículas x incidentes por unidade de área e tempo, presente no denominador na eq. (16.53), pode ser tomado

Como uma constante. Assim, uma forma prática de representar a seção de choque total σ nas reações nucleares, é

$$\sigma = \frac{R_0}{N_0 I} \quad (16.56)$$

Esta equação define um dos métodos mais utilizados para a determinação da taxa de reação constante R_0 das reações nucleares, por meio da medida experimental da seção de choque total σ produzida por um feixe incidente de intensidade I constante sobre a amostra.

A função de onda $\chi(Y, x, X)$ na eq. (16.54) pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger para o sistema de partículas da reação. Entretanto, deve-se reconhecer a dificuldade de uma solução exata para o problema e optar por um modelo aproximado. Usualmente, adota-se um mecanismo de reação nuclear proposto por Bohr em 1936, conhecido como modelo do núcleo composto. Nesse modelo, as etapas da reação $X(x, y)Y$ são separadas por um núcleo composto intermediário $[W]$, tal que,



Para o núcleo composto, assume-se que a energia de colisão é rapidamente distribuída em sua estrutura,

que sua vida média é relativamente mais longa do que o tempo necessário para a partícula α atravessar a região de interação nuclear e que sua desintegração é independente de sua formação. Essas condições tem validade limitada dependendo da energia e número de massa do sistema.

A melhor evidência para os estados de um composto nuclear temporário é a presença de ressonâncias. Esse fenômeno é observado de um súbito aumento da seção de choque total para um valor específico de energia em uma dada reação nuclear, como mostra o exemplo da Fig. 16.21, para o caso de um alvo de ^{27}Al bombardeado por nêutrons.

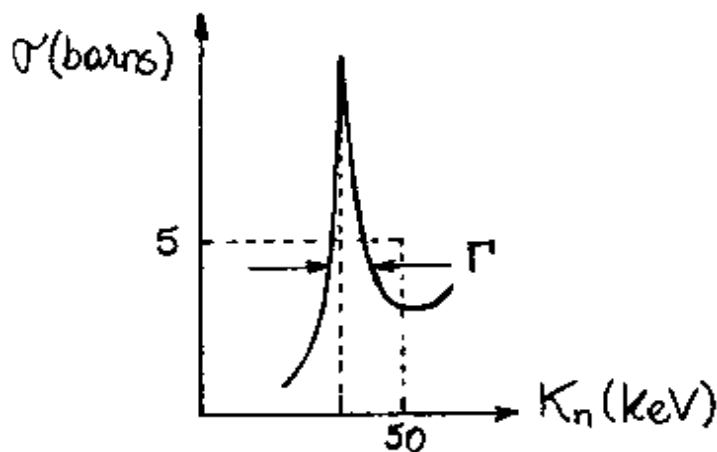


Fig. 16.21 - Seção de choque total do ^{27}Al para nêutrons incidentes.

Um estado de ressonância nuclear é representado por um sistema de núcleons cujas configurações são favoráveis a uma quantidade específica de energia.

Interpreta-se a ressonância como um estado quântico do núcleo composto, com determinado spin nuclear e paridade obtidos da evidência experimental. A natureza temporária do estado do núcleo composto, implica numa vida média τ e largura de energia Γ que satisfaz ao princípio da incerteza, isto é,

$$\Gamma \tau \approx \hbar.$$

A vida média τ do núcleo composto deve ser menor que o tempo de decaimento quântico ($\sim 10^{-16}$ s) e maior que o tempo de trajeto do feixe incidente ($\sim 10^{-22}$ s).

Um formalismo para reações nucleares que inclui o modelo dos núcleos compostos e cujos detalhes não será tratado aqui, foi proposto por Wigner e G. Breit. Tal teoria prevê uma expressão para a seção de choque total nas vizinhanças da ressonância no modelo do núcleo composto. Tal expressão, conhecida como fórmula de Breit-Wigner é dada, por

$$\sigma = \sigma(Y_Y, X_X) = \sigma_0(W) \frac{\Gamma_Y \Gamma_X}{(W - \Delta E)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (16.57)$$

onde

$$\sigma_0(W) = \pi (\lambda/2\pi)^2,$$

é a seção de choque total associada à partícula

incidente de comprimento de onda de de Broglie λ . A variável w é a energia cinética do núcleo composto e ΔE é o valor de w na ressonância. O parâmetro Γ é a largura em energia da ressonância. As quantidades Γ_x e Γ_y são larguras parciais associadas a estados X_x e Y_y , tal que, a soma desses parâmetros sobre todos os possíveis estados finais é igual a largura total Γ .

As variáveis cinemáticas contidas na fórmula de Breit-Wigner, podem ser encontradas aplicando-se as leis de conservação ao sistema de dois corpos $X(x,y)Y$, agora do ponto de vista do referencial do centro de massa CM do sistema, onde o núcleo composto da reação é fixo, como ilustrado na Fig. 16.22.

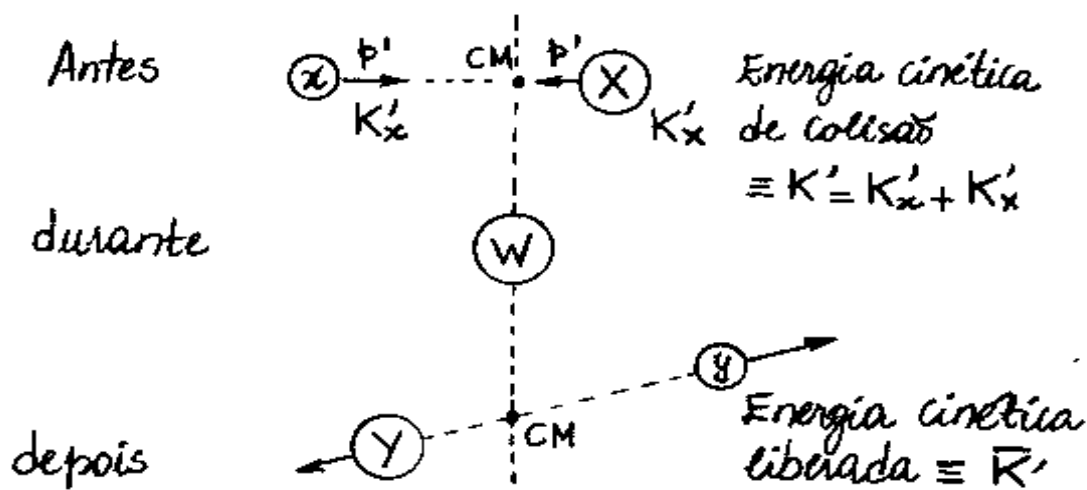


Fig. 16.22 - Cinemática da reação $x + X \rightarrow [w] \rightarrow Y + y$ do ponto de vista do referencial do centro de massa do sistema.

Para o caso não-relativístico, vale a regra de adição de velocidades,

$$\text{vel. de } x \text{ no lab.} = \text{vel. de } x \text{ no CM} + \text{vel. do CM no lab.} \quad (16.58)$$

O alvo X está em repouso no laboratório, portanto, o centro de massa CM deve se mover nesse referencial, em módulo, com a mesma velocidade de X no referencial do centro de massa CM , isto é, p'/M_x . Assim, a regra de adição de velocidades na eq. (16.58), fornece

$$\frac{p_x}{M_x} = \frac{p'}{M_x} + \frac{p'}{M_x} = p' \frac{M_x + M_x}{M_x M_x},$$

ou

$$p_x = p' \frac{M_x + M_x}{M_x}. \quad (16.59)$$

Essa equação mostra como o momento da partícula x se transforma com a mudança de referencial. No referencial do centro de massa CM , a energia cinética total de colisão, é

$$K' = K'_x + K'_x = \frac{p_1^2}{2M_x} + \frac{p_1^2}{2M_x} = \frac{p_1^2}{2M_x} \frac{M_x + M_x}{M_x}.$$

Usando-se a eq. (16.59), para relacionar essa energia cinética com a energia cinética K_x da partícula x no referencial do laboratório, obtém-se

$$K_x = \frac{p_x^2}{2M_x} = \frac{p_1^2}{2M_x} \left(\frac{M_x + M_x}{M_x} \right)^2 = K' \frac{M_x + M_x}{M_x}. \quad (16.60)$$

Aplicando-se a lei da Conservação da energia no sistema de partículas mostrado na Fig. 16.22, obtém-se

$$K' + M_x c^2 + M_x c^2 = M_w c^2 + W = \bar{K}' + M_y c^2 + M_y c^2, \quad (16.21)$$

onde W é a energia cinética do núcleo composto $[W]$ no referencial do laboratório e $M_w c^2$ é sua energia de repouso no estado fundamental. O valor de W pode ser calculado da eq. (16.21), como

$$W = K' + (M_x + M_x - M_w) c^2 = \bar{K}' + (M_y + M_y - M_w) c^2. \quad (16.22)$$

Na ressonância, deve-se trocar W por ΔE .

Exemplo 16.2

Na reação nuclear $n + {}^{27}\text{Al}$, a ressonância aparece quando a energia do feixe de nêutrons é $K_n = 35 \text{ keV}$, e resulta num único estado excitado do núcleo composto $[{}^{28}\text{Al}]$. Calcular a energia de excitação $W = \Delta E$ do estado ressonante do ${}^{28}\text{Al}$.

Da eq. (16.60), encontra-se a energia cinética K' do feixe de nêutrons no referencial do centro de massa, como

$$K' = K_n \frac{M_x}{M_n + M_x} = 0,035 \text{ MeV} \frac{27}{28} = 0,034 \text{ MeV}.$$

Substituindo-se este valor de K' na eq. (16.62),
obtem-se

$$W \equiv \Delta E = K' + (M_n + M_x - M_w)c^2$$
$$= 0,034 \text{ MeV} + (1,008665 + 26,981539 - 27,981913)(931,5 \text{ MeV}),$$

ou

$$\Delta E = 7,757 \text{ MeV},$$

onde usou-se os números de massa dos elementos
envolvidos no cálculo e o fato, que

$$1 \text{ uma } c^2 = 931,5 \text{ MeV}.$$

16.10 - Fissão Nuclear

A divisão de núcleos foi descoberta nos anos de 1930 em experimentos de reação de nêutrons com núcleos pesados. Observou-se que nêutrons lentos, ou térmicos, promovem colisões elásticas de grandes seções de choque em meios de número de massa moderada. Em 1934, Enrico Fermi obteve as primeiras evidências do processo de fissão nuclear irradiando nêutrons lentos em núcleos pesados, tal como o urânio. Originalmente, o objetivo de Fermi era sintetizar elementos desconhecidos mais leves do que o urânio. Em 1938, O. Hahn e F. Strassmann repetiu a experiência de Fermi e mostrou, por análise radioquímica, que os produtos das reações tem propriedades idênticas de elementos localizados no meio da Tabela periódica.

Em 1939, L. Meitner e O.R. Frisch propôs uma divisão binária de núcleos compostos para o processo de fissão nuclear, resultando em pares de fragmentos nucleares de massas intermediárias, sugerindo um modelo de gota líquida para o fenômeno. Nesse mesmo ano, as ideias de Meitner e Frisch foram adotadas por Bohr e J.A. Wheeler na primeira teoria de fissão nuclear.

Além de fragmentos de núcleos compostos, observa-se a presença de nêutrons como produto final da fissão nuclear.

Essa possibilidade sugere a existência de uma reação em cadeia, onde nêutrons produzidos numa fissão de um núcleo, poderia induzir subseqüentes fissões de outros núcleos na amostra de material físsil. Imediatamente, chegou-se a conclusão que a reação em cadeia poderia ser usada para geração de energia em reatores nucleares, ou como mecanismo para a construção de uma bomba nuclear. No primeiro caso, a reação em cadeia deve ser controlada e foi primeiramente demonstrada por Fermi em 1942. O primeiro teste de explosão nuclear foi realizado em 1945.

Nêutrons pode iniciar a fissão de um núcleo pesado com energias incidente extremamente baixas, tal como $0,025\text{ eV}$, correspondente ao movimento térmico a temperatura de 0°C .

Tal quantidade de energia é capaz de gerar 200 MeV numa única reação de fissão nuclear, pois corresponde a energia de ligação de 200 nucleons de um único núcleo pesado.

Como a reação de fissão de núcleos pesados é rica em nêutrons, os fragmentos da fissão contêm muito mais nêutrons do que prótons. Os fragmentos são instáveis e decaem com emissão de raios γ .

A Fig. 16.23 ilustra uma reação de fissão nuclear típica mostrando todos os fragmentos radioativos presentes nesse tipo de processo nuclear.

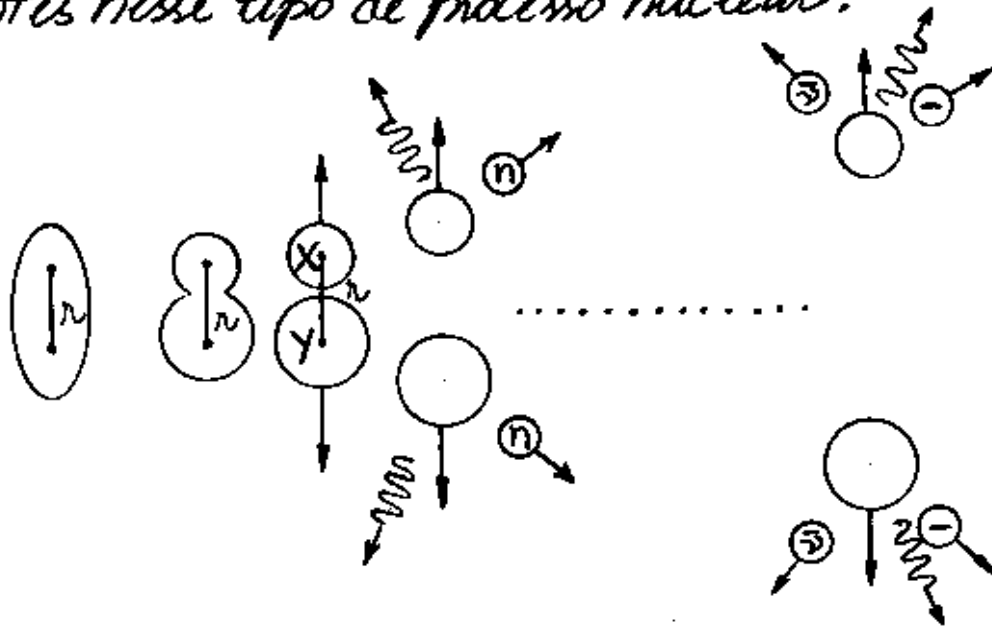


Fig. 16.23 - Esquema da evolução do processo de fissão incluindo a ejeção de fótons e nêutrons.

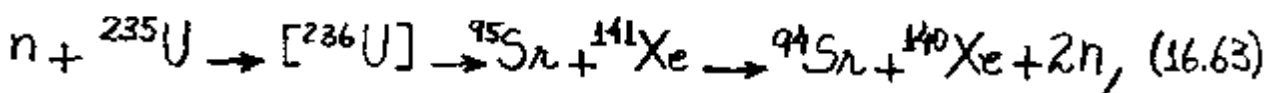
A instabilidade continua após a ejeção de nêutrons pois, sendo também ricos em nêutrons, os produtos nucleares residuais são ainda radioativos.

Como também se observa na Fig. 16.23, a fissão nuclear decai para seus estados estáveis finais por emissões γ e β , geralmente na forma de uma cadeia sequencial de transição.

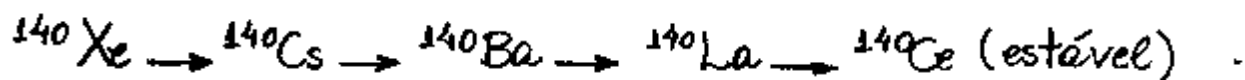
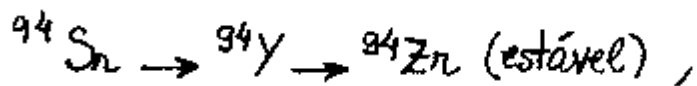
A fissão do urânio por nêutrons térmicos é energeticamente possível para o isótopo ^{235}U . A fissão da espécie mais comum ^{238}U só é possível incidindo-se nêutrons com energias superiores a 1 MeV.

Vários núcleos pesados tem seção de choque de fissão apreciável para nêutrons térmicos. Entretanto, somente as espécies ^{233}U , ^{235}U e ^{239}Pu tem propriedades combinadas de grande seção de choque e vida média longa. Esses núcleos são os principais materiais físséis, obtidos naturalmente, ou artificialmente, para a geração de energia em larga escala.

Uma reação típica de fissão com o ^{235}U pode ser representada a partir da formação de um núcleo composto [^{236}U] e posterior desintegração em produtos de fissão, ou radiação, como



onde a estabilidade dos produtos da reação é alcançada exibindo as seguintes séries de decaimento β^- :



Algumas transições radioativas também participam do processo de deexcitação nesta reação em cascata.

Os detalhes das energias liberadas na reação de fissão (16.63), são mostrados abaixo.

- Energia cinética de produtos nucleares = 165 MeV
- Energia cinética de nêutrons = 5 MeV
- Energia de raios γ = 7 MeV
- Energia de decaimento β incluindo neutrinos = 17 MeV
- Energia de decaimentos γ secundários = 6 MeV
- Energia total da fissão = 200 MeV

Para o par de fragmentos nucleares X e Y, mostrado na Fig. 16.23, a distância r entre os centros de X e Y começa em $r=0$, no centro de um núcleo composto com simetria esférica. Tal variável aumenta com a evolução da fissão nuclear, ocorrendo a cisão quando $r = R_x + R_y$, onde R_x e R_y são os raios dos respectivos fragmentos nucleares. Quando $r > R_x + R_y$, a força nuclear atrativa deixa de ser importante e os núcleos ficam submetidos, somente, a uma força Coulombiana repulsiva. A Fig. 16.24 mostra o comportamento da energia potencial $V(r)$, indicando as regiões atrativa e repulsiva para um núcleo físsil.

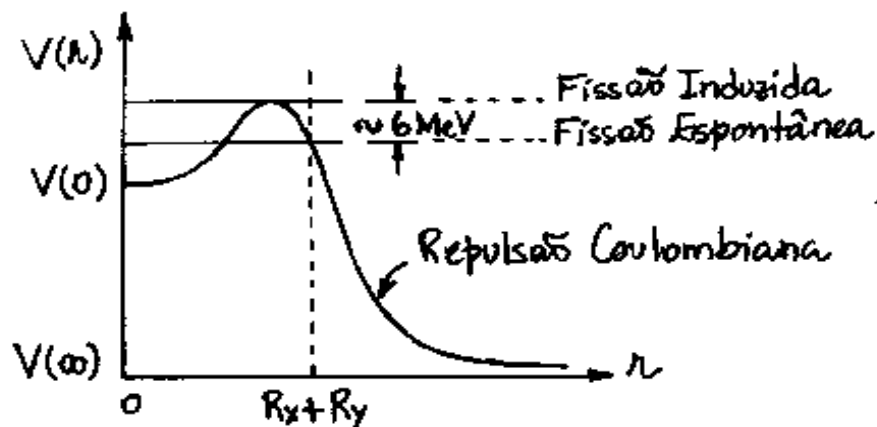
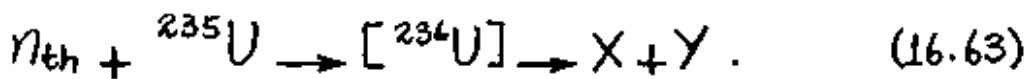


Fig. 16.24 - Energia potencial para um núcleo físsil.

A energia potencial $V(r)$, pode ser inserida na equação de Schrödinger, tal que, autofunções de estados estacionários podem ser obtidas para descrever a fissão, de um núcleo composto, de um determinado par de fragmentos. Deve-se notar na Fig. 16.24 que, $V(r)$ tem uma barreira de fissão e que, os núcleos são normalmente estáveis porque têm níveis de energia abaixo do topo desta barreira. Nesse caso, os núcleos podem desintegrar por um processo conhecido como fissão espontânea.

Vários núclídeos pesados, incluindo o ^{236}U , exibem esse comportamento em seus estados fundamentais, com uma pequena probabilidade de que ocorra um decaimento α alternativo. Neutrons térmicos n_{th} , podem levar essas mesmas espécies nucleares a uma condição conhecida como fissão induzida, tal como ocorre na seguinte reação:



O estado deste sistema é observado com um nível de energia excitado acima do topo da barreira de potencial do núcleo fissionável. Assim, deve-se fazer a distinção entre fissões espontâneas e induzidas por meio dos dois níveis de energia mostrados na Fig. 16.24.

A velha teoria de fissão nuclear, proposta por Bohr e Wheeler, ainda é adotada como um guia quantitativo para o problema da deformação e fragmentação nuclear. Tal teoria se baseia no modelo da gota líquida de um núcleo esférico e supõe que uma energia de tensão superficial e Coulombiana, tenham somente dependência radial. Espera-se que haja uma competição entre a força de tensão superficial atrativa e a força Coulombiana repulsiva na deformação da gota da sua forma esférica.

Exemplo 16.3 - FACULTATIVO.

Usar o modelo nuclear da gota líquida discutido na seção 15.6 do capítulo 15, para deduzir a condição crítica para a estabilidade nuclear.

De acordo com a seção 15.6, as contribuições das energias Coulombiana e superficial, são

$$V_e = \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (16.64)$$

e

$$V_s = a_2 A^{2/3} \quad (16.65)$$

Como $R = R_0 A^{1/3}$, ou $A = R^3/R_0$, então, essas equações, tornam-se

$$V_e = \frac{3}{5} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \frac{Z^2}{A^{2/3}} = a_3 \frac{Z^2}{A^{2/3}} \quad (16.66)$$

e

$$V_s = \left(\frac{a_2}{R_0^2} \right) R^2 = \left(\frac{a_2}{4\pi R_0^2} \right) 4\pi R^2 = 4\pi R^2 S, \quad (16.67)$$

onde

$$S = \frac{a_2}{4\pi R_0^2} \quad (16.68)$$

é uma energia superficial por unidade de área da gota líquida. As eqs. (16.66) e (16.69) podem ser usadas para calcular os parâmetros a_2 e a_3 , como

$$a_2 = 4\pi R_0^2 S \quad \text{e} \quad a_3 = \frac{3}{5} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0}. \quad (16.69)$$

Como já mencionado na seção 15.6, os valores empíricos de tais parâmetros, são

$$a_2 = 17,81 \text{ MeV} \quad \text{e} \quad a_3 = 0,7105 \text{ MeV}. \quad (16.70)$$

Das eqs. (16.64) e (16.67), encontra-se as forças F_s e F_e , como

$$F_s = -\frac{dV_s}{dR} = -8\pi R S \quad \text{e} \quad F_e = -\frac{dV_e}{dR} = \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 R^2}.$$

As direções dessas forças são para dentro e para fora, respectivamente. Assim, o equilíbrio se estabelece se, em módulo, $F_s > F_e$, isto é,

$$8\pi R S > \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 R^2}$$

ou, como $R = R_0 A^{1/3}$,

$$\begin{aligned} \frac{Z^2}{A} &< 2 \frac{4\pi R_0^2 S}{\frac{3/5 e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0}} = 2 \frac{a_2}{a_3} \\ &= 2 \frac{17,81 \text{ MeV}}{0,7105 \text{ MeV}} = 50,13 \quad (16.71) \end{aligned}$$

onde, usam-se as eqs. (16.69) e (16.70). Por exemplo, a escolha $Z=92$ e $A=236$, relativo ao ${}_{92}^{236}\text{U}$, resulta em

$$\frac{Z^2}{A} = \frac{92^2}{236} = 35,9,$$

satisfazendo a condição de equilíbrio da inequação (16.71).

16.11 - Reatores de Fissão Nuclear.

Em 2 de dezembro de 1942, menos de quatro anos depois que Hahn e Strassmann descobriu a fissão nuclear, um grupo de pesquisadores, liderado por Enrico Fermi, produziu a primeira reação em cadeia auto-sustentada em um reator nuclear, construído na Universidade de Chicago.

Para que uma reação seja auto-sustentada, é necessário que, em média, pelo menos um dos neutrons emitidos pela fissão do ^{235}U seja capturado por outro núcleo de ^{235}U e provoque a fissão deste segundo núcleo. O fator de reprodução k de um reator nuclear, é definido como o número médio de neutrons resultante de fissões que geram novas fissões. No caso do ^{235}U , o valor máximo de k , é $k_{\text{máx}} = 2,4$. Na maioria das vezes $k < k_{\text{máx}}$, pois, alguns neutrons escapam da região que contém os núcleos fissionáveis e alguns deles são capturados por núcleos não fissionáveis. Quando $k = 1$, a reação é auto-sustentada e quando $k < 1$, a reação não prossegue. Quando $k > 1$, o número de fissões aumenta rapidamente e a reação se torna "explosiva", como acontece com as bombas nucleares. Nos reatores nucleares geradores de energia, o valor de k é mantido próximo de 1. O reator é dito crítico quando $k = 1$, subcrítico quando $k < 1$ e supercrítico quando $k > 1$.

Como os nêutrons emitidos na fissão, em geral, têm energias da ordem de 1 MeV, ou maiores, enquanto a seção de choque para captura de nêutrons é muito maior para baixas energias, a reação em cadeia só se mantém se os nêutrons perderem energia antes de escaparem do reator.

Os nêutrons de alta energia (1 a 2 MeV), perdem energia rapidamente através de colisões inelásticas com o ^{238}U , o isótopo mais abundante do urânio natural. O urânio natural contém 99,28% de ^{238}U e somente 0,72% de ^{235}U .

Depois que a energia do nêutron cai abaixo de 1 MeV, o principal processo de perda de energia passa a ser o espalhamento elástico, onde um nêutron colide com um núcleo em repouso e transfere parte de sua energia cinética para o núcleo. Este processo de transferência de energia só tem eficiência quando as massas dos dois corpos são aproximadamente iguais.

Numa colisão elástica, um nêutron não transfere muita energia para o núcleo de ^{238}U , pois tem uma massa muito maior do que o nêutron. Por causa disso, costuma-se colocar um material de baixa massa atômica, como água, ou grafite, conhecido como moderador, no núcleo do reator, para reduzir a energia dos nêutrons e aumentar a probabilidade de fissão antes que os nêutrons escapem do reator.

Os nêutrons perdem energia através de colisões com os núcleos do moderador até atingirem o equilíbrio térmico com o moderador. A distribuição de energia de nêutrons térmicos, em equilíbrio térmico com o moderador, é uma distribuição de Maxwell-Boltzmann com energia média $3/2 k_B T$.

Sabe-se que, para o urânio natural, o valor máximo do fator de reprodução é $k_{\text{máx.}} = 2,4$. O valor de k para um reator que usa esse material como combustível, pode ser calculado, como

$$k = 2,4 \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_a}, \quad (16.72)$$

onde σ_f é a seção de choque para fissão e σ_a é a seção de choque para todos os outros tipos de absorção de nêutrons térmicos, principalmente captura de nêutrons térmicos por núcleos não-fissionáveis, com posterior emissão de raios γ . A captura de nêutrons térmicos por núcleos não-fissionáveis são reações indesejáveis e frequentemente simbolizadas por (n, γ) . Os valores de σ_f e σ_a para o urânio natural podem ser calculados a partir das abundâncias isotópicas e das seções de choque de cada isótopo. A seção de choque para fissão do ^{235}U é 584 barns para nêutrons térmicos, enquanto para o ^{238}U é zero.

As seções de choque para reações (n, γ) são 97 barns para o ^{235}U e 2,75 barns para o ^{238}U . Como a abundância isotópica do ^{235}U é 0,72 e do ^{238}U é 99,28 no urânio natural, os valores de σ_f e σ_a são calculados, como

$$\sigma_f = \frac{0,72}{100} \sigma_f(^{235}\text{U}) + \frac{99,28}{100} \sigma_f(^{238}\text{U}) = 4,20 + 0 = 4,20 \text{ barns,}$$

$$\sigma_a = \frac{0,72}{100} \sigma_a(^{235}\text{U}) + \frac{99,28}{100} \sigma_a(^{238}\text{U}) = 0,70 + 2,73 = 3,43 \text{ barns.}$$

Assim, de acordo com a eq. (16.72), o maior valor de k de um reator alimentado com urânio natural, é

$$k = 2,4 \frac{4,20}{4,20 + 3,43} = 1,32.$$

Como este valor é próximo de 1, se muitos nêutrons escapam do reator, ou for absorvido pelo moderador, o reator se tornará subcrítico. Por causa da seção de choque relativamente alta para captura de nêutrons do núcleo de hidrogênio ($\sigma_{1H} = 0,333$ barns), não é fácil atingir a criticidade usando água comum (água "leve") como moderador e urânio natural como combustível. Uma das possíveis soluções é enriquecer o combustível com ^{235}U , isto é, aumentar a concentração relativa de ^{235}U .

Quando a concentração de ^{235}U é aumentada de 0,7% para 3% (valor típico usado em reatores), o valor de k na eq. (16.72) aumenta de 1,32 para 1,82, suficiente para tornar viável o funcionamento do reator.

A Fig. 16.25 mostra o ciclo de combustível para um reator de água leve.

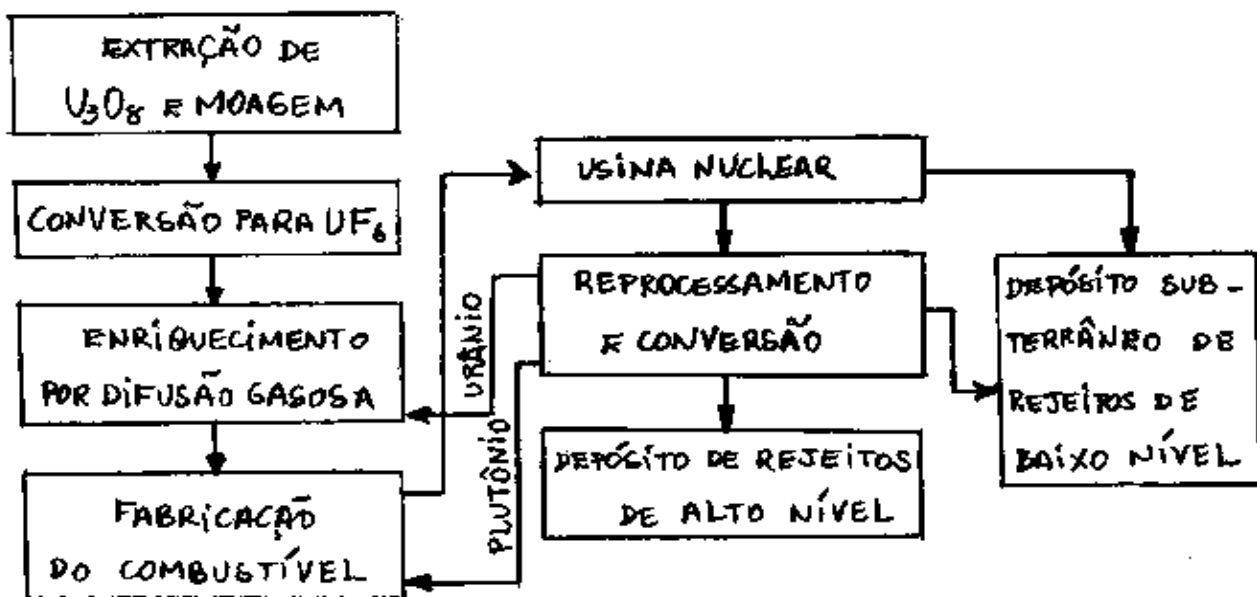


Fig. 16.25. Diagrama do ciclo de combustível nuclear para reatores de água leve.

A usina de conversão de UF_6 , transforma o U_3O_8 (sólido conhecido como bolo amarelo por causa da sua cor característica) em UF_6 . Na usina de enriquecimento, o $^{235}\text{UF}_6$ é separado do $^{238}\text{UF}_6$ com base no fato que as duas moléculas possuem a mesma energia média $\frac{3}{2}k_B T$, mas coeficientes de difusão ligeiramente diferentes,

por causa da diferença de massa. O ciclo completo inclui uma usina de reprocessamento e armazenamento de rejeitos radioativos.

Outra solução para aumentar o valor de k num reator que usa urânio como combustível, é a adocção de água pesada (D_2O) como moderador, no lugar de água comum (H_2O). Isso é possível porque a seção de choque, de captura de nêutrons para o deutério, é muito menor do que para o hidrogênio. Embora o custo de fabricação da água pesada seja relativamente elevado, a maioria dos reatores instalados no Canadá usa este sistema para evitar o processo de enriquecimento do urânio e também minimizar o problema de armazenamento de rejeitos radioativos. Os reatores Brasileiros Angra I e Angra II funcionam com água leve e urânio enriquecido.

A Fig. 16.26 mostra, de forma simplificada, o funcionamento de um reator de água pressurizada (PWR), comumente usado nos Estados Unidos para gerar eletricidade.

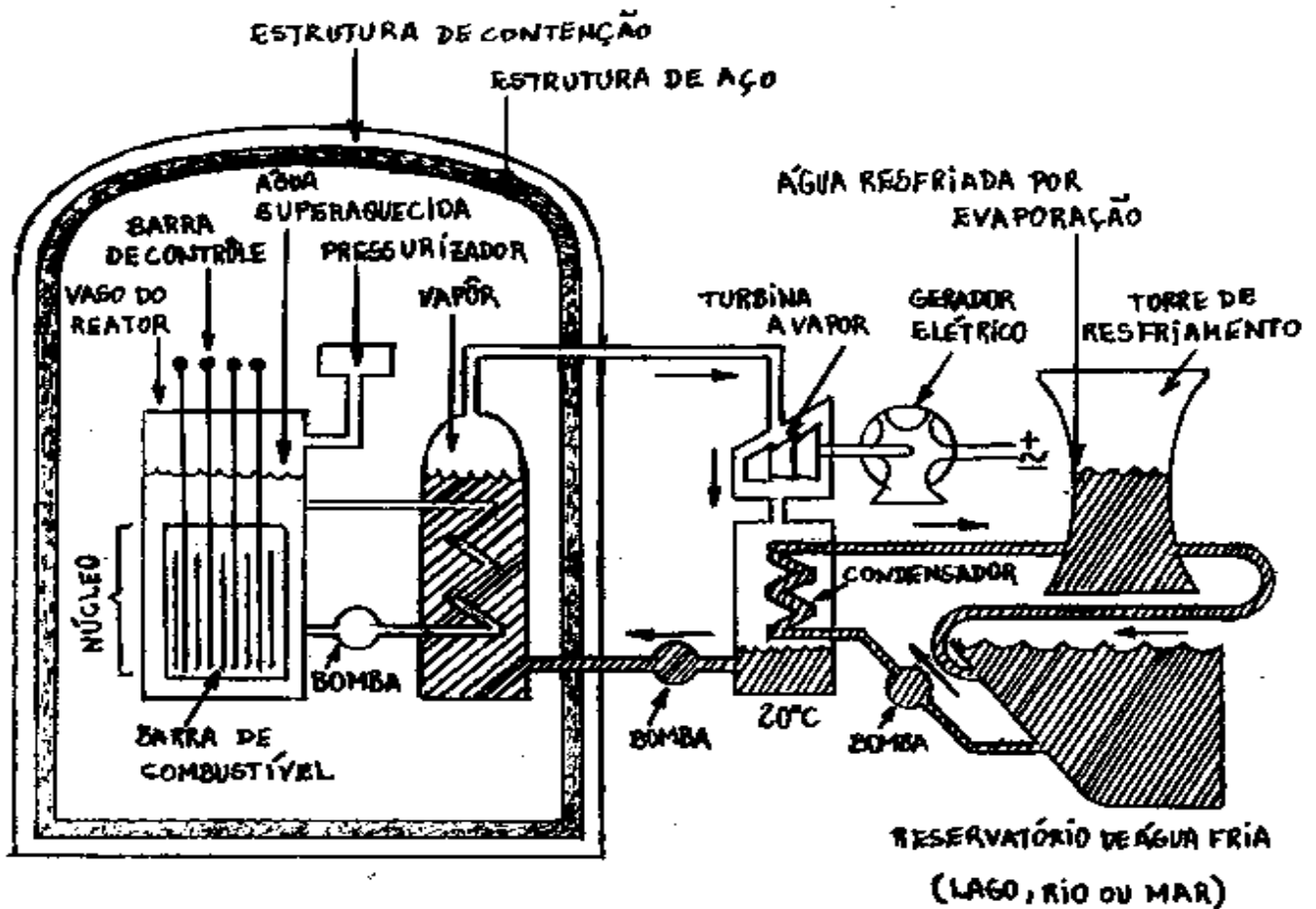
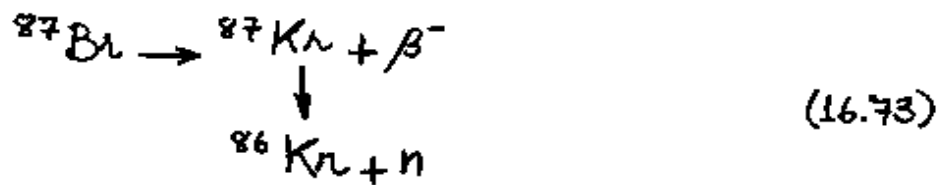


Fig. 16.26 - Reator PWR, comumente utilizado nos Estados Unidos.

As fissões que ocorrem no núcleo do reator aquecem a água do circuito primário. Esta água, que também serve de moderador, é mantida a uma alta pressão para não se transformar em vapor. A água quente passa por um trocador de calor onde aquece a água do circuito secundário, que se transforma em vapor. Este vapor é usado para movimentar turbinas e gerar eletricidade. Deve-se observar que a água do circuito secundário não passa pelo núcleo do reator e, portanto, não é contaminada pelos núcleos radioativos.

que se formam no processo de fissão. Para manter o fator de reprodução k o mais próximo da unidade, garantindo um funcionamento seguro para o reator, usa-se barras de controle, usualmente feitas de cádmio. O cádmio possui uma seção de choque muito grande para captura de nêutrons. Quando o reator é ligado, as barras de controle estão totalmente inseridas no núcleo e $k < 1$. As barras são removidas gradualmente, fazendo com que o número de nêutrons capturados diminua e o valor de k aumente. Caso o valor de k ultrapasse o valor 1, as barras são novamente inseridas.

Se todos os nêutrons emitidos na fissão fossem nêutrons rápidos, isto é, emitidos imediatamente após o processo de fissão, o controle mecânico do reator, através das barras de controle, não seria possível, pois, flutuações estatísticas no número de nêutrons rápidos tornariam a reação explosiva antes que as barras de controle pudessem ser inseridas. Entretanto, cerca de 0,65% dos nêutrons são emitidos com um retardo médio de 14 segundos. São estes nêutrons que torna possível o controle do reator. Estes nêutrons não são emitidos no processo de fissão, mas no decaimento de alguns fragmentos de fissão, tal como mostrado na seguinte reação:



No decaimento do ${}^{87}\text{Br}$, que tem uma vida média de 56 s, a energia de excitação do ${}^{87}\text{Kr}$ é maior que a energia de separação de um nêutron e, portanto, um nêutron é emitido com um retardo médio de 56 s.

Após alguns acidentes ocorridos com usinas nucleares, principalmente o de Chernobyl na Ucrânia (na época pertencente a União Soviética) em 1986, a segurança dos reatores de fissão vem sendo intensamente discutida. Embora seja praticamente impossível, existe a preocupação de que um reator possa explodir como uma bomba atômica. Reatores refrigerados com água leve contêm, somente, de 1 a 4% de ${}^{235}\text{U}$, enquanto as bombas atômicas contêm mais de 90% de ${}^{235}\text{U}$. Outra possibilidade real é a fusão do núcleo do reator, isto é, colapso da parte central do reator por causa do forte aquecimento gerado pelo decaimento dos fragmentos de fissão, mesmo depois da interrupção da reação em cadeia.

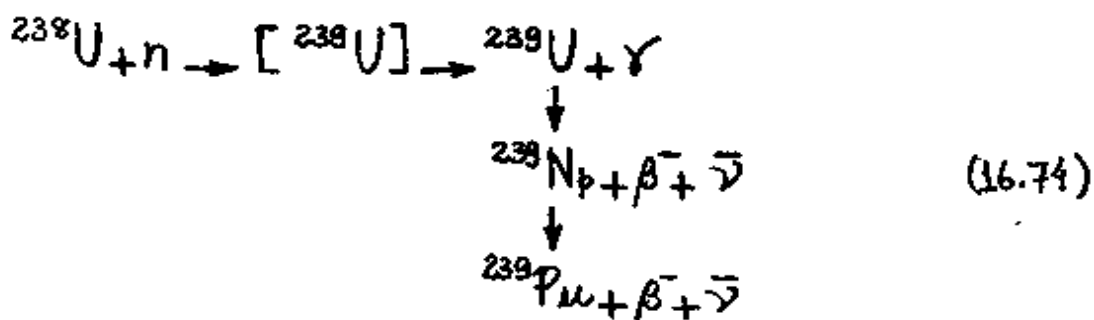
No caso de uma pane geral no sistema de resfriamento, um reator de água pressurizada deixaria, rapidamente, de funcionar por causa da perda do moderador, mas ainda é possível a fusão do núcleo e,

em casos extremos, perfuração do vaso de contenção. No caso de Chernobyl, não houve fusão, entretanto, em 1979, 40% do núcleo da usina de Three Mile Island, nos Estados Unidos, atingiu o estado de fusão. Existe também a notícia de uma fusão parcial do núcleo do reator Enrico Fermi, próximo a Detroit, ocorrido em 1966. Porém, em nenhum desses casos houve vazamento de radiação.

No acidente de Chernobyl, o problema mais sério foi exatamente a liberação de grande quantidade de material radioativo na atmosfera. O reator de Chernobyl usava grafite como moderador e tinha dupla finalidade: gerar energia elétrica e produzir plutônio para armamento nuclear. Na ocasião do acidente, funcionava com baixa potência, mas o sistema de resfriamento tinha sido parcialmente desativado. O calor produzido na fissão fez com que o grafite entrasse em combustão. O calor produzido pela queima do grafite, por sua vez, fez com que o próprio urânio entrasse em combustão. Reactores como esse existem em operação somente na Ucrânia e na Rússia. Um acidente semelhante não seria possível em reatores que usam água como moderador. Além disso, ao contrário do reator de Chernobyl, a maioria dos reatores dispõe de um vaso de contenção com paredes de concreto e aço com, pelo menos, 1 metro de espessura.

De todos os problemas que se sabe sobre os reatores nucleares, o pior deles é o rejeito nuclear produzido por eles. Ainda não se conhece um meio perfeitamente seguro de armazenamento, a longo prazo, de tais rejeitos. Não existe consenso na solução deste e de outros problemas de segurança associados ao uso dos reatores de fissão.

Existe um outro tipo de reator nuclear, denominado de reator regenerador, também bastante polêmico, que é capaz de produzir mais combustível do que consome. Quando o ^{238}U , não-físsil e relativamente abundante, captura um nêutron, o resultado é uma reação (n, γ) que produz ^{239}U . O ^{239}U decai por emissão β^- , com uma vida média de 23,5 dias, para o ^{239}Np , que por sua vez decai por emissão β^- , com uma vida média de 2,35 dias, para o nuclídeo físsil ^{239}Pu , isto é,



Como a seção de choque para fissão com nêutrons rápidos do ^{239}Pu é relativamente elevada, um reator rápido regenerador não precisa de moderador.

Outra vantagem é a produção média de nêutrons, para cada nêutron absorvido, ou valor do $k_{\text{m\u00e9d}}$ para o ^{239}Pu , ser igual a 2,7 para uma energia dos nêutrons de 1 MeV. Assim, um reator alimentado inicialmente por uma mistura de ^{238}U e ^{239}Pu , precisa somente de um dos 2,7 nêutrons para manter a reação em cadeia e, simultaneamente, produzir uma quantidade igual, ou maior, do combustível que consome, desde que um, ou mais, dos nêutrons emitidos na fissão do ^{239}Pu sejam capturados pelo ^{238}U . Simulações mostram que um reator rápido regenerador típico poderia dobrar seu suprimento de combustível num período de 7 a 10 anos.

Tres graves problemas de segurança limitam o uso comercial dos reatores rápidos regeneradores:

1 - No caso da fissão do ^{239}Pu , a fração de nêutrons retardados é de apenas 0,3%, a reação em cadeia é mais rápida do que nos reatores comuns, reduzindo a margem de segurança no controle mecânico de k .

2 - Como a temperatura de operação dos reatores regeneradores é mais elevada e não usa moderador, emprega-se um material de alta capacidade térmica, tal como s\u00f3dio fundido. Quando a temperatura aumenta, a queda na densidade do s\u00f3dio diminui a absorção de nêutrons, o que

aumenta o número de fissões e, conseqüentemente, aumenta ainda mais a temperatura. Entretanto, existe um outro processo que ocorre simultaneamente, que ajuda a reduzir este problema. Com o aumento da temperatura, as ressonâncias para a reação (n, γ) se tornam mais largas, o que aumenta o número de nêutrons absorvidos e, conseqüentemente, diminui o número de nêutrons disponíveis para a reação de fissão.

3. Embora a perda de líquido refrigerante ocorre também nos reatores convencionais, isso é ainda mais grave nos reatores rápidos regeneradores, por resultar num aumento descontrolado da temperatura. Nos reatores convencionais, o líquido refrigerante é usado também como moderador e, portanto, sua perda diminui o número de fissões o que impede aumentos de temperaturas.

Por causa destes e de outros problemas, os reatores regeneradores não são adotados nos Estados Unidos. Existem, porém, vários reatores deste tipo na França, na Inglaterra e na Rússia.

16.12 - Fusão e Energia Termomolecular.

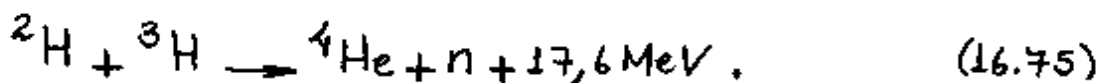
Fusão nuclear ocorre quando núcleos leves combinam numa reação para formar um, ou mais, núcleos massivos no estado final. Energias de ligações nucleares são tais que, a fusão de um par de núcleos leves é capaz de liberar uma grande quantidade de energia. Esse é o motivo pelo qual esse tipo de reação nuclear é também de grande interesse. O processo tem um significado especial nas pesquisas em astrofísica, pois a fusão é a principal fonte de energia das estrelas.

Uma reação de fusão idealizada poderia ser conseguida na colisão de dois prótons e dois nêutrons, produzindo uma partícula α e um fóton de raio γ . Como cada nucleon no ${}^4\text{He}$ tem, aproximadamente, 7 MeV de energia de ligação, então, esse processo hipotético liberaria uma energia quatro vezes maior que este valor, isto é, aproximadamente, 28 MeV no estado final. Note-se que uma quantidade de energia excepcionalmente elevada é gerada quando uma partícula α é produzida, especialmente, por causa da ligação compacta dos núcleos de ${}^4\text{He}$.

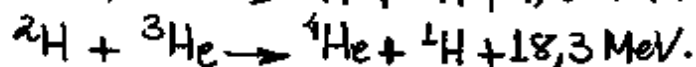
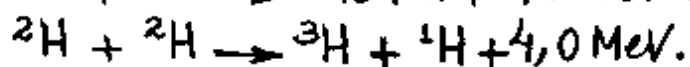
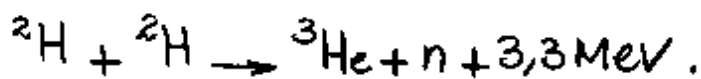
Reações de fusão mais realísticas ocorrem com sistemas binários, tal como a fusão deuteron-trítion, isto é,



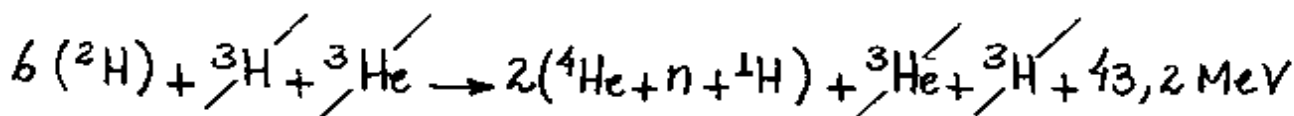
ou, especificamente,



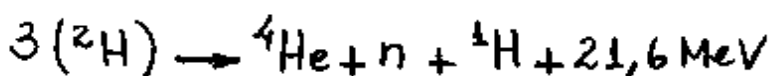
Outras possíveis reações de fusão de deuteron induzida, são



Somando-se ambos os lados das quatro reações de fusão acima, obtém-se



ou, dividindo-se ambos os lados por 2,



ou ainda, na forma simbólica,



A implementação prática desse processo combinado é uma das metas mais importantes na busca da fusão como fonte de energia controlada.

A reação de fusão gera menos energia do que um processo típico de fissão. Entretanto, a energia

produzida por unidade de massa de combustível nuclear é maior na reação de fusão por um fator superior a 3. Outras vantagens em favor da reação de fusão são a ausência de produtos radioativos e baixo custo dos elementos combustíveis.

Toda reação de fusão envolve colisões de partículas carregadas positivamente. Assim, a energia de colisão deve ser grande o suficiente para superar os efeitos de repulsão Coulombiano. Pode-se explorar este aspecto observando-se o comportamento da seção de choque total σ_n em função da energia do feixe de dêuterons para a reação $d+t \rightarrow \alpha+n$, mostrado na Fig. 16.27

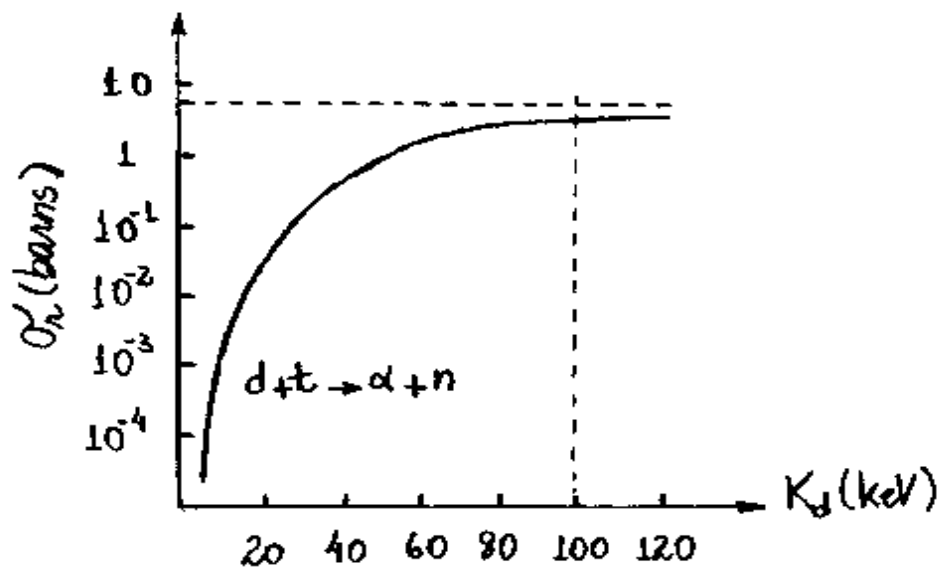


Fig. 16.27 - Seção de choque total para a reação ${}^2\text{H} + {}^3\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} + n$ em função da energia do feixe de dêuterons.

Como a reação é exoenergética, isto é, libera energia, pode-se esperar uma interação nuclear apreciável para toda Colisão entre d e t , a partir do repouso. Entretanto, a Fig. 16.27 mostra que a seção de choque para essa reação é fortemente afetada por uma barreira Coulombiana para baixas energias do feixe de deutérons e satura para energias acima de 100 keV.

É possível implementar um experimento de fusão, em regime favorável na gama de energia, simplesmente acelerando um feixe de partículas em direção a um alvo. Infelizmente, tal método não é conveniente uma vez que a energia liberada na reação é fortemente dissipada na ionização do alvo. Em princípio, esse problema pode ser contornado com o uso de um alvo já ionizado. Na prática, é improvável que a fusão seja vantajosa nessas condições pois, espalhamentos elásticos domina o processo de colisão entre partículas d e t .

De qualquer modo, é possível obter fusão em larga escala caso se consiga confinar os núcleos interagentes numa pequena região, na qual várias colisões podem ocorrer com energia suficiente.

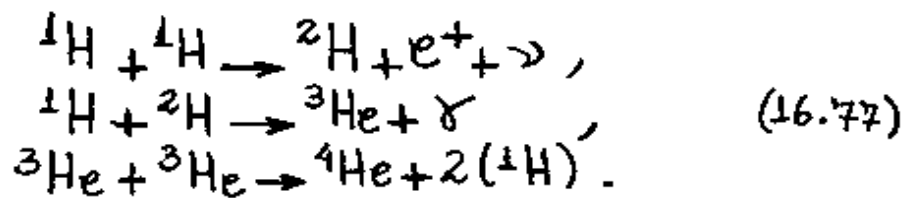
A condição de confinamento é possível num meio térmico onde a média de energia é $k_B T = 100 \text{ keV}$, correspondente a uma temperatura $T = 10^9 \text{ K}$. O processo é conhecido como termonuclear por causa da associação entre fusão e movimento térmico a altas temperaturas.

O sistema confinado de partículas é formado por um meio gasoso ionizado conhecido como plasma. Matéria no estado de plasma consiste de uma mistura gasosa de núcleos, elétrons e átomos ionizados por colisões em condições de alta temperatura. O estado de plasma pode ser mantido em laboratório somente em condições extremas. Esse estado da matéria é comumente observado no interior das estrelas, por causa do confinamento do plasma por intensas forças gravitacionais.

A origem da energia emitida pelas estrelas foi um dos primeiros grandes mistérios da astrofísica. Particularmente, o sol, uma estrela modesta e bem conhecida, tem sido objeto de grandes investigações científicas. É notável que reações químicas convencionais não pode explicar todas as propriedades conhecidas do sol. Ficou evidente que um novo mecanismo seria necessário para justificar a geração de tanta energia pelo sol.

Em 1938, H.A. Bethe obteve uma solução do problema, para todas as estrelas normais, propondo a existência de ciclos de processos termomucleares no qual o efeito básico seria a fusão de quatro prótons para criar uma partícula α . O motivo da escolha de uma cadeia de prótons é para justificar a queima de hidrogênio e posterior formação de Hélio, observados no processo de fusão termomuclear das estrelas.

A queima de hidrogênio nas estrelas ocorre via ciclo de prótons, para massas acima de uma massa solar e para temperaturas entre $0,8 \times 10^7 \text{K}$ e $1,5 \times 10^7 \text{K}$. O ciclo de prótons consiste das seguintes reações:



A Fig. 16.28 mostra essa sequência iniciando o processo com interações de dois pares de prótons. Observa-se que são necessárias duas cópias dos dois primeiros processos em (16.77) para completar o ciclo de prótons, o que resulta numa energia liberada de 26,7 MeV. Essa quantidade de energia inclui os raios γ produzidos quando os pósitrons são aniquilados por elétrons no plasma estelar.

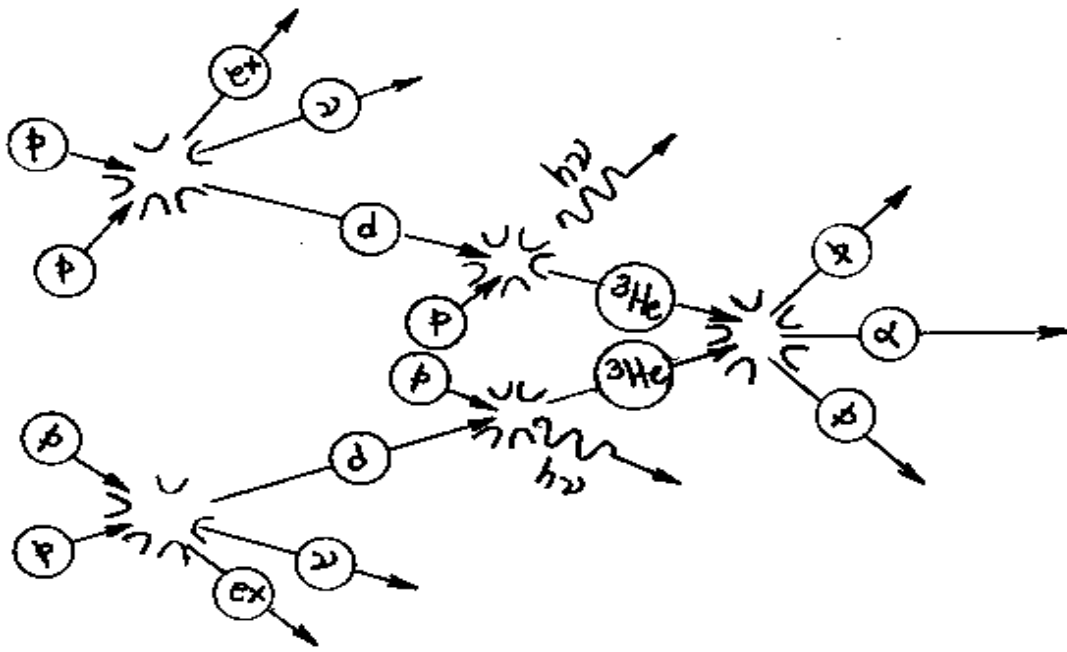


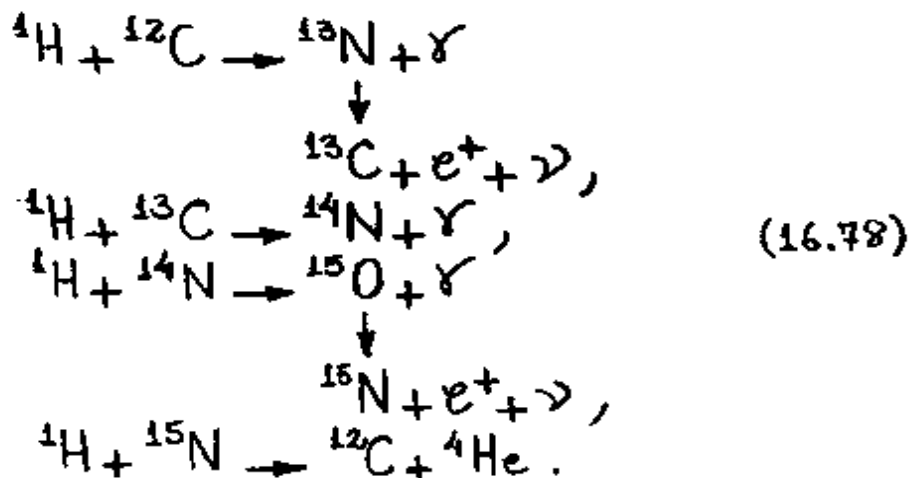
Fig. 16.28 - Reação de ciclo de prótons com o processamento da reação de fusão $4p \rightarrow \alpha + 2e^+ + 2\nu + 2\gamma$.

Uma fração de 2% da energia liberada pertence aos neutrinos produzidos e não é observada na luminosidade das estrelas. Deve-se notar que o ciclo de prótons começa a uma taxa bastante lenta, pois o primeiro processo é governado por uma interação nuclear fraca.

A primeira reação é, portanto, equivalente a uma transição β^+ do tipo $p \rightarrow n$, na presença de um próton espectador. Apesar disso, nas estrelas a geração de energia cresce rapidamente por causa da grande quantidade de hidrogênio disponível.

Prótons podem penetrar em barreiras Coulombianas e interagir com núcleos pesados quando a temperatura excede a $2 \times 10^7 \text{K}$, um valor maior que o encontrado no interior do sol.

Nessa temperatura, é o ciclo do carbono que é o mecanismo mais importante para a geração de energia nas estrelas. O ciclo começa com a incidência de prótons sobre o carbono e se processa através dos seguintes passos:



Nota-se que, como no ciclo de prótons, aqui também quatro prótons são fundidos para produzir uma partícula α .

Uma outra propriedade importante do ciclo do carbono é o fato que o ${}^{12}\text{C}$ é regenerado e não consumido durante a seqüência da reação. O carbono funciona como um catalizador, tal que uma quantidade pequena de ${}^{12}\text{C}$ é suficiente para manter a queima de hidrogênio na cadeia.

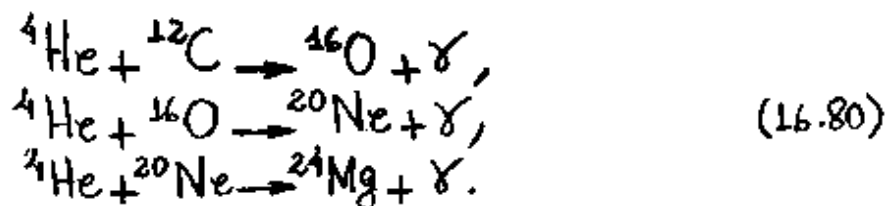
No ciclo do carbono, a taxa de reação total é muito maior e a energia liberada para os neutrinos é somente um pouco maior do que no ciclo

do próton. Embora o segundo seja dominante, ambos os ciclos contribuem para a geração da energia solar.

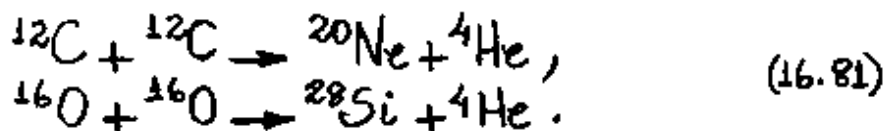
Uma estrela pode consumir todo o seu estoque de hidrogênio, contrair-se e alcançar uma temperatura superior a 10^8 K. Nessa faixa de temperatura ocorre a queima de Hélio, tal que seus núcleos se interpenetram e fundem-se para formar átomos de carbono, isto é,



Novamente, o carbono formado age como um catalizador no ciclo do carbono, aparecendo núcleos pesados numa sucessão de reações, como segue:



A temperaturas superiores a 10^9 K ocorre a queima de carbono e oxigênio, de acordo com as seguintes reações:



A síntese de núcleos continua até a formação de núcleos muito pesados, tal como do átomo de ferro.

A formação de núcleos mais pesados pode ocorrer através de uma reação de captura de nêutrons e decaimento β ocasional. Esse estágio de síntese nuclear depende criticamente da disponibilidade de nêutrons no plasma estelar. A captura de nêutrons processa-se lentamente, dando tempo para o decaimento de núcleos instáveis, se o número de nêutrons acessíveis é pequeno. O estágio final deste processo resulta na síntese de ^{209}Bi . Uma quantidade grande de nêutrons é possível somente em raras situações. Nessas casos, ocorre uma rápida sucessão de capturas de nêutrons, sem intervenção de decaimento β , para formar núcleos ainda mais pesados do que do átomo de Bismuto. A existência de núcleos muito pesados na natureza, tais como Tório e Urânio, é atribuído a esse mecanismo.

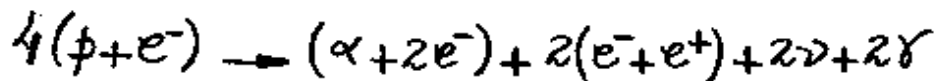
Exemplo 16.4

Sabe-se que a massa do sol é $2,0 \times 10^{30}$ kg e que a taxa de radiação fornecida por um ciclo de prótons é $4,0 \times 10^{26}$ W. (a) Calcular a energia gerada por cada próton no ciclo de prótons e (b) Calcular o tempo necessário para que o sol queime todo o seu estoque de prótons.

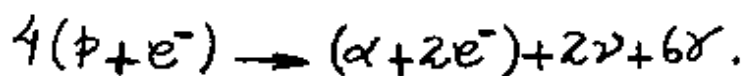
(a) A reação de fusão para o ciclo de prótons, é



ou, somando-se quatro elétrons,



ou ainda, levando-se em conta a reação de aniquilação $e^- + e^+ \rightarrow 2\gamma$,



Assim, pode-se identificar a energia total liberada Q na forma de neutrinos ν e raios γ , a partir da lei da conservação da energia, isto é,

$$4M(^1\text{H})c^2 = M(^4\text{He})c^2 + Q.$$

Usando-se massas atômicas tabeladas e o fato que $1\text{uma } c^2 = 931,5\text{ MeV}$, obtém-se

$$Q = [4M(^1\text{H}) - M(^4\text{He})]c^2 = [4(1,007825) - 4,002603](931,5\text{ MeV})$$

ou

$$Q = 26,73\text{ MeV}.$$

Assim, a energia Q/p liberada por cada próton na reação, é

$$Q_p = \frac{Q}{4} = \frac{26,73 \text{ MeV}}{4} = 6,68 \text{ MeV}$$

ou, como $1 \text{ MeV} = 1,60 \times 10^{-13} \text{ J}$,

$$Q_p = 10,69 \times 10^{-13} \text{ J}.$$

(b) Se um ciclo de prótons fornece $4,0 \times 10^{26} \text{ J/s}$, então a taxa de prótons consumidos no sol, é

$$N = \frac{4,0 \times 10^{26} \text{ J/s}}{Q_p} = \frac{4,0 \times 10^{26} \text{ J/s}}{10,69 \times 10^{-13} \text{ J}} = 3,7 \times 10^{38} \text{ prótons/s}.$$

Se a massa do sol é $2,0 \times 10^{30} \text{ kg}$ e a massa de um próton é $1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$, então o número de prótons no sol, é

$$n = \frac{2,0 \times 10^{30} \text{ kg}}{1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}} = 1,2 \times 10^{57} \text{ prótons}.$$

Assim, o tempo estimado para o sol consumir todo o seu estoque de prótons, é

$$t = \frac{1,2 \times 10^{57} \text{ prótons}}{3,7 \times 10^{38} \text{ prótons/s}} = 3,2 \times 10^{18} \text{ s} \approx 10^{11} \text{ anos}.$$

16.13 - Reatores de Fusão Nuclear.

A produção de energia a partir da fusão de núcleos leves tem sido perseguida pelos cientistas por causa da abundância relativa do combustível e da ausência dos riscos inerentes aos reatores de fissão.

A energia necessária para aquecer um plasma é proporcional à concentração de ions n , enquanto o número de fusões é proporcional a n^2 , já que depende da distribuição de energia cinética e da seção de choque para fusão, e ambos os parâmetros são proporcionais a n . Se τ é o tempo de confinamento do plasma, então a energia gerada é proporcional a $n^2\tau$. Para que a energia gerada seja maior que a energia fornecida é necessário, que

$$C_1 n^2 \tau > C_2 n, \quad (16.82)$$

onde C_1 e C_2 são constantes arbitrárias. Em 1957, o físico inglês J. D. Lawson calculou os valores de C_1 e C_2 a partir de estimativas da eficiência de vários reatores de fusão hipotéticos. Em seus estudos, Lawson obteve a condição entre a concentração n e o tempo de confinamento τ ,

$$nT > 10^{20} \text{ s} \times \text{partículas/m}^3,$$

Conhecida como critério de Lawson.

Quando o critério de Lawson é satisfeito por uma pequena margem e a energia térmica é apenas suficiente para que as reações de fusão ocorram ($k_B T \approx 10 \text{ keV}$ ou $T \approx 10^8 \text{ K}$), a energia produzida por um reator de fusão será igual a energia necessária para mantê-lo em funcionamento. Esta condição é denominada de ponto de equilíbrio. Evidentemente, para que um reator de fusão seja viável comercialmente, a produção de energia tem que ser maior que este valor.

Dois métodos tem sido investigados para satisfazer ao critério de Lawson: Confinamento magnético e Confinamento inercial.

No confinamento magnético, um campo magnético é usado para confinar o plasma. O sistema mais conhecido, desenvolvido na Rússia, é o tokamak, no qual o plasma é gerado no interior de um grande toróide. O campo magnético total é uma combinação do campo magnético gerado por uma corrente aplicada nos enrolamentos do toróide e o campo magnético gerado pelo movimento do próprio plasma. Alguns cientistas tem conseguido atingir o ponto

de equilíbrio com esse método, mas ainda não foi obtido a condição de uso para um possível reator comercial.

No laboratório de Física de Plasma da Universidade de Princeton, nos Estados Unidos, existe um reator experimental do tipo tokamak. Neste experimento, as bobinas toroidais que cercam o reator em forma de pneus, foram projetadas para conduzir correntes em pulsos de 3s, separadas por tempos de espera de 5 minutos. Os pulsos de correntes atingem um valor de 73000 A e são gerados pelo movimento de dois volantes mecânicos de 600 toneladas. Essas correntes produzem campos magnéticos de 5,2 T para confinar um plasma de trítio H^3 e deutério H^2 que circula no interior do reator. O plasma é fortemente aquecido ômicamente por correntes induzidas por campos magnéticos alternados gerados por um conjunto de bobinas poloidais, perpendiculares às bobinas toroidais. Outros campos poloidais ajudam a estabilizar o plasma confinado. Átomos de deutério de alta energia são introduzidos no plasma de trítio e deutério por quatro, ou seis, injetores de partículas neutras para aquecê-lo até o ponto de fusão.

A Fig. 16.29, mostra uma imagem de um plasma de 800 kA, com 1,6s de duração, formado no interior de uma câmara de vácuo de 7,7m de diâmetro.

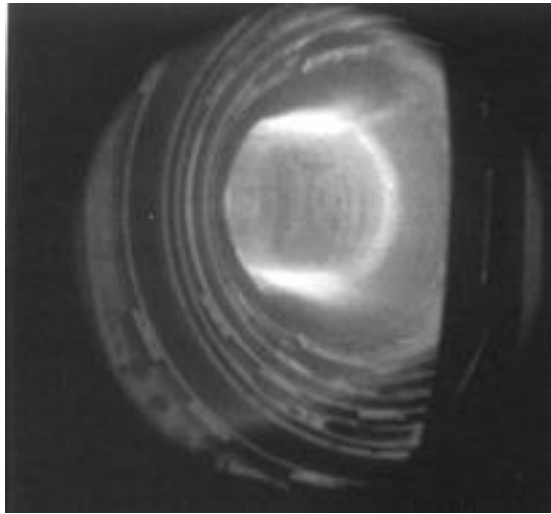


Fig. 16.29 - Reação de fusão em um reator do tipo tokamak construído no laboratório de Física de Plasma da Universidade de Princeton nos Estados Unidos.

No confinamento inercial, uma bolinha contendo uma mistura de deutério e trítio congelados, é bombardeada, por todos os lados, com pulsos lasers de duração de 10^{-8} s e energia 10^6 J. Feixes de íons, ou elétrons, também podem ser usados no lugar de pulsos luminosos. Simulações computacionais mostram que o momento linear transferido para os núcleos de hidrogênio é suficiente para aumentar a densidade da bolinha em 10000 vezes e aumentar a temperatura para mais de 10^8 K. Com isso, seria possível gerar uma energia de fusão de 10^6 J em 10^{-10} s, um intervalo de tempo, tão curto, que a simples inércia bastaria para manter o plasma confinado. Este pulso de energia é absorvido por um fluido de alta condutividade térmica, tal como lítio líquido,

outra bolinha e é injetada na confluência dos pulsos e o processo se repete.

A Fig. 16.29 mostra o diagrama esquemático de um possível reator de fusão que usa o confinamento inercial e a reação,



Esta reação de fusão gera 17,6 MeV de energia e o nêutron resultante reage com ${}^6\text{Li}$ (nêutron lento), ou ${}^7\text{Li}$ (nêutron rápido), para gerar novos núcleos de ${}^3\text{H}$.

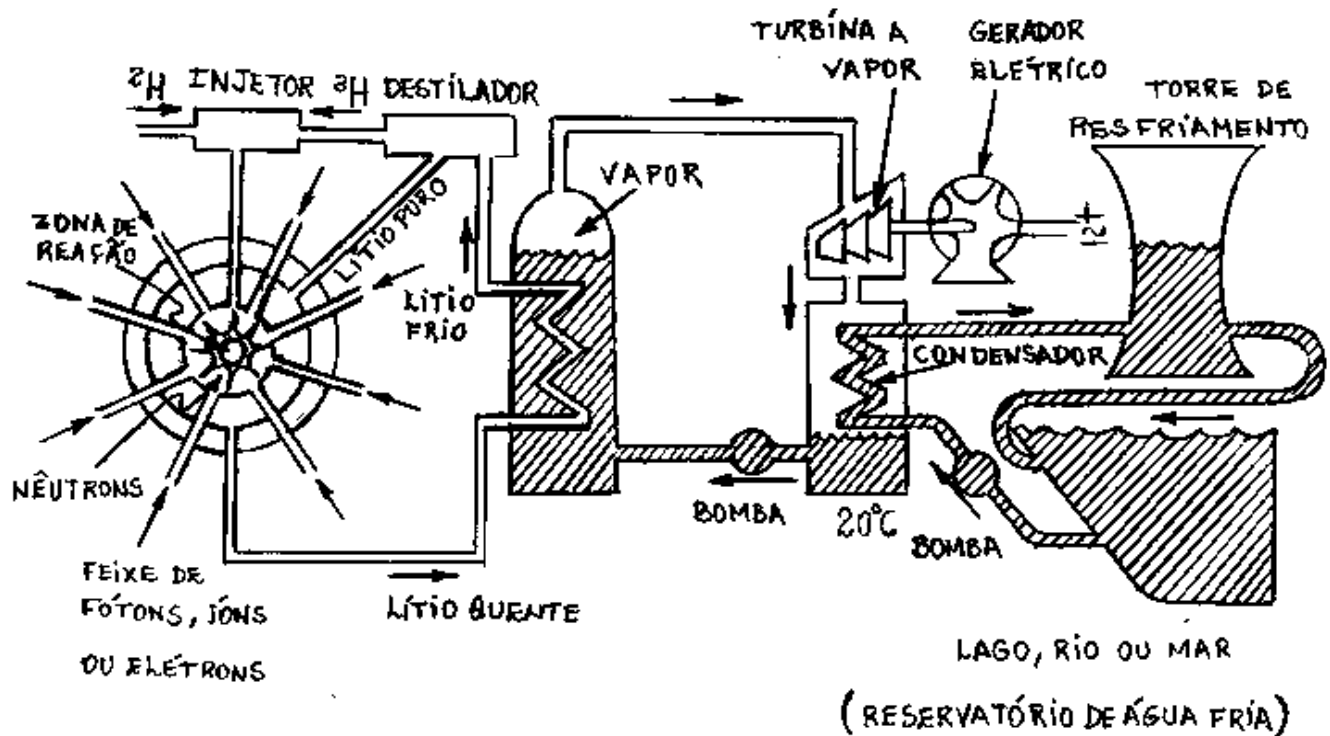


Fig. 16.29 - Possível reator de Fusão utilizando confinamento inercial e a reação ${}^2\text{H} + {}^3\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} + \text{n}$.

Outra montagem experimental de confinamento inercial para reação de fusão, denominado de Reator Nova, está sendo estudado no laboratório Nacional de Lawrence Livermore, nos Estados Unidos. Nesse reator, uma bolinha de deutério e trítio de 0,5mm de diâmetro, colocada no centro de uma esfera de alumínio de 5m de diâmetro, é bombardeada por 10 dos mais potentes lasers do mundo. A reação de fusão é observada na Fig.16.31, como um ponto luminoso equivalente a uma pequena estrela, visível durante 10^{-10} s e gerando 10^{13} nêutrons.

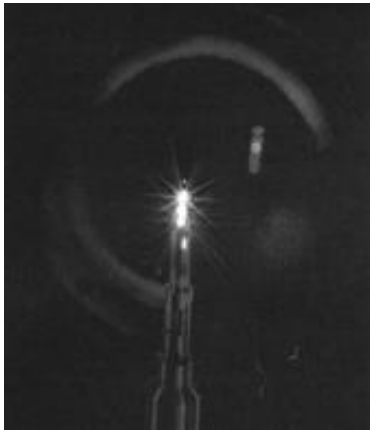


Fig.16.31 - Reação de fusão observada com o reator nova do laboratório Lawrence Livermore.

A construção de um reator de fusão envolve muitas dificuldades práticas que ainda permanecem sem solução, como por exemplo o fato de o bombardeio de nêutrons tender a tornar radioativa as paredes do reator. É improvável que tão cedo a fusão nuclear possa ser explorada comercialmente.

16.14 - Outras Aplicações da Física Nuclear.

16.14.1 - Introdução

As aplicações da Física Nuclear não se restringe apenas às reações de fissão e fusão nucleares.

Já há algum tempo que as radiações emitidas por radioisótopos são usadas na medicina, para diagnóstico e tratamento de doenças.

Com o advento da tomografia computadorizada, ou CAT (Compute Assisted Tomography), na década de 1970, não só ocorreram exames mais precisos com raios X, mas também originou uma nova técnica conhecida como tomografia por emissão de pósitron, ou PET (Positron

Emission Tomography). Com o PET, substâncias radioativas emissoras de pósitrons são introduzidas no organismo e os pósitrons emitidos para o exterior são detectados. As reações nucleares induzidas por nêutrons são largamente utilizadas numa técnica extremamente sensível, conhecida como análise por ativação de nêutrons, que permite medir concentrações muito pequenas da maioria dos elementos da tabela periódica a partir da formação de isótopos radioativos por absorção de nêutrons. O uso desta técnica vai desde investigação criminal até controle de poluição. Emissores de raios γ de alta intensidade são empregados em análise de soldas de tubulações e esterilização de alimentos e instrumentos cirúrgicos.

Os riscos associados à radiação nuclear são bastante conhecidos. As partículas emitidas pelos núcleos atômicos possuem energias milhões de vezes maiores que a de uma ligação molecular típica e, por isso, são capazes de danificar permanentemente tecidos biológicos e não-biológicos.

Nas próximas seções propõe-se examinar algumas aplicações das reações e interações nucleares na medicina, especialmente no campo do diagnóstico e tratamento do câncer e de outras doenças. Finalmente, explora-se as aplicações da técnica de ativação de nêutrons em áreas como antropologia, arqueologia e geologia, na determinação da idade de fósseis, artefatos e rochas.

16.14.2 - Análise por Ativação de Nêutrons.

O método consiste em expor a amostra a ser analisada a um feixe intenso de nêutrons térmicos. O isótopo A_ZX do elemento em análise sofre a reação ${}^A_ZX(n, \gamma) {}^{A+1}_ZX$, onde ${}^{A+1}_ZX$ é um nuclídeo radioativo. O nuclídeo ${}^{A+1}_ZX$ pode ser identificado por sua meia-vida e pelas energias dos raios β e γ emitidos. O processo é uma sequência de decaimento do nuclídeo pai X , descrito como A_ZX , no nuclídeo filho Y , descrito como ${}^{A+1}_ZX$, por indução de um feixe de nêutrons. Como o nuclídeo filho Y é radioativo e o nuclídeo pai X não, então a

meia-vida $T_{1/2}$ do nuclídeo pai é infinitamente maior que a do nuclídeo filho. Assim, a aproximação discutida no final da seção 16.3 para a taxa de decaimento, ou atividade, para o nuclídeo filho Y pode ser usada aqui. Tal aproximação é representada pela eq. (16.16), a qual fornece o número de núcleos filho, como

$$N_Y(t) = N_{0Y} (1 - e^{-\lambda_Y t}) , \quad (16.84)$$

onde

$$N_{0Y} = R_{0X} / \lambda_Y ,$$

é o número máximo de núcleos filho ${}^{A+1}_Z X$ que se pode produzir, isto é, o número de núcleos pai ${}^A_Z X$ presentes na amostra, t é o tempo de irradiação de nêutrons, λ_Y é a constante de decaimento do nuclídeo filho ${}^{A+1}_Z X$, e

$$R_{0X} = \lambda_X N_{0X} \equiv R_{0Y} = \lambda_Y N_{0Y} , \quad (16.85)$$

é a taxa constante de extinção do nuclídeo pai ${}^A_Z X$ que é igual a taxa constante de produção do nuclídeo filho ${}^{A+1}_Z X$. Multiplicando-se ambas as lados da eq. (16.84) por λ_Y , e usando-se a eq. (16.85), obtém-se a taxa de decaimento, ou atividade, do nuclídeo filho ${}^{A+1}_Z X$, como

$$R_Y(t) = \lambda_Y N_Y(t) = R_{0Y} (1 - e^{-\lambda_Y t}) . \quad (16.86)$$

A atividade $R_y(t)$ é medida experimentalmente e R_{0y} pode ser calculada a partir da medida experimental da seção de choque total σ da reação ${}^A_Z X(n, \gamma) {}^{A+1}_Z X$ devido a incidência de nêutrons n sobre a amostra, definido na eq. (16.53) e na eq. (16.56), como

$$\sigma = \frac{\text{partículas detectadas/tempo}}{\text{partículas incidente/Área} \times \text{tempo}} = \frac{R_{0y}}{N_{0x} I}, \quad (16.87)$$

onde I é a intensidade de nêutrons incidentes na amostra, dada pelo número de nêutrons por unidade de área e tempo.

Substituindo-se a eq. (16.87) na eq. (16.86), obtém-se

$$R(t) = N_{0x} \sigma I (1 - e^{-\lambda_y t}). \quad (16.88)$$

Nos casos em que a meia-vida $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda_y$, definida na eq. (16.11), é suficientemente pequena, ou é grande a constante de decaimento λ_y , costuma-se irradiar a amostra até saturá-la, isto é, até

$$R(t) = R(\infty) = N_{0x} \sigma I. \quad (16.89)$$

A Tab. 16.1 mostra as atividades $R(\infty)$ na saturação por microgramas (μg) de alguns isotopos importantes, para $I = 10^{12}$ nêutrons/cm²s.

${}^A_Z X$	${}^{A+1}_Z X$	$R(\infty)$ (decaimentos/s)
${}^{55}_{27} Mn$	${}^{56}_{27} Mn$	$8,8 \times 10^6$
${}^{63}_{29} Cu$	${}^{64}_{29} Cu$	$1,7 \times 10^6$
${}^{127}_{53} I$	${}^{128}_{53} I$	$1,6 \times 10^6$
${}^{197}_{79} Au$	${}^{198}_{79} Au$	$1,7 \times 10^7$

Tab. 16.1 - Atividades de saturação de 1 μg de alguns isótopos para $I = 10^{12}$ nêutrons/cm²/s.

Na saturação, o número de núcleos pai ${}^A_Z X$, da eq. (16.89), é

$$N_{ox} = \frac{R(\infty)}{\sigma I}$$

e sua massa, é

$$m({}^A_Z M) = \frac{N_{ox} A}{N_A} = \frac{R(\infty) A}{N_A \sigma I}, \quad (16.90)$$

onde A é o número de massa da amostra e $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol, é o número de Avogadro.

Exemplo 16.5

Depois de comprar um cordão de ouro, anunciado como sendo feito de uma liga contendo 10% de ouro, um comprador desconfiado irradia um elo de 25 mg do cordão com um feixe constante de 10^{10} nêutrons/cm²/s por um tempo suficientemente longo para que a atividade do ouro sature. Em seguida, o comprador

mede a atividade do elo com um detector cuja eficiência é 12% e obtém um valor de $7,5 \times 10^4$ decaimentos/s. Qual é a porcentagem em massa de ouro no cordão, sabendo-se que a seção de choque para ativação por nêutrons do ^{197}Au é $\sigma = 98,8$ barns?

Como a eficiência do detector é 12%, o valor real de $R(\infty)$, é

$$R(\infty) = \frac{7,5 \times 10^4 \text{ decaimentos/s}}{0,12} = 6,3 \times 10^5 \text{ decaimentos/s.}$$

Da eq. (16.90), tem-se

$$\begin{aligned} m(^{197}\text{Au}) &= \frac{(6,3 \times 10^5 \text{ decaimentos/s})(197 \text{ g/mol})}{(6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})(98,8 \times 10^{-24} \text{ cm}^2)(10^{10} \text{ nêutrons/cm}^2\text{/s})} \\ &= 2,1 \times 10^{-4} \text{ g.} \end{aligned}$$

Assim, a porcentagem em massa de ouro no cordão, é

$$\% \text{Au} = \left(\frac{2,1 \times 10^{-4} \text{ g}}{2,5 \times 10^{-3} \text{ g}} \right) \times 100 = 0,8\% .$$

O teor de ouro no cordão é, portanto, aproximadamente 10 vezes menor que o anúnciado.

16.14.3 - Ressonância Magnética Nuclear.

Sabe-se que é possível observar o efeito Zeeman aplicando-se um campo magnético externo sobre uma amostra. O efeito Zeeman é consequência de um desdobramento dos níveis de energia do átomo por causa da interação entre os momentos magnéticos atômicos e o campo aplicado. Como os núcleos também possuem um momento magnético, os níveis de energia de um núcleo também pode ser desdobrado por um campo magnético. É suficiente aqui limitar a discussão ao caso simples do átomo de hidrogênio, no qual o núcleo é constituído por um próton isolado.

A energia potencial associada a um momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético \vec{B} , é

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (16.91)$$

Como o número quântico de spin do próton é $1/2$, o momento magnético do próton tem duas orientações possíveis em um campo magnético externo: paralelo ao campo (spin para cima) e antiparalelo ao campo (spin para baixo). Como ilustrado na Fig. 16.32, a diferença de energia entre as duas orientações, é

$$\Delta E = 2(\mu_z)_p B. \quad (16.92)$$

Quando um conjunto de átomos de hidrogênio é irradiado com fótons de energia ΔE , alguns dos núcleos são induzidos a realizar transições do estado inferior para o superior por absorção ressonante.

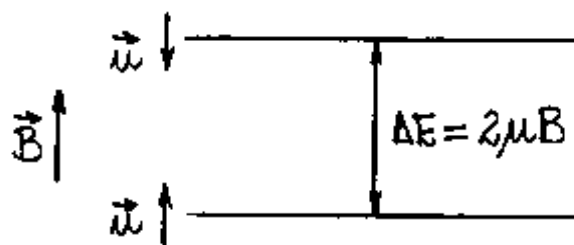


Fig. 16.32 - Desdobramento dos níveis de energia de um próton devido a presença de um campo magnético externo.

Em seguida, tais núcleos decaem para o estado inferior, emitindo fótons de energia ΔE . A frequência ν dos fótons absorvidos pode ser calculada, por

$$h\nu = \Delta E = 2(\mu_z)_p B. \quad (16.93)$$

Para campos magnéticos da ordem de 1T, a frequência ν está na faixa das radiofrequências (RF) do espectro eletromagnético. A medida da frequência de ressonância de prótons livres pode ser usada para calcular o momento magnético $(\mu_z)_p$ do próton.

Quando um átomo de hidrogênio faz parte de uma molécula, o campo magnético na posição do próton é a soma do campo magnético externo com o campo magnético produzido pelos elétrons e núcleos vizinhos. Como a frequência de ressonância é proporcional ao campo magnético total sobre o próton, a medida da frequência fornece informações sobre o campo magnético interno da molécula. Esta técnica de detecção, conhecida Ressonância Magnética Nuclear (RMN), é muito usada para investigar a estrutura magnética dos materiais. Esta técnica é usada também na medicina, como alternativa para os exames de raios X e ultrassom. Nesse caso, o paciente é submetido a um campo magnético não-homogêneo, quase sempre produzido por eletroímãs supercondutores. Quando o paciente é submetido, simultaneamente, a uma onda de RF de banda larga, a frequência dos fótons absorvidos e emitidos depende do valor do campo magnético, que se pode associar a um região específica do corpo do paciente. Como a energia dos fótons de RF é muito menor que a energia das ligações das moléculas, com intensidade suficientemente pequena para que não ocorra aquecimento significativo, os danos biológicos causados pela radiação são praticamente inexistentes. Os exames de RMN são não-invasivos e mais sensíveis que os outros tipos de exames para a detecção de tumores moles que estão logo no início de suas formações.

16.14.4. Tomografia Computadorizada.

A descoberta dos raios X por Wilhelm Roentgen em 1895, a qual lhe rendeu o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901, assinalou o início da radiografia, o uso de radiações e feixes de partículas para obter imagens internas de objetos opacos. Os raios X foi o único tipo de radiação utilizado para este fim durante meio século. A investigação seletiva do funcionamento de certos órgãos por meio da introdução de radioisótopos no corpo dos pacientes, no final da década de 1940, alavancou uma especialidade conhecida como medicina nuclear. Os radioisótopos utilizados são em geral emissores γ de meia-vida relativamente curta, já que a penetração de partículas α e β em tecidos biológicos é quase sempre insuficiente. Os detectores mais utilizados são os cristais cintiladores, os quais tem a propriedade de emitir pulsos luminosos ao serem atingidos por raios γ . O cristal cintilador é geralmente acoplado a um colimador para que seja possível determinar a posição da fonte, como mostra a Fig. 16.32. Essa câmara detectora de raios γ é colocada em várias posições em relação ao paciente. As intensidades de raios γ registradas pela câmara detectora, fornecem informações sobre a localização e concentração do radioisótopo no organismo do paciente.

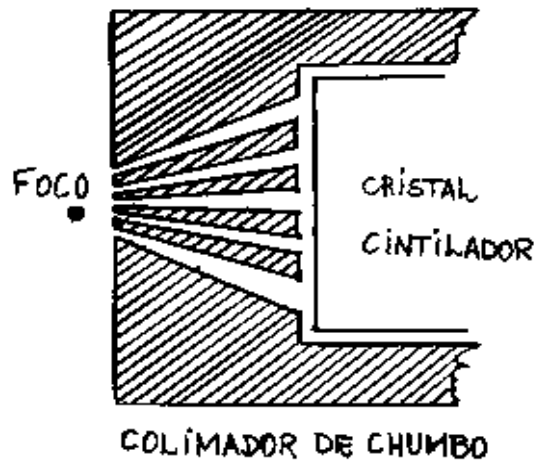


Fig. 16.32 - Diagrama esquemático de uma câmara de raios X usado em diagnósticos médicos.

Essas informações podem ser usadas por um computador para gerar uma imagem da distribuição do radioisótopo a partir do sinal de saída de uma fotomultiplicadora usada para detectar os pulsos luminosos produzidos no cristal.

Similarmente às radiografias comuns, as imagens formadas com o auxílio dos emissores γ são projeções bidimensionais de um objeto tridimensional. Assim, as radiografias não fornecem informações sobre o relevo dos objetos. Em 1972, G. Hounsfield resolveu este problema inventando a tomografia computadorizada. Nesta técnica, um feixe de raios X colimados, de espessura de alguns milímetros, é girado em torno do paciente e o feixe transmitido é registrado por um arco de detectores situados no lado oposto, como mostra a Fig. 16.33.

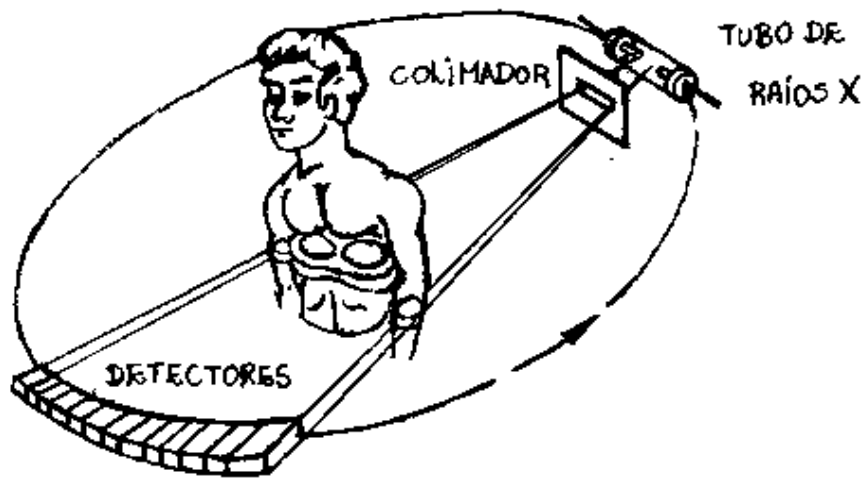


Fig. 16.33 - Tomógrafo computadorizado para obtenção de imagens de seções transversais do corpo humano.

Os sinais dos detectores são usados para reconstruir a imagem de uma seção transversal do objeto e não simplesmente uma projeção. Deslocando o paciente para cima e para baixo enquanto o aparelho produz imagens sucessivas, é possível obter uma representação tridimensional completa.

Fazendo-se, simultaneamente, uma série de projeções bidimensionais com uma câmara de raios γ e combinando os resultados com a tomografia computadorizada, é possível determinar a distribuição do radioisótopo em uma seção transversal do objeto. Este método é conhecido como tomografia computadorizada por emissão de fóton único, ou SPECT (Single Photon Emission Computed Tomography).

Embora essenciais para o funcionamento dos tomógrafos computadorizados, os colimadores diminuem a sensibilidade dos aparelhos. Os colimadores podem ser dispensados usando radioisótopos emissores de pósitrons. Os pósitrons atingem somente alguns milímetros nos tecidos vivos até encontrarem elétrons e se aniquilarem mutuamente, emitindo dois fótons de 0,511 MeV em direções opostas. A observação simultânea desses fótons por dois detectores de terminária, com precisão, o ponto de aniquilação das partículas. Essa técnica só se tornou viável em 1980, quando C. Thompson e colaboradores desenvolveram detectores à base de germânio de bismuto (BGO), sensível aos fótons de 0,511 MeV e suficientemente pequeno para indicar a posição dos fótons com uma precisão de, aproximadamente, 1mm. Atualmente, quase todos os equipamentos de tomografia por emissão de pósitron (PET) utilizam anéis de detectores feitos de BGO. Um dos fatores que limitam o uso da tomografia por emissão de pósitrons é a necessidade de um acelerador de partículas, já que os emissores de pósitrons mais comuns para a pesquisa biológica, C^{11} , N^{13} , O^{15} e F^{18} , possuem meias-vidas de apenas 20 min, 10 min, 2 min e 110 min, respectivamente, e, portanto, devem ser constantemente substituídos.

16.14.5 - Datação por Núcleos Radioativos.

Na natureza, a radioatividade pode ocorrer por meio de um dos seguintes processos:

1. Existência de núclídeos instáveis associados às três cadeias que têm como ponto de partida núclídeos pesados emissores α .

2. Existência de radioisótopos isolados de vidas longas, como o ^{40}K ($t_{1/2} = 1,25 \times 10^9$ anos).

3. Produção de radioisótopos por reação entre os prótons e nêutrons dos raios cósmicos e núcleos da atmosfera.

Qualquer um desses processos podem ser usados para estimar a idade de rochas e artefatos arqueológicos. Isótopos de meias-vidas longas, como ^{40}K e o ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,24 \times 10^{10}$ anos), são usados para determinar a idade de rochas antigas, enquanto que isótopos de meias-vidas não tão longas são usados para determinar a idade de rochas novas, de outros materiais inorgânicos e de amostras arqueológicas contendo carbono.

A técnica adotada para estimar a idade das rochas e artefatos arqueológicos por núcleos radioativos consiste em medir as abundâncias relativas de dois isótopos, sendo, pelo menos um deles, radioativo,

ou o produto final estável de uma cadeia de decaimentos, e compará-las com as abundâncias conhecidas, ou presumidas, na ocasião em que a amostra se formou. A Tab. 16.2 mostra as abundâncias naturais de alguns radioisótopos usados para datação.

NUCLÍDEO	$T_{1/2}$ (ANOS)	ABUNDÂNCIA (%)	DESCENDENTE
^{14}C	5730	$1,35 \times 10^{-12}$	^{14}N
^{40}K	$1,25 \times 10^9$	0,0117	^{40}Ar
^{87}Rb	$4,88 \times 10^{10}$	27,83	^{87}Sr
^{147}Sm	$1,06 \times 10^{11}$	15,0	^{143}Nd
^{176}Lu	$3,59 \times 10^{10}$	2,59	^{176}Hf
^{187}Re	$4,30 \times 10^{10}$	62,60	^{187}Os

Tab. 16.2 - Abundâncias naturais de alguns radioisótopos.

Datação com ^{14}C .

A técnica é usada para determinar a idade de amostras arqueológicas que contêm carbono, tais como ossos, carvão, e se baseia na medida da relação entre o número de átomos de ^{14}C e de ^{12}C , presentes na amostra. O ^{14}C é radioativo e é produzido continuamente na atmosfera pela reação $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$. Os nêutrons incidentes são gerados por raios cósmicos. O ^{14}C é um emissor β^- que decai novamente para ^{14}N , de acordo com a seguinte reação:



Com uma meia-vida $T_{1/2} = 5730$ anos.

As propriedades químicas dos átomos de ^{14}C são idênticas às dos átomos de carbono comum ^{12}C . Por exemplo, o ^{14}C combina-se com oxigênio para formar moléculas de CO_2 . Como os seres vivos trocam CO_2 continuamente com a atmosfera, a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ na sua composição é igual à relação de equilíbrio na atmosfera, que atualmente é igual a $1,35 \times 10^{-12}$.

Quando um indivíduo morre, ele deixa de absorver ^{14}C da atmosfera, tal que a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ começa a diminuir por causa do decaimento do ^{14}C . A taxa de decaimento do ^{14}C por unidade de massa de carbono, pode ser usada para estimar quanto tempo se passou desde a morte do indivíduo.

Exemplo 16.6.

Calcule a taxa de decaimento do ^{14}C por grama de carbono em um indivíduo, supondo que $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,35 \times 10^{-12}$, e sabendo que a meia-vida do ^{14}C é $T_{1/2} = 5730$ anos.

A taxa de decaimento $R(t)$, é

$$R = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N .$$

O número de átomos de ^{12}C por grama, é

$$N_{^{12}\text{C}} = \frac{N_A}{A} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}}{12 \text{ g/mol}} = 5,02 \times 10^{22} \text{ núcleos/g.}$$

Como $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,35 \times 10^{-12}$, então o número de átomos de ^{14}C por grama, é

$$N_{^{14}\text{C}} = 1,35 \times 10^{-12} N_{^{12}\text{C}} = 1,35 \times 10^{-12} \times 5,02 \times 10^{22} = 6,78 \times 10^{10} \text{ núcleos/g.}$$

Como $T_{1/2} = 5730 \text{ anos} = 3,018 \times 10^5 \text{ min}$, então

$$\begin{aligned} R_{^{14}\text{C}} &= \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N_{^{14}\text{C}} = \frac{0,693}{3,018 \times 10^5 \text{ min}} \times 6,78 \times 10^{10} \text{ núcleos/g} \\ &= 15,6 \text{ decaim./min} \times \text{g.} \end{aligned}$$

Essa é a taxa de decaimento que se observa no momento em que o indivíduo morre.

Exemplo 16.7.

Acredita-se que um fragmento de osso encontrado no planalto central do México pertenceu a um soldado do exército de Cortez, que derrotou os astecas em 1520. O fragmento contém 200g de carbono e tem uma taxa de decaimento de 400 decaimentos/min.

De fato, a amostra poderia pertencer a uma pessoa que morreu no século XVI?

No momento da morte, a taxa de decaimento do fragmento de osso com $m=200\text{g}$ de carbono, era

$$R = m R_{14C} = 200\text{g} \times 15,6 \text{ decaim./g} \times \text{min.} = 3120 \text{ decaim./min.}$$

Como $R = R_0 e^{-\lambda t}$ e $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, então

$$\ln\left(\frac{R}{R_0}\right) = -\lambda t = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} t \Rightarrow t = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(\frac{R}{R_0}\right),$$

ou

$$t = -\frac{5730 \text{ anos}}{0,693} \ln\left(\frac{400}{3120}\right) \approx 16985 \text{ anos.}$$

Logo, o fragmento de osso tem muito mais do que 5000 anos e não poderia pertencer a um soldado do exército de Cortez. Por outro lado, pode ser usado como uma evidência de que havia seres humanos na região há pelo menos 17000 anos.

Um método prático de resolver esse exercício, é

$$R(T_{1/2}) = \frac{1}{2} R_0, \quad R(2T_{1/2}) = \frac{1}{2} R(T_{1/2}) = \left(\frac{1}{2}\right)^2 R_0, \dots, \quad R(nT_{1/2}) = \left(\frac{1}{2}\right)^n R_0,$$

onde n é o número de meias-vidas que se passou desde a morte do indivíduo. Dessa condição, obtém-se

$$\text{Logo, } \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{R(nT_{1/2})}{R_0} = \frac{400}{3120} \approx \frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \Rightarrow n \approx 3.$$

$$t = n T_{1/2} \approx 3 \times 5730 = 17190 \text{ anos.}$$

Deve-se mencionar que o cálculo do exemplo anterior se baseia na superposição que a concentração de ^{14}N na atmosfera e a intensidade dos raios cósmicos não mudaram nos últimos 17000 anos. Na verdade estes parâmetros não permaneceram invariáveis. Para calcular a idade de uma amostra com precisão a partir de medidas de ^{14}C , é necessário levar em conta:

1. As variações do campo magnético da terra, que afetam o fluxo de raios cósmicos.
2. As alterações na composição da atmosfera, produzidas por fenômenos químicos, geológicos e por mudanças na temperatura média da atmosfera.

Por exemplo, existem várias evidências de que há 9000 anos a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ era 1,5 vezes maior que o valor atual. Essa razão mudou também nos últimos cem anos por causa da queima de combustíveis fósseis, que introduz maior proporção de ^{14}C na atmosfera, e de testes nucleares, que produzem diretamente o ^{14}C . Graças aos modernos espectrômetros de massa, é possível medir a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ com precisão suficiente para estender a aplicabilidade do método do ^{14}C a amostras com mais de 100.000 anos de idade e alguns miligramas de massa.

Datação de Rochas.

A idade de várias rochas pode ser estimada a partir da medida da abundância relativa de dois núclídeos. O caso mais simples é aquele no qual um dos núclídeos é o núclídeo pai X radioativo e o outro é o núclídeo filho Y estável, resultante do decaimento. Se a concentração inicial do núclídeo filho Y é nula então, de acordo com a eq. (16.6), o número de núclídeos pai X no instante de tempo t , é

$$N_x(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (16.95)$$

tal que, a idade da rocha, é

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{N_x}{N_0}\right) = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{N_0}{N_x}\right) = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(\frac{N_0}{N_x}\right) \quad (16.96)$$

pois, $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$. Como $N_x + N_y = N_0$, em qualquer instante de tempo t , a eq. (16.96) pode ser escrita na forma,

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(1 + \frac{N_y}{N_x}\right) \quad (16.97)$$

onde, N_y/N_x é a razão entre as concentrações do núclídeo filho Y e do núclídeo pai X no instante t .

Várias razões entre abundâncias isotópicas podem ser usadas como "relógios" geológicos, tais como,

$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$, $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ e a razão dupla $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$. Medidas como essas foram usadas para determinar a idade de rochas terrestres, rochas lunares, meteoritos e do próprio sistema solar.

As rochas mais antigas da terra tem aproximadamente $4,5 \times 10^9$ anos. Foi nesta ocasião que as rochas se solidificaram, fixando as razões isotópicas, que daí para frente mudaram, somente, por causa dos decaimentos. Curiosamente, todos os meteoritos tem a mesma idade, de $4,5 \times 10^9$ anos, independentemente da composição e da época em que caíram na terra. Isso significa que se formaram junto com a terra, ou são fragmentos de outros astros que se formaram junto com a terra. Este valor para a idade da terra foi confirmado por diversas medições independentes, como as das razões $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ e $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ e, mais recentemente, as das razões $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ e $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$.

Exemplo 16.8.

A razão $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ para uma certa rocha é 40,0. Qual é a idade da rocha?

Na eq. (16.97), o nuclídeo X radioativo aparece no denominador. Como ^{87}Rb é o nuclídeo radioativo, então

$$\frac{N_y}{N_x} = \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{87}\text{Rb}} = \frac{1}{40} = 0,025 .$$

Além disso, como a meia-vida do ${}^{87}\text{Rb}$ é $T_{1/2} = 4,88 \times 10^{10}$ anos conclui-se, que

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{N_y}{N_x} \right) = \frac{4,88 \times 10^{10} \text{ anos}}{0,693} \ln(1 + 0,025) ,$$

ou

$$t = 1,74 \times 10^9 \text{ anos} .$$

Trata-se de uma rocha relativamente recente, muito mais nova que a idade da terra ($4,5 \times 10^9$ anos).

16.14.6 - Efeitos Biológicos da Radioatividade.

Os efeitos biológicos da radioatividade se devem principalmente a ionização. Mesmo pouca ionização é suficiente para prejudicar seriamente o funcionamento de uma célula ou mesmo matá-la. Existem três diferentes unidades para se medir o efeito da radiação nuclear sobre os seres vivos, que são, roentgen, rad e rem.

O roentgen (R), é a quantidade de radiação que produz $\frac{1}{3} \times 10^{-9} \text{C}$ de carga elétrica (íons positivos ou elétrons) em 1cm^3 de ar seco na CNTP. Trata-se de uma medida de exposição à radiação.

O rad (radiation absorbed dose), é a quantidade de radiação que deposita 10^{-2}J/kg de energia em um organismo. A unidade do sistema internacional (SI) é o gray (Gy), que é a quantidade de radiação que deposita 1J/kg em um material, tal que,

$$1 \text{ rad} = 10^{-2} \text{ Gy}. \quad (16.98)$$

Como 1 R de radiação deposita cerca de $8,7 \times 10^{-3} \text{J/kg}$ de energia, o rad e o roentgen são unidades da mesma ordem de grandeza.

Os danos causados aos seres vivos dependem, não só da energia absorvida, que é equivalente ao número de pares de íons formados, mas também das distâncias entre os íons de cada par. Quando os íons estão muito próximos, como ocorre no caso da ionização por partículas α , os efeitos biológicos são mais intensos.

O rem (roentgen equivalent in man), é a dose que causa o mesmo efeito biológico que 1 rad de radiação β , ou γ . O rem e o rad relacionam-se, por

$$\text{Dose em rem} = \text{RBE} \times \text{dose em rad}, \quad (16.99)$$

onde RBE (relative biological effectiveness), é o fator de eficácia biológica relativa. A Tab. 16.3 mostra valores aproximados do RBE para diferentes tipos de radiação.

TIPO DE RADIAÇÃO	FATOR RBE
FÓTONS < 4 MeV	1
FÓTONS > 4 MeV	0,7
PARTÍCULAS β < 30 keV	1,7
PARTÍCULAS β > 30 keV	1
NÊUTRONS LENTOS	4 ou 5
NÊUTRONS RÁPIDOS	10
PRÓTONS	10
PARTÍCULAS α	10
ÍONS PESADOS	20

Tab. 16.3 - RBE para diferentes tipos de radiação.

A unidade do sistema internacional (SI) para a dose equivalente é o sievert (Sv) definido, por

$$1 \text{ Sv} = 1 \text{ Gy} \times \text{RBE} = 100 \text{ rem} . \quad (16.100)$$

As informações mais importantes sobre os efeitos de grandes doses de radiação nos seres vivos foram obtidas estudando-se as vítimas de explosões de bombas atômicas. Doses de 50 a 100 rem danificam os tecidos formadores de sangue e doses maiores que 500 rem geralmente levam à morte 50% das vítimas em pouco tempo. Doses maiores que 700 rem são invariavelmente fatais.

Os efeitos de doses subletais recebidas durante um longo período de tempo são difíceis de avaliar. Uma dose entre 100 e 500 rem multiplica por dois a probabilidade do indivíduo afetado morrer de câncer. Pouco se sabe sobre efeitos de doses muito pequenas. É possível que exista um limiar abaixo do qual os danos produzidos pela radiação sejam totalmente corrigidos pelo organismo. No entanto, também é possível que não exista nenhum limiar e que os efeitos cancerígenos da radiação sejam proporcionais às doses cumulativas, mesmo que pequenas.

Os seres humanos são submetidos a várias exposições naturais, tais como, doses internas, raios cósmicos, precipitação global, raios X, radônio e outras.

A dose interna é produzida pelo decaimento de núcleos radioativos, tais como, ^{14}C , ^{40}K , urânio e seus produtos de decaimento dentro do corpo humano. A atmosfera protege os seres humanos da maior parte dos raios cósmicos. A dose que se recebe hoje é de aproximadamente 40 mrem/ano ao nível do mar e aumenta de 1 mrem/ano para cada 30 m de altitude. A precipitação global causada pelos testes de armas nucleares ocorre principalmente sob a forma de ^{90}Sr e ^{137}Cs , que tem uma meia-vida de 30 anos.

Um dos produtos da cadeia de decaimentos do ^{238}U , encontrado no solo, é o ^{222}Rn , que decai por emissão α com uma meia-vida de 3,85 dias. Este decaimento é seguido por outros decaimentos α e β que resultam na formação de ^{210}Pb , que tem uma meia-vida de 22,3 anos. Como o radônio é um gás inerte, ele se difunde nos materiais sem reagir quimicamente com eles. O radônio é considerado perigoso para a saúde porque tende a se acumular nos porões e cantos das casas e entrar nos pulmões durante a respiração. Quando o radônio decai, no interior dos pulmões, a energia depositada nos delicados tecidos dos pulmões, por partículas α emitidas, pode danificar as células e produzir o câncer de pulmão. Este é o maior risco para a saúde humana causada pela radioatividade natural.

Os raios X, usados em exames médicos, são as exposições radioativas mais comuns experimentadas pelo homem.

A dose varia de acordo com o tipo de aparelho, sensibilidade do filme, etc. No caso de uma radiografia simples do tórax, alguns aparelhos portáteis fornecem uma dose de 1000 m rems. Outros aparelhos mais sofisticados, porém, a dose utilizada na radiografia do tórax pode ser menor que 6 m rems.

Como os riscos ainda não são bem conhecidos, a exposição de seres vivos à radioatividade deve ser limitada ao mínimo indispensável. A Tab. 16.4 mostra alguns dos limites recomendados pelo National Council on Radiation Protection and Measurement (NCRP), um órgão do governo Americano.

IDENTIFICAÇÃO		DOSES MÁXIMAS PERMITIDAS
EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL	CORPO INTEIRO	LIMITE ANUAL FUTURO 5 REMS/ANO LIMITE ANUAL PASSADO 10-15 REMS/ANO DOSE ATE N-ANOS DE IDADE (N-18) x 5 REMS
	PELE MÃOS ANTEBRAÇOS OUTROS ÓRGÃO OU TECIDOS MULHERES GRÁVIDAS	15 REMS/ANO 75 REMS/ANO OU 25 REMS/TRIM. 30 REMS/ANO OU 10 REMS/TRIM. 15 REMS/ANO OU 5 REMS/TRIM. 0,5 REMS NO PERÍODO DE GESTAÇÃO
EXPOSIÇÃO NÃO OCUPACIONAL	MÉDIA DA POPULAÇÃO UM INDIVÍDUO DA POPULAÇÃO ESTUDANTES	0,17 REMS/ANO 0,5 REMS/ANO 0,1 REMS/ANO

Tab. 16.4 - Doses máximas recomendadas pelo NCRP.

Lista de Exercícios

1- Sabendo-se que a meia – vida do ^{90}Sr é $\tau_{1/2} = 29\text{anos}$, calcule a massa m necessária para que esse elemento radioativo tenha uma taxa de decaimento de $-\frac{dN}{dt} = 100\text{Ci}$.

2- A taxa de decaimento de uma fonte radioativa é 4000cps (contagens por segundo) no instante $t = 0$. Depois de 10s , a taxa de decaimento diminui para 1000cps . (a) Qual é a meia – vida $\tau_{1/2}$ da fonte? (b) Qual é a taxa de decaimento depois de 20s . Resp.: (a) $5,0\text{s}$, (b) 200cps .

3- A taxa de decaimento de uma fonte radioativa é medida a cada minuto. A tabela abaixo mostra o resultado em cps (contagens por segundo).

Taxa de decaimento (cps)	1010	825	670	550	450	370	300	245
T(min)	0	1	2	3	4	5	6	7

Fazer um gráfico da taxa de decaimento em função do tempo e desse gráfico estimar a meia – vida $\tau_{1/2}$ da fonte.

4- A meia – vida do ^{227}Th é $18,72\text{dias}$. Este nuclide decai por emissão α para ^{223}Ra , um emissor α com uma meia – vida de $11,43\text{dias}$. Uma certa amostra contém 10^6 átomos de ^{227}Th e não contém ^{223}Ra no instante $t = 0$. (a) Quantos átomos de cada tipo haverá na amostra em $t = 15\text{dias}$? (b) Qual o tempo necessário (contado a partir de $t = 0$) para que os números de átomos dos dois tipos sejam iguais? Resp.: (a) $2,68 \times 10^5$, (b) $43,0\text{dias}$.

5- Os elétrons emitidos nos decaimentos β têm energias da ordem de 1MeV , ou menores. Usar este fato e o princípio da incerteza para mostrar que não podem existir elétrons no interior do núcleo.

6- Um feixe de partículas α incide sobre um alvo de ^9Be , e uma ressonância é observada para uma energia do feixe de $1,732\text{MeV}$. (a) Calcule a energia ΔE de excitação do estado correspondente do núcleo composto. O mesmo estado de ressonância ocorre na colisão de nêutrons com alvo de ^{12}C . (b) Calcule a energia do feixe de nêutrons nessa condição de ressonância. Resp.: (a) $11,85\text{MeV}$, (b) $7,48\text{MeV}$.

7- Sabendo-se que as massas atômicas dos elementos ^{12}C , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^4He , ^1H e ^2H são $12,000000$, $15,000108$, $15,994915$, $16,999132$, $4,002603$, $1,007825$ e $2,014102$ respectivamente, determine o valor Q para as seguintes reações nucleares: (a) $^{12}\text{C}(\alpha, p)^{15}\text{N}$, (b) $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$. Resp. (a) $-4,03\text{MeV}$, (b) $-1,92\text{MeV}$.

8- Sabe-se que a energia gerada na fissão de um único núcleo de ^{235}U é 200MeV . Calcule a energia gerada com 1g dessa amostra (em unidade de megawatt-horas). Resp.: $22,8\text{MW} \times h$. Essa energia é consumida por uma residência típica durante 15 meses.

9- Supondo uma energia média de 200MeV por fissão, calcular o número de fissões por segundo necessário para que um reator gere uma potência de 500MW .

10- Certo reator nuclear gera uma potência 1000MW de eletricidade com uma eficiência global de conversão de energia de fissão em energia elétrica de 30% . (a) Que massa de núcleos de ^{235}U deve ser fissionada para que o reator funcione durante um ano? (b) Se a mesma energia fosse produzida pela queima de carvão, qual seria a resposta à pergunta?

11- Se o tempo médio para que um nêutron emitido em uma fissão provoque uma nova fissão é $1ms$ e o fator de reprodução do reator é $k = 1,001$, quanto tempo é necessário para que a velocidade de reação dobre de valor? (Sugestão: Note que, como a velocidade da reação é multiplicada por k a cada nova fissão, a velocidade após N novas fissões é dada, por $R(N) = R(0)k^N$. Calcule o valor de N a partir desta equação e encontre o tempo correspondente).

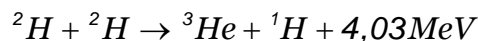
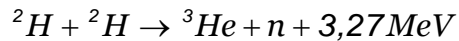
12- Supondo uma energia média de $17,6MeV$ por fusão, calcule a velocidade com a qual os núcleos de 2H devem ser fornecidos a um reator de fusão de $500MW$.

13- Um pedaço de osso encontrado em um sítio arqueológico contém $150g$ de carbono. Sabendo-se que a taxa de decaimento do ^{14}C é $8,1Bq$, qual é a idade do osso?

14- A razão $^{87}Rb/^{87}Sr$ para certa rocha é $36,5$. Qual é a idade da rocha? Resp.: $1,90 \times 10^9$ anos.

15- O ^{14}C presente em uma lança de madeira encontrada nas montanhas do sudeste da Espanha tem uma atividade de $2,05$ desintegrações por minuto e por grama. Sabendo-se que a atividade do ^{14}C na madeira viva é $15,6$ desintegrações por minuto e por grama, qual é a idade da lança? Resp.: 16800 anos.

16- Em 1989, dois cientistas anunciaram que haviam observado a fusão nuclear em uma célula eletroquímica à temperatura ambiente. A fusão de núcleos de dêuterons 2H , também conhecidos como deutério, no eletrodo de paládio do aparelho supostamente gerou uma potência de $4W$. (a) Se as duas reações mais prováveis, são



E se ambas ocorrem com a mesma frequência, quanto nêutrons por segundo são emitidos para gerar $4W$ de potência? (b) Se 10% destes nêutrons são absorvidos pelo corpo de um técnico de $80Kg$ que trabalha nas proximidades do aparelho, e se cada nêutron absorvido possui uma energia média de $0,5MeV$ com um RBE de 4 , a que dose de radiação, em rems por hora, corresponde esta exposição? (c) Quanto tempo o técnico levaria para receber uma dose total de $500rems$? Esta é a dose letal para 50% das vítimas de radiação nuclear. Resp.: (a) $3,42 \times 10^{12}$ nêutrons, (b) $493rem/h$, (c) $1,02h$.