

NOTAS DE AULAS DE ESTRUTURA DA MATÉRIA

Prof. Carlos R. A. Lima

CAPÍTULO 10

ÁTOMOS COMPLEXOS

Primeira Edição – junho de 2005

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

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

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.

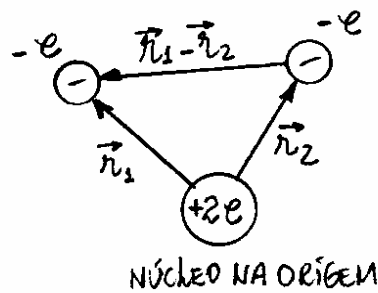


Fig. 10.1 - Interações Coulombianas num átomo de Hélio.

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 Ze . 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, dadas 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

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

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 $R_{n\ell}(r)$ satisfaz uma equação diferencial como no caso do 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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} (r R_{n\ell}) + V_{\text{ef}}(r) R_{n\ell} = E_{n\ell} (r R_{n\ell}) \quad (10.13)$$

onde

$$V_{\text{ef}}(r) = V_c(r) + \frac{\hbar^2}{2m r^2} \ell(\ell+1)$$

e $E_{n\ell}$ 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 $E_{n\ell}$ 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 autosoluções $R_{nl}(r)$ 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 essa 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.

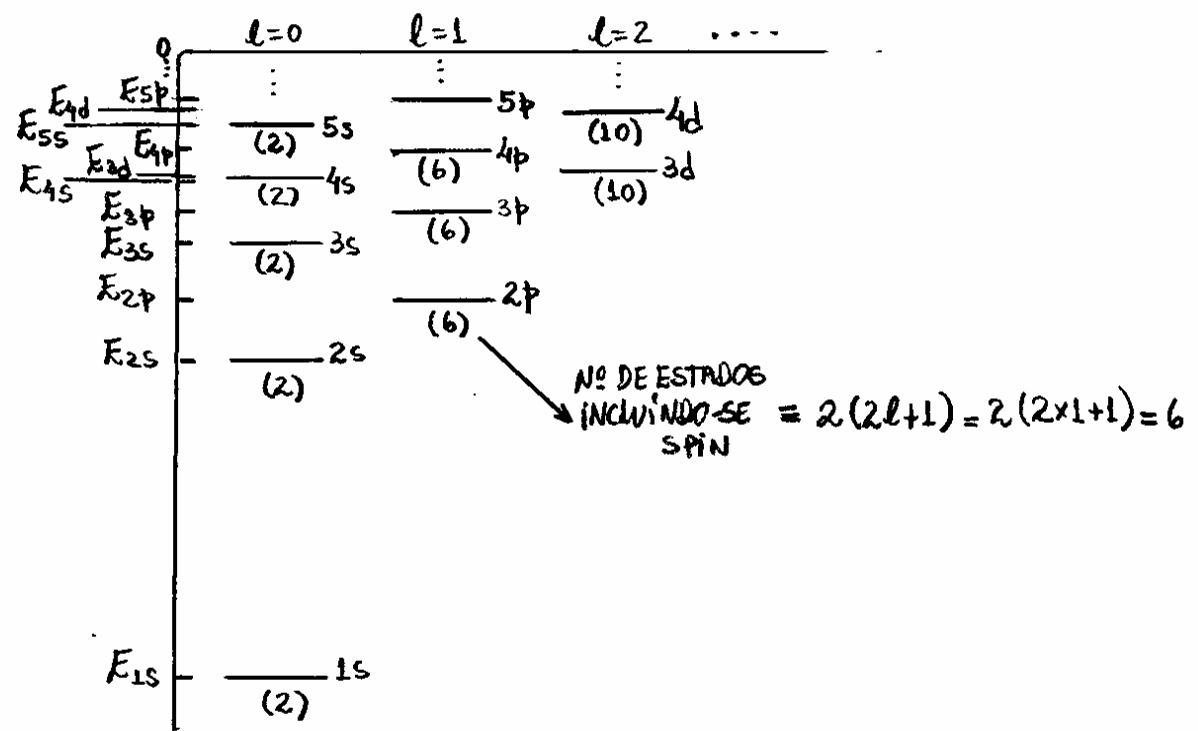


Fig. 10.2. Distribuição de níveis e subníveis de energias para elétrons para o estado fundamental de átomos complexos.

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.

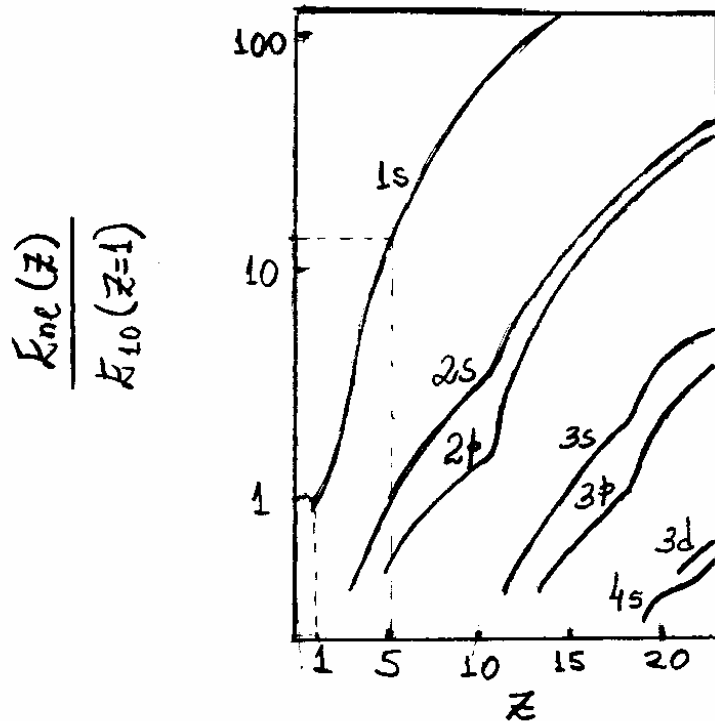


Fig. 10.3. Comportamento da energia E_{ne} em função de Z para um elétron de acordo com o método do potencial auto-consistente.

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.

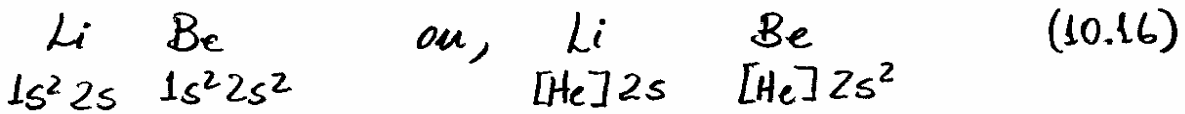
O único elétron do átomo de hidrogênio H e o último elétron do átomo de He devem ocupar o estado de mais baixa energia $1s$. Descrevem-se as configurações eletrônicas desses átomos, como



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 representadas 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.

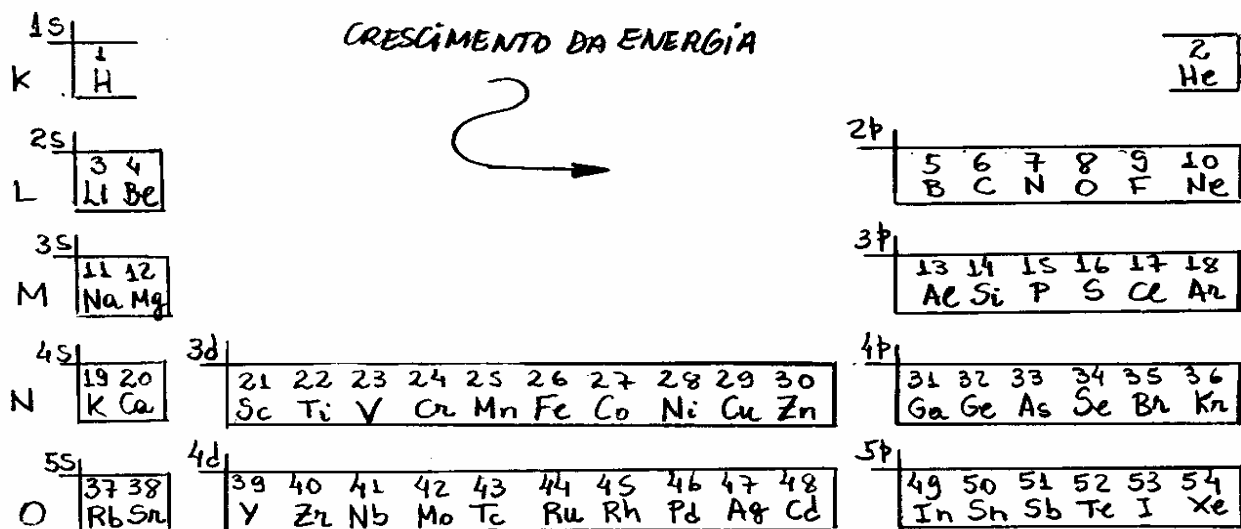


Fig. 10.4 - Ordenação de camadas e subcamadas do átomos na tabela periódica.

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 elétron no infinito.

Na prática, a energia de ionização está associada a absorção de um fóton pelo átomo cuja energia é suficiente para liberar o elétron 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.

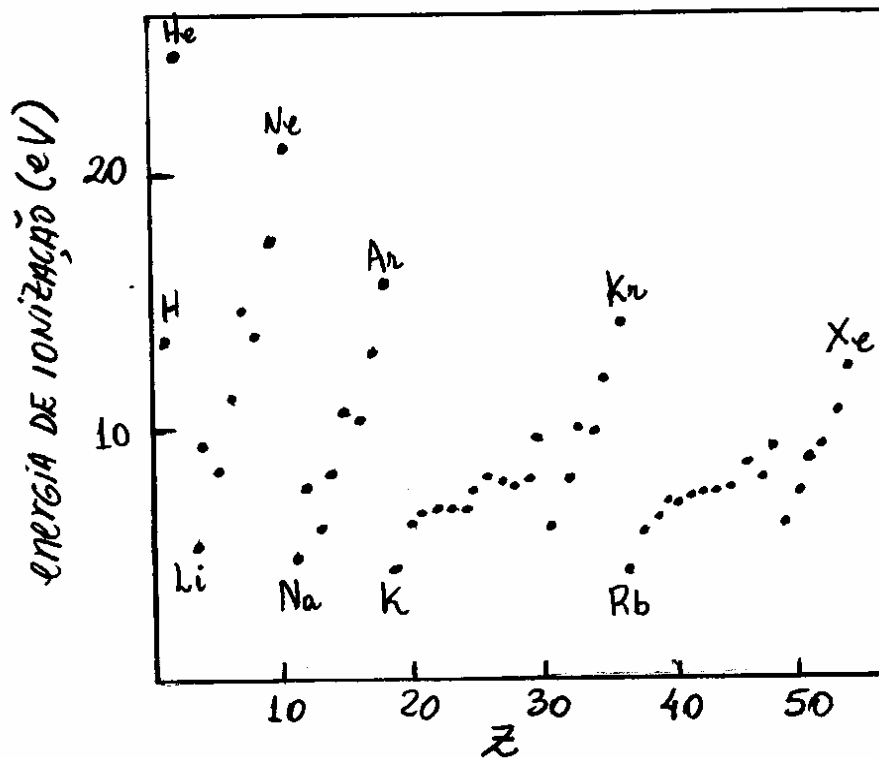


Fig. 10.5 - Comportamento da energia de ionização em função de Z para átomos com $Z < 54$.

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

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

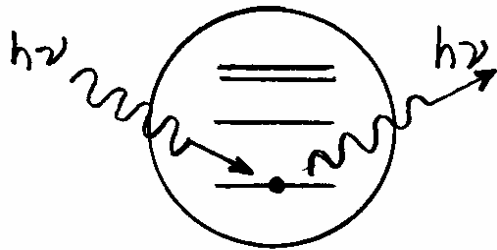
A Fig. 10.6 (a) mostra o espalhamento elástico onde o fóton incidente é espalhado sem perda de energia com o átomo mantido no estado fundamental. O processo é denominado de espalhamento Rayleigh nas casos em que o comprimento de onda da radiação incidente é muito maior que o tamanho do átomo e, nesse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

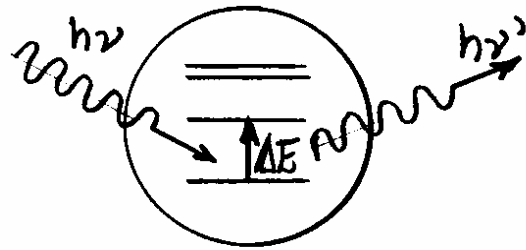
$$h\nu' = h\nu - \Delta E \quad (10.18)$$

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.

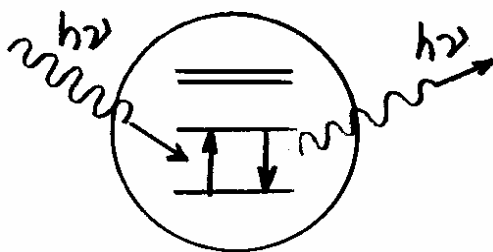
A Fig. 10.6 mostra os diferentes processos atômicos induzidos para uma radiação incidente de frequência ν .



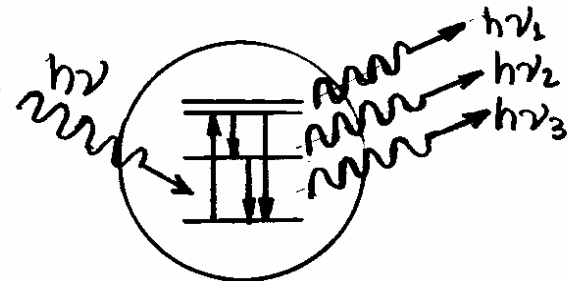
(a) Espalhamento elástico ou Rayleigh.



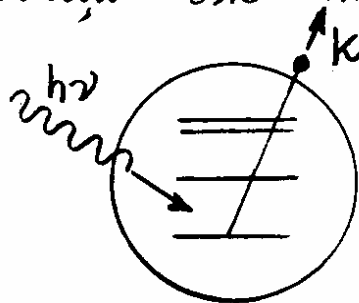
(b) Espalhamento Inelástico ou Raman.



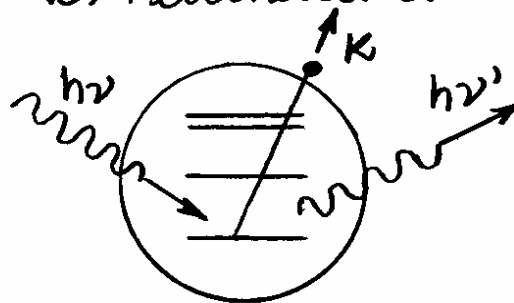
(c) Absorção Ressonante



(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.

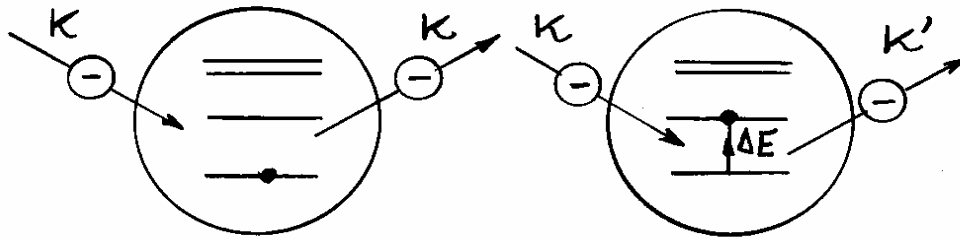
a partir do estado fundamental. Nesse caso, o elétron espalha com uma energia cinética $K' < K$, dada por

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

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} .

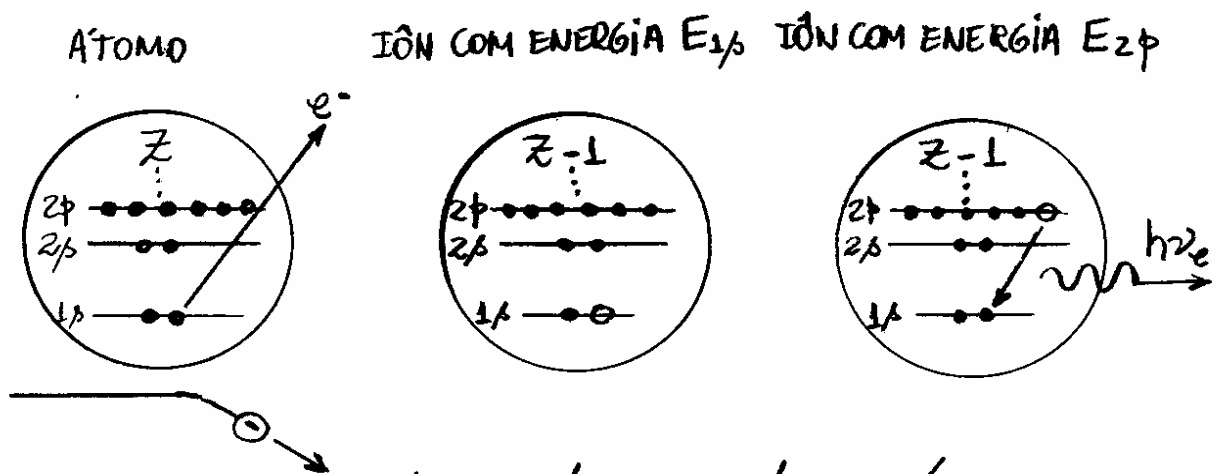


Fig. 10.8 - Processo de excitação e de excitação com emissão de raios X.

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

$$h\nu_e = E_{1p} - E_{2p} \quad (10.20)$$

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.

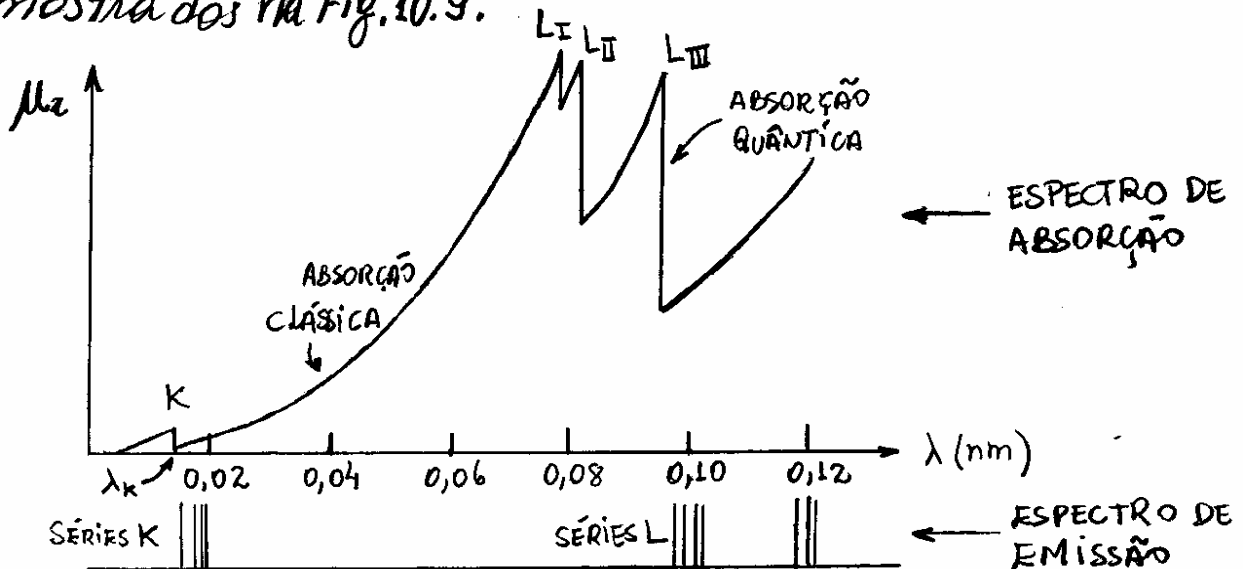


Fig.10.9 - Típicos espectros de emissão e absorção de Raios X, para o Tungstênio.

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.

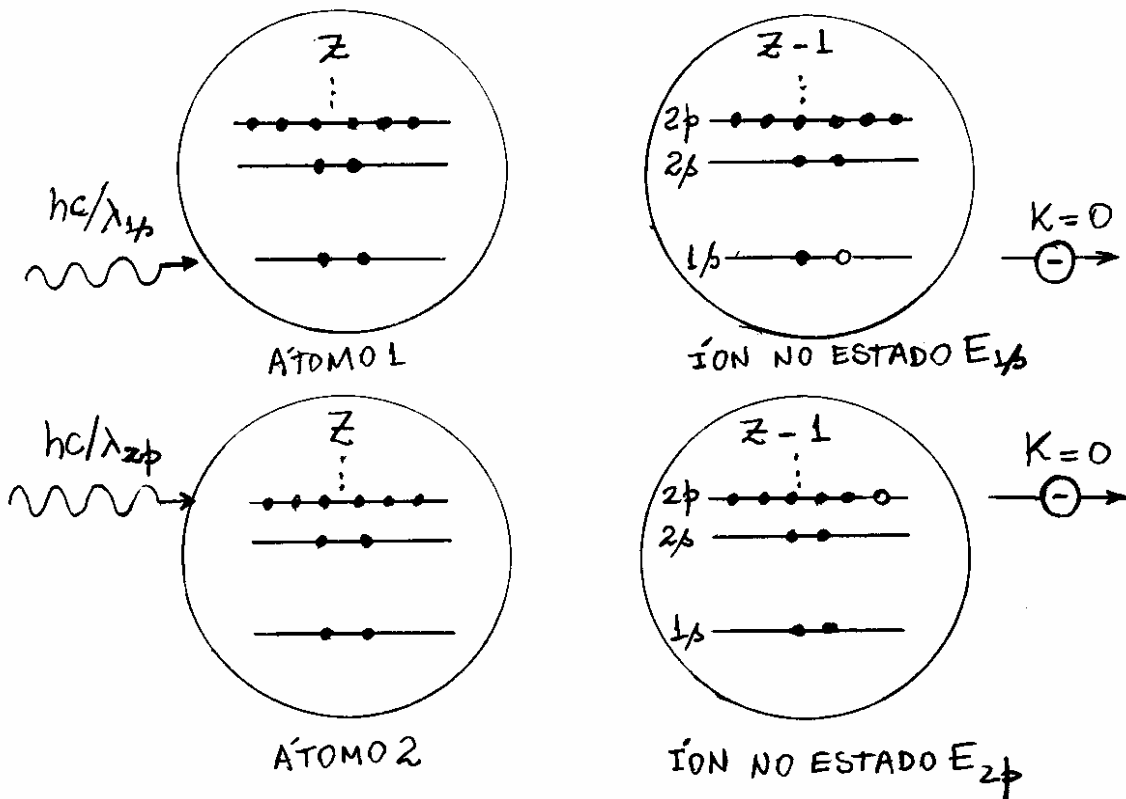


Fig. 10.10 - Processo de absorção de raios X.

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 $n\ell$ 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 $(n\ell jm_j)$. Cada sub-camada $n\ell j$ 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 $l \neq 0$.

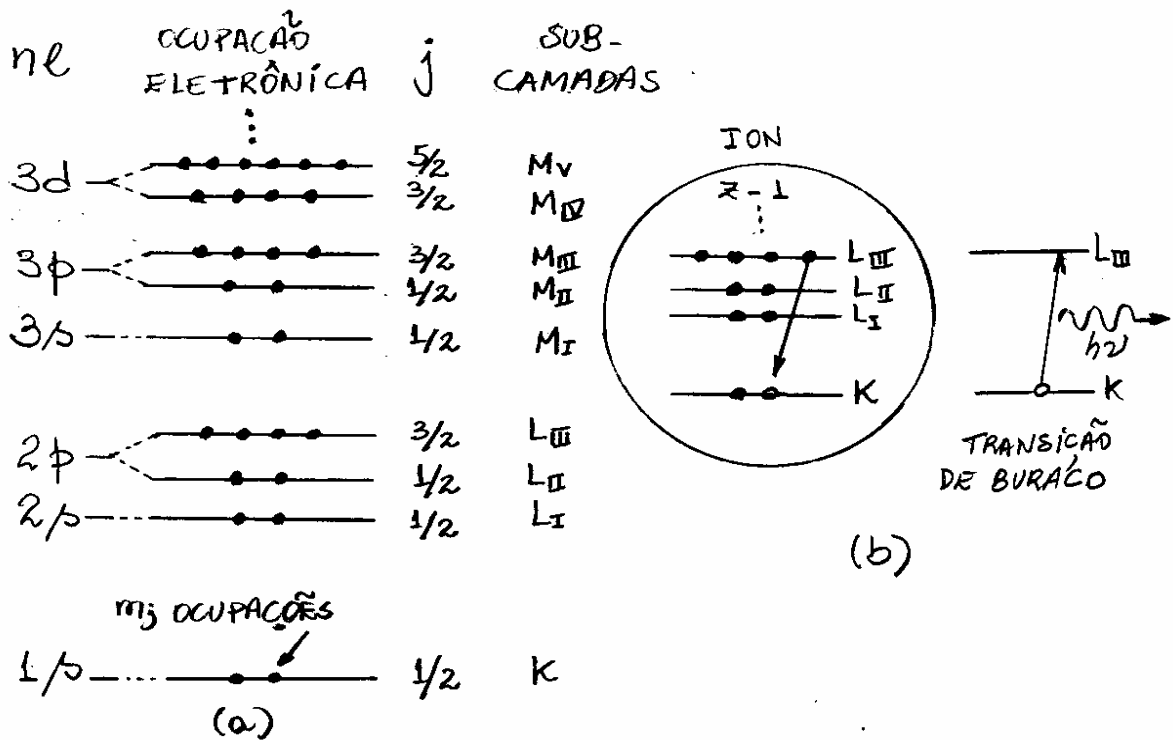


Fig. 10.11 - (a) Subcamadas eletrônicas com a inclusão do acoplamento spin-órbita, e (b) emissão de raio X associada a transição $K \rightarrow L_{III}$.

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.

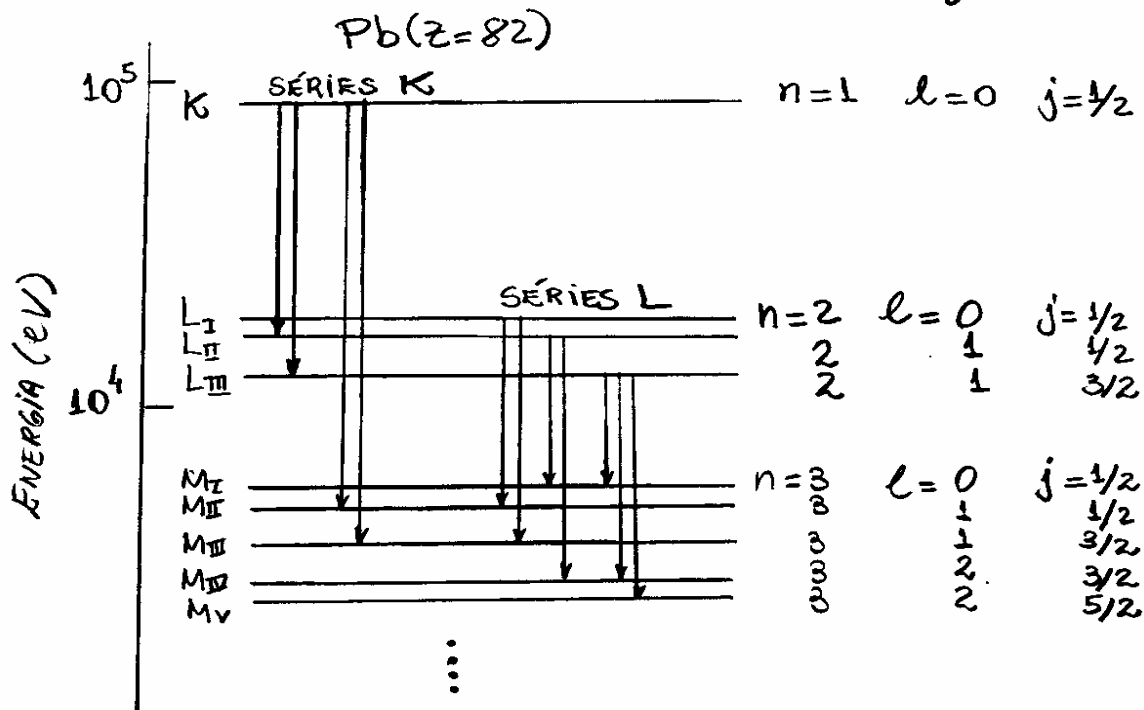


Fig. 10.12- Transições permitidas de buracos no chumbo para produção de raios-X.

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 singlete 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.

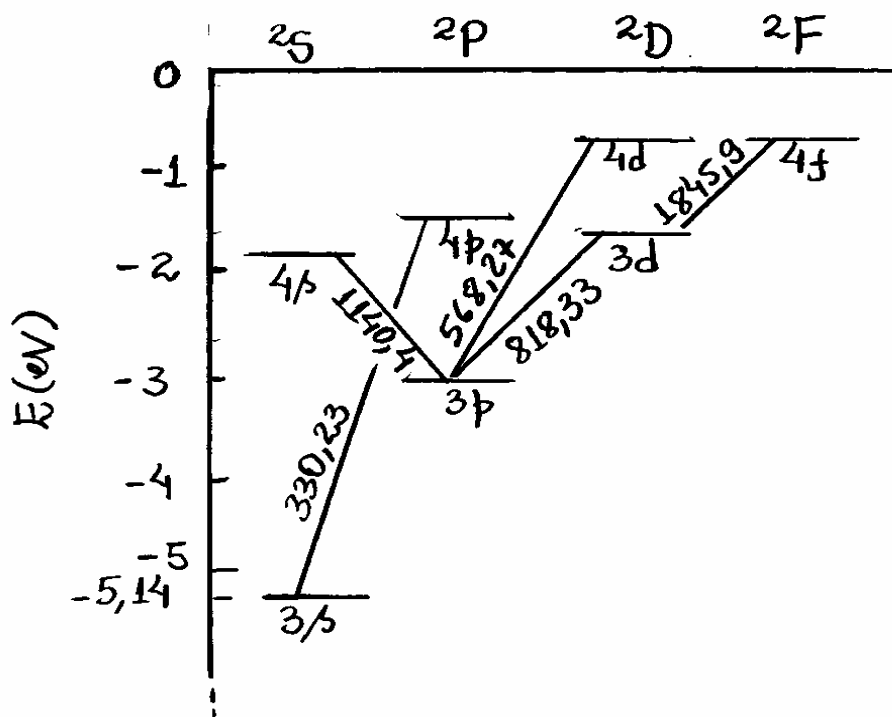


Fig. 10.13 - Diagrama de níveis de energia e transições para o átomo de Sódio ($Z=11$).

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^4 , 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.

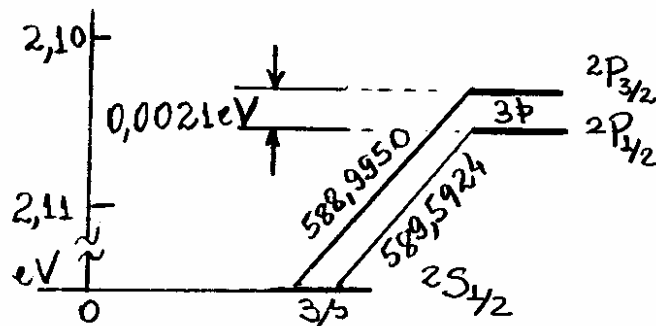


Fig. 10.14 - Desdobramento spin-órbita do nível $3d$ do sódio.

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.

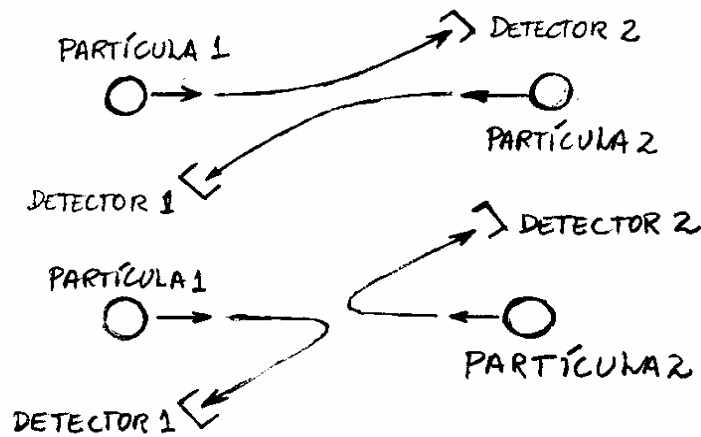


Fig. 10.15 - Distinguíbilidade de trajetória de duas partículas clássicas idênticas.

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 conhecido 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,

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

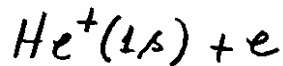
Como se queria demonstrar.

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

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

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

para estados de singlete ($s=0$) onde, $j = |l-s| \dots |l+s| = 0$, e 2^1S_0 .

para estados de triplete ($s=1$) onde, $j = |l-s| \dots |l+s| = 1$, e 2^3S_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 tripleto ($^3S, ^3P, ^3D, \dots$).

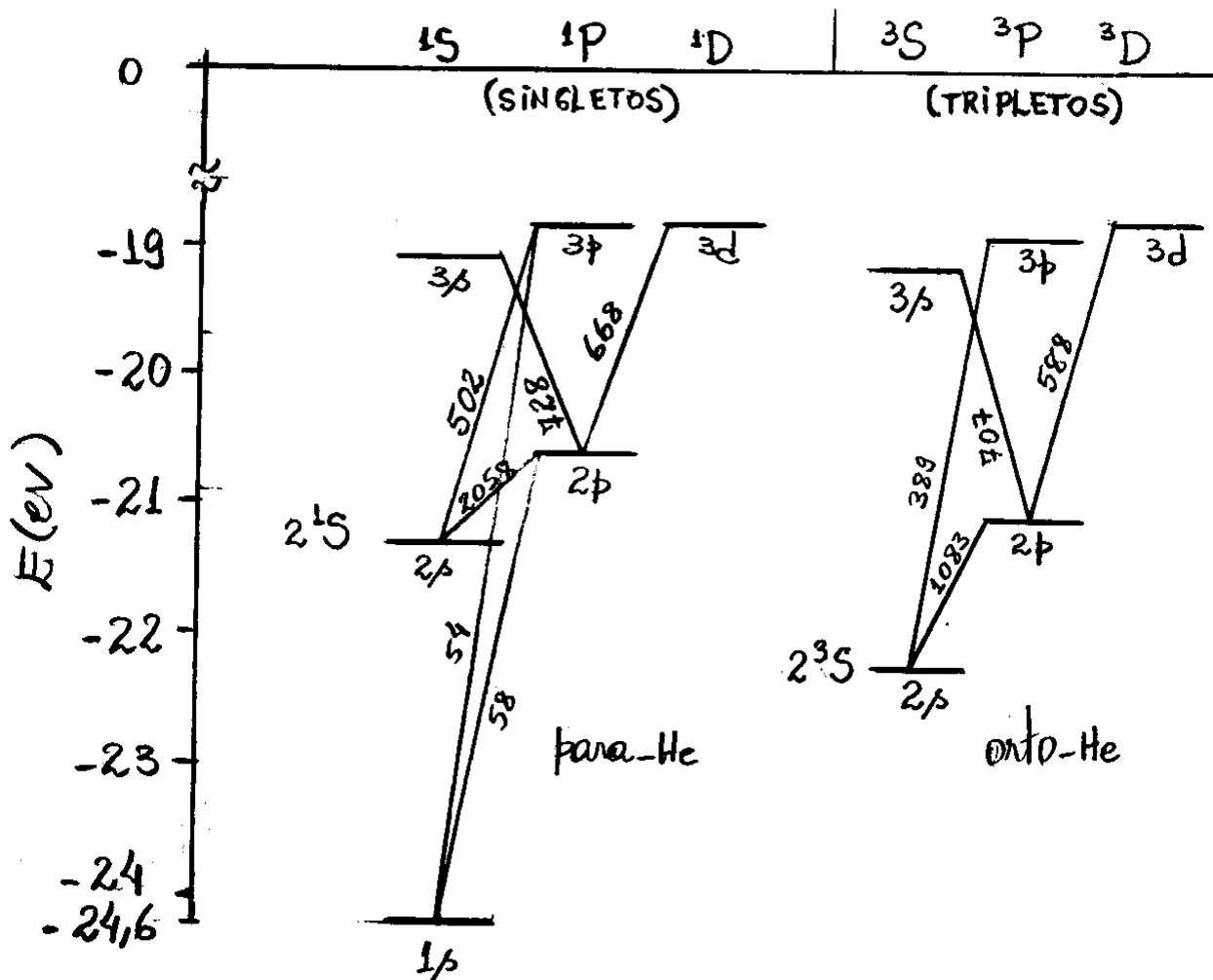


Fig. 10.16 - Níveis de energia e transições para o átomo de Hélio. Os valores das energias de cada transição são dados em eV.

Sabe-se agora que os níveis de singlete e triplete do átomo de Hélio são agrupados em duas diferentes variedades denominadas de para-hélio e orto-hélio. 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. Consequentemente, 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.

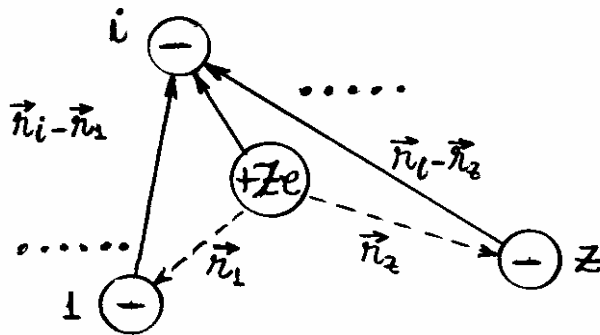


Fig. 10.17 - Representação das coordenadas de todas as partículas sobre o i -ésimo elétron do átomo.

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

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

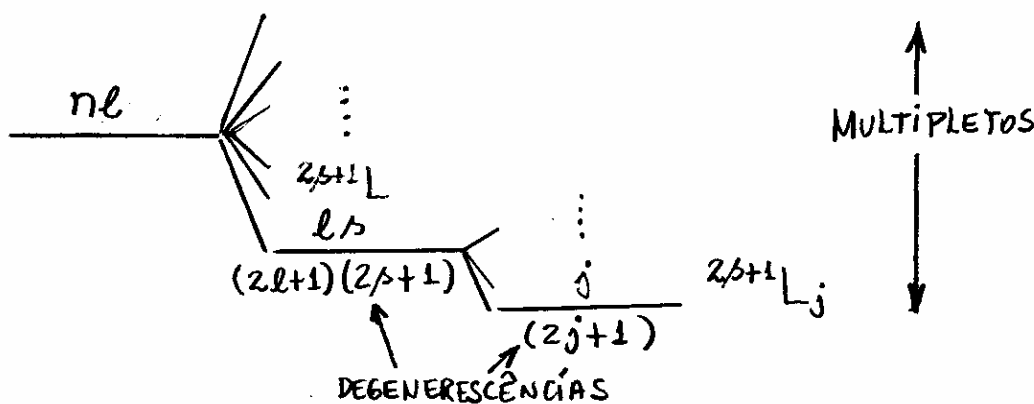
que é denominado aqui de termos.

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 elétrons 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. Conseqüentemente, 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.

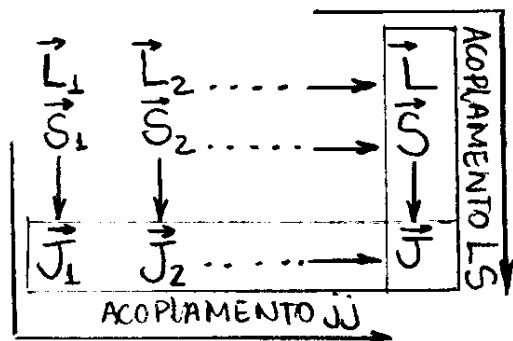


Fig. 10.19 - Comparação entre esquemas de acoplamentos LS e jj.

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:

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2$$

2,

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s - 1, l + s \quad (10.75)$$

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 .