Universidade de São Paulo
Instituto de Física

# Física Moderna II

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

1o. Semestre de 2011

# Princípio de exclusão, de Pauli

1925, Pauli, estudando os níveis de energia e o comportamento de átomos multieletrônicos, enunciou o princípio de exclusão,

**<u>condição fraca</u>**:

**Em um átomo multieletrônico nunca pode haver mais de 1 $e^-$ ocupando o mesmo estado quântico.**

Essa é uma propriedade dos $e^-$ e não dos átomos. Vale para qualquer sistema que contenha $e^-$. Vamos ver o que acontece com a autofunção anti-simétrica de 2 partículas idênticas se elas estiverem no mesmo estado:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)\right] = 0 \;!!$$

**<u>Condição forte</u>**: **um sistema constituído de vários $e^-$ deve ser descrito por uma autofunção total anti-simétrica.**

# Forças de troca

$\psi_T = \psi_{espac.}\psi_{spin}$ isto é $\psi_T$ deve ser anti-simétrica, e cada uma das autofunções deve ter simetria bem definida em relação à troca de partículas. Ou seja

$\psi_{espac}$ simétrica e

$\psi_{spin}$ anti-simétrica, ou vice-versa.

$$\psi^{S}_{espac.}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right]$$

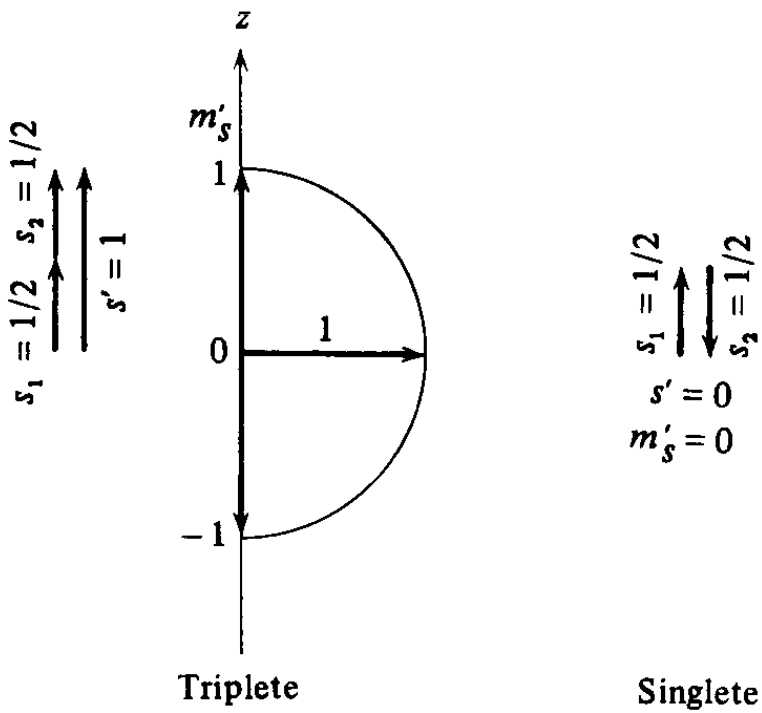
$$\psi^{A}_{espac.}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right]$$

$\psi_a$ e $\psi_b$ são normalizadas e $a$ e $b$ representam os conjuntos de 3 números quânticos espaciais.

As autofunções de spin são:

(Singleto) $$\psi^{A}_{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)\right]$$

(Tripleto) $$\psi^{S}_{spin} = \begin{cases} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)\right] \\ (\downarrow\downarrow) \end{cases}$$



Voltando aos nossos 2 $e^-$ na caixa: se $\psi_{\text{spin}}$ é simétrica (tripleto) $\Rightarrow$ $\psi_{\text{espac.}}$ tem que ser anti-simétrica, para que $\psi_{\text{T}}$ seja anti-simétrica. Consideremos uma situação na qual as variáveis espaciais dos $e^-$ tenham aproximadamente os mesmos valores. Nessas condições, $\psi_a(1) \approx \psi_a(2)$ e também $\psi_b(1) \approx \psi_b(2) \Rightarrow$ que o produto: $\psi_a(1)\,\psi_b(2) \approx \psi_b(1)\,\psi_a(2)$. Dessa forma, a autofunção espacial A fica:

$$\psi^{\text{A}}_{\text{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(2)\psi_b(1) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right] = 0$$

Portanto a densidade de probabilidade é ~0 (muito pequena) quando os $e^-$ do tripleto tiverem coordenadas semelhantes, isto é, estiverem próximos. Ou seja, temos baixa probabilidade de encontrá-los juntos $\Rightarrow$ **"repulsão!" (não coulombiano)**

Autofunção espacial simétrica (S) $\psi_{\text{spin}}$ é anti-simétrica (singleto) tem propriedades inversas: se os $e^-$ tiverem coordenadas semelhantes, então:

$$\psi^{\text{S}}_{\text{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx \sqrt{2}\,\psi_b(1)\psi_a(2)$$

$$\psi^{S}_{\text{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx \sqrt{2}\,\psi_b(1)\psi_a(2)$$

Portanto, a densidade de probabilidade, quando os $e^-$ estiverem próximos, será:

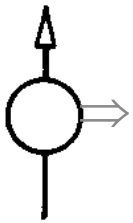
Probabilidade alta de encontrá-los próximos

$$\left|\psi^{S}_{\text{espac.}}\right|^2 = 2\,\psi^*_b(1)\psi^*_a(2)\psi_b(1)\psi_a(2)$$

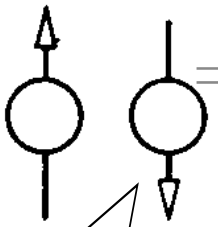
que é aproximadamente o dobro do valor médio da densidade de probabilidade para $\psi^{S}_{\text{espac.}}$ , sobre todo o espaço, que é normalizada a 1:

$$\left\langle \left|\psi^{S}_{\text{espac.}}\right|^2 \right\rangle_{\text{todo espaço}} =$$

Triplete



”repulsão!”



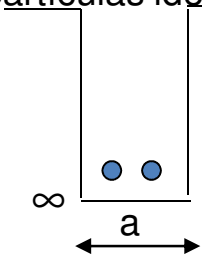
”atração!”

Singlete

***Elétrons relativamente afastados no estado tripleto***

***Elétrons relativamente próximos no estado singleto***

Duas partículas idênticas sem interação




Autofunção espacial anti-simétrica $\psi^{A}_{espac.}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right]$

Autofunção espacial simétrica $\psi^{S}_{espac.}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right]$

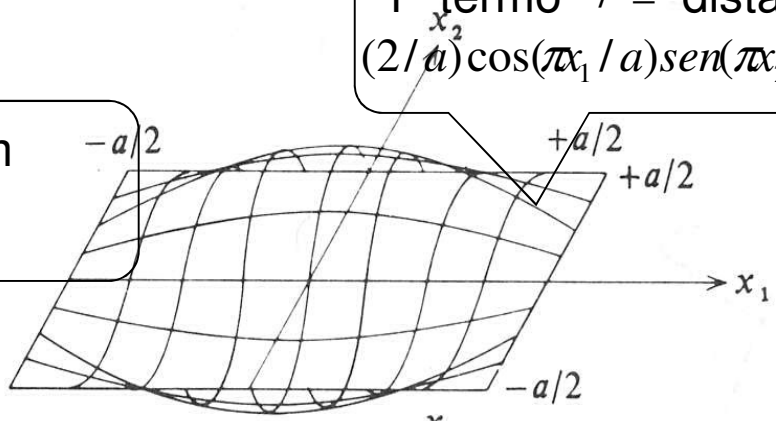
$$1\,\boldsymbol{partícula} = \psi_a(1) = \psi_0 = \sqrt{\frac{2}{a}}\cos(\pi x/a)$$

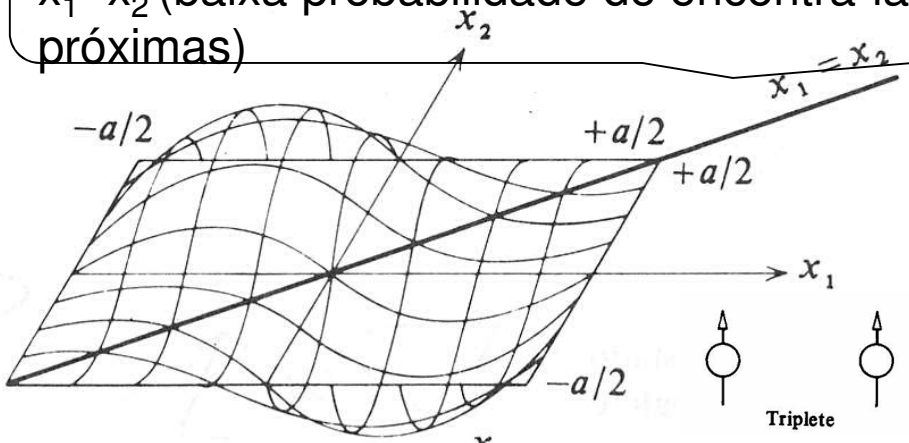
$$\boldsymbol{outra \cdot partícula} = \psi_b(2) = \psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}\,sen(\pi x/a)$$

1º termo $\psi$ – distância

$(2/a)\cos(\pi x_1/a)sen(\pi x_2/a)$

Auto-função espacial anti-simétrica nula em $x_1=x_2$ (baixa probabilidade de encontrá-las próximas)



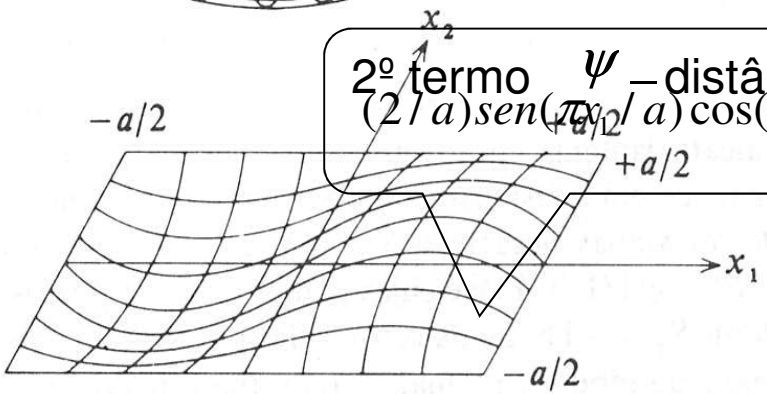



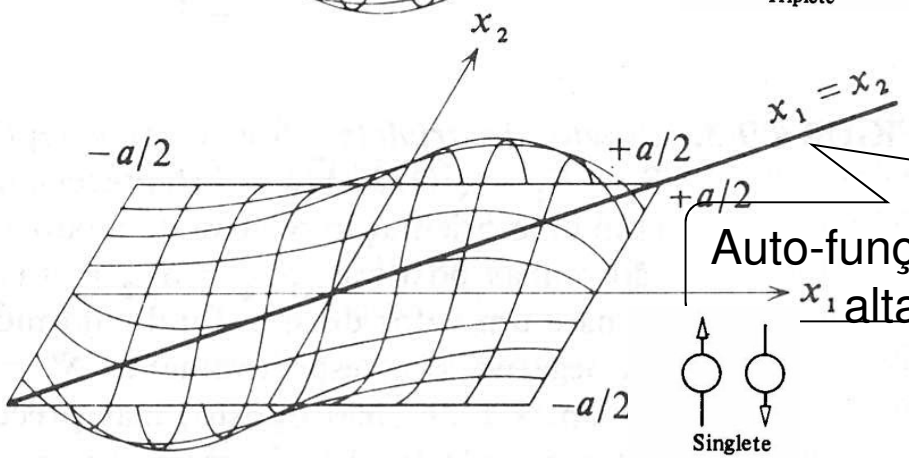




2º termo $\psi$ – distância

$(2/a)sen(\pi x_1/a)\cos(\pi x_2/a)$

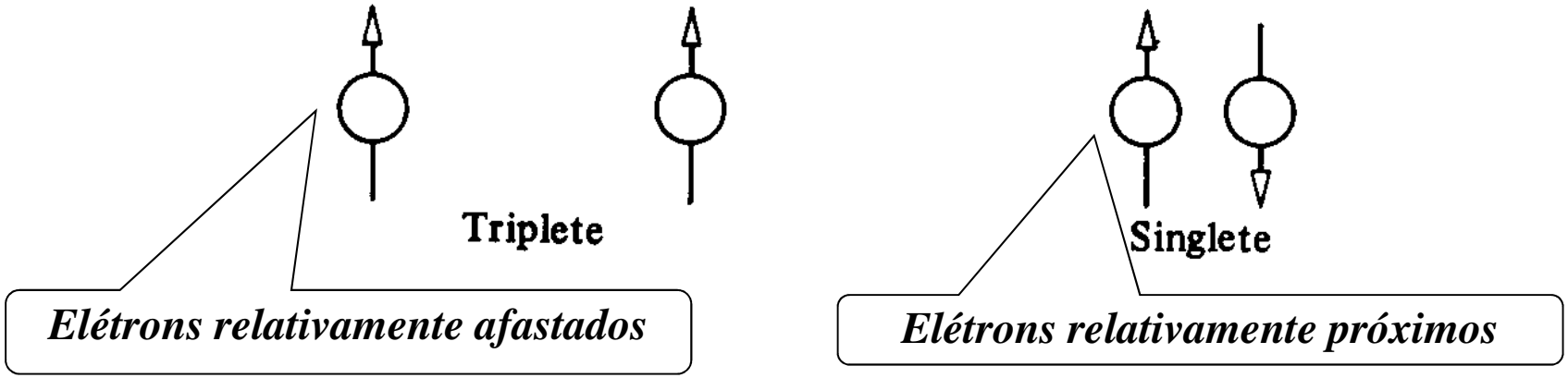






Auto-função espacial simétrica, máximo em x1=x2 alta probabilidade de encontrá-las próximas




**A descrição precisa do sistema exige a utilização de uma autofunção total anti-simétrica pela troca de partículas, o que conduz a um acoplamento entre suas variáveis de espaciais e de spin**

As partículas se comportam como se seu movimento fosse influenciado por uma força cujo sinal depende da orientação relativa de seus spins.

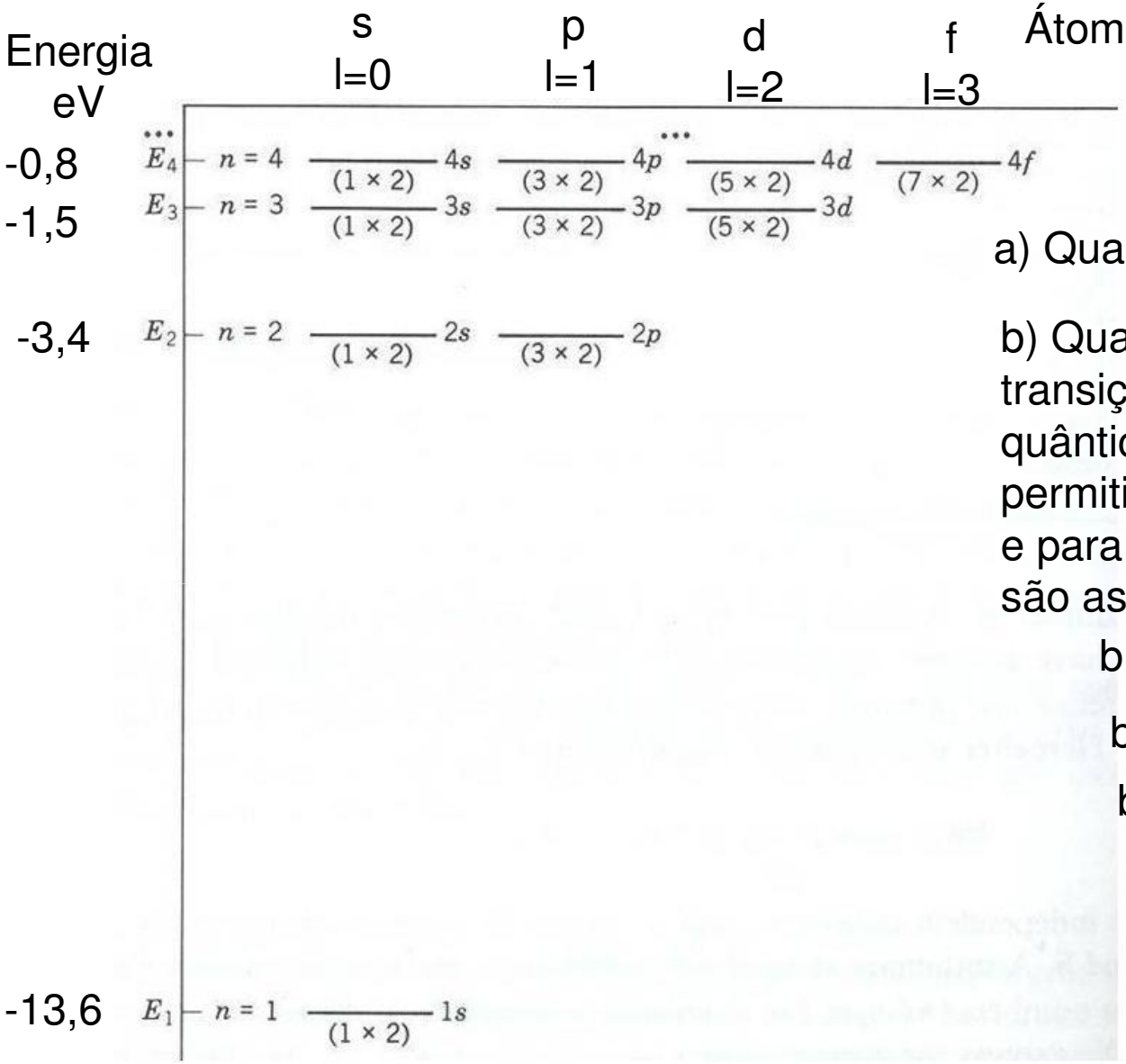
# Forças de troca

Fenômeno puramente quântico sem análogo clássico.

- As forças de troca não surgem entre dois elétrons que estejam afastados um do outro (exemplo: elétrons em dois átomos de H)
- Forças de troca aparecem de fato entre dois elétrons no mesmo átomo, ou dois nêutrons ou dois prótons no mesmo núcleo.

# EXERCÍCIO

Átomo de H sem campo externo




a) Quais as transições possíveis?

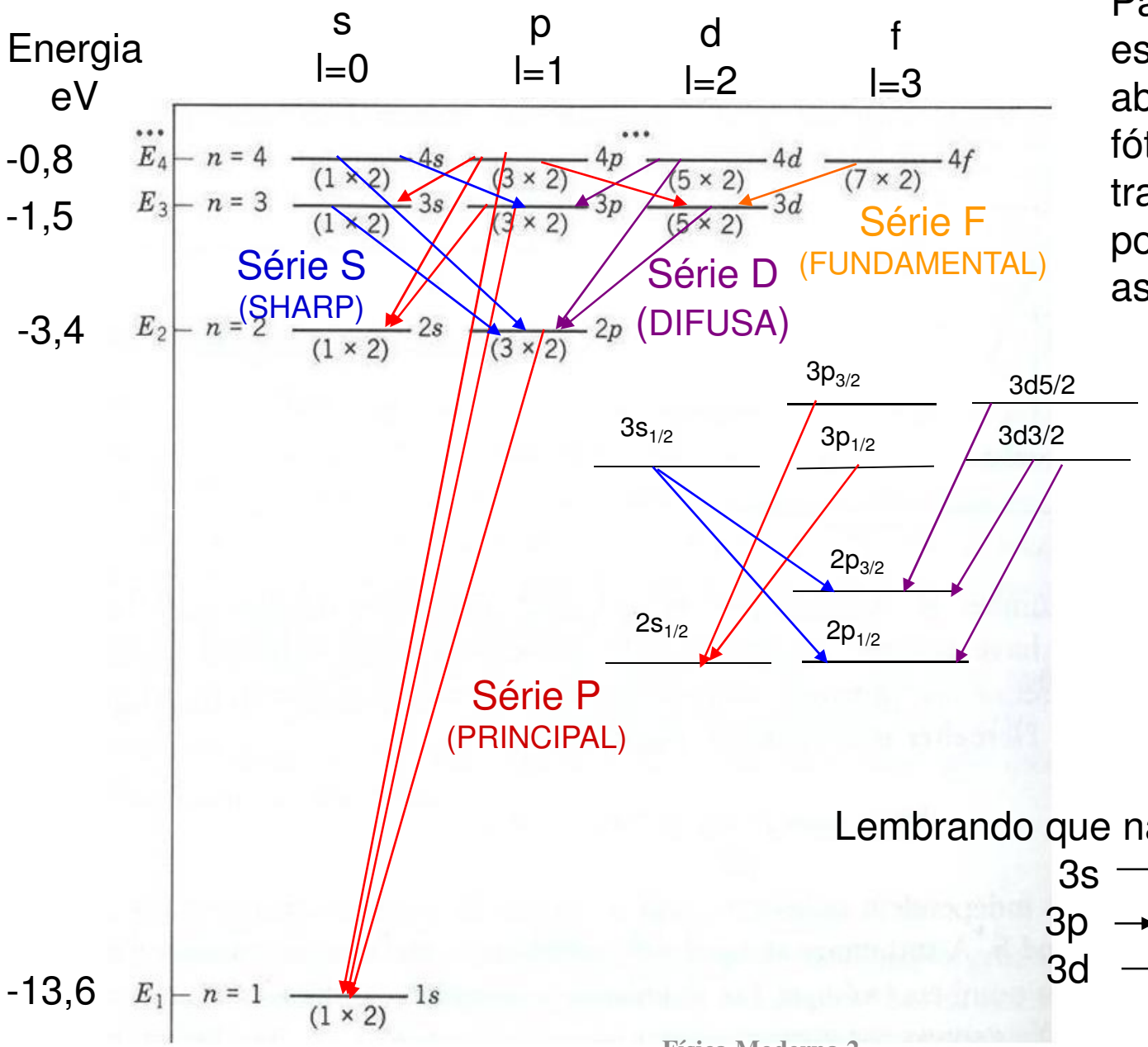
b) Quais das seguintes transições dos números quânticos (n,l,$m_l$ e $m_s$) são permitidos para o átomo de H, e para estas transições quais são as energias envolvidas

b1) (2,0,0,1/2) ⟶ (3,1,1,1/2)

b2) (2,0,0,1/2) ⟶ (3,0,0,1/2)

b3) (4,2,-1,-1/2) ⟶ (2,1,0,1/2)

# a) Quais as transições possíveis?




Para a mudança de estado, o elétron deve absorver ou emitir fótons, mas as transições só são possíveis respeitando as regras de seleção:

$$\Delta n = qualquer$$

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

Lembrando que não podemos ter:

3s $\longrightarrow$ 1s

3p $\longrightarrow$ 2p ou

3d $\longrightarrow$ 2s

b) Quais das seguintes transições dos números quânticos (n,l,$m_l$ e $m_s$) são permitidos para o átomo de H, e para estas transições quais são as energias envolvidas

Caso 1

(n,l,ml,ms) (n,l,ml,ms)

b1) (2,0,0,1/2) ⟶ (3,1,1,1/2)

$$\Delta\ell = \pm 1$$

$$\Delta m_\ell = 1$$

$$\Delta \boldsymbol{m}_j = 0 \quad \text{ou} \quad \pm 1$$

$n_{inicial}$=2 para o $n_{final}$=3

permitida

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -13{,}6eV\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2}\right) = 1.89eV$$

Absorveu um fóton de 1,89eV

Caso 2

b2) (2,0,0,1/2) ⟶ (3,0,0,1/2)

$$\Delta\ell = 0 \qquad \Delta m_\ell = 0 \qquad \Delta m_j = 0$$

$n_{inicial}$=2 para o $n_{final}$=3

Não é permitida

Caso 3

$n_{inicial}=4$ para o $n_{final}=2$

(n,l,ml,ms)

b3) (4,2,-1,-1/2) ⟶ (2,1,0,-1/2)

$$\Delta\ell = \pm 1$$

j=l+s=2+1/2=5/2 j=l+s=1+1/2=3/2

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

$m_j=m_l+m_s$=-1-1/2=-3/2 $mj=m_l+m_s$=0+-1/2=-1/2

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

$$\Delta m_j = -\frac{3}{2} - (-\frac{1}{2}) = -1$$

permitida

$$\Delta E = final - inicial = E_2 - E_4 = -13{,}6eV\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = -2.55eV$$

Emitiu um fóton de 2.55eV

# Caso do átomo de He (Z=2)

Caso simples

- Não há interação coulombiana entre os dois elétrons
- Energia total do átomo como a soma das energias de cada elétron
- Cada $e^-$ pertence a um átomo monoeletrônico de Z=2

Resolvendo a equação de Schröedinger para um átomo monoeletrônico temos como soluções de estado ligado :

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} E_0 = -\frac{Z^2}{n^2} 13{,}6eV$$

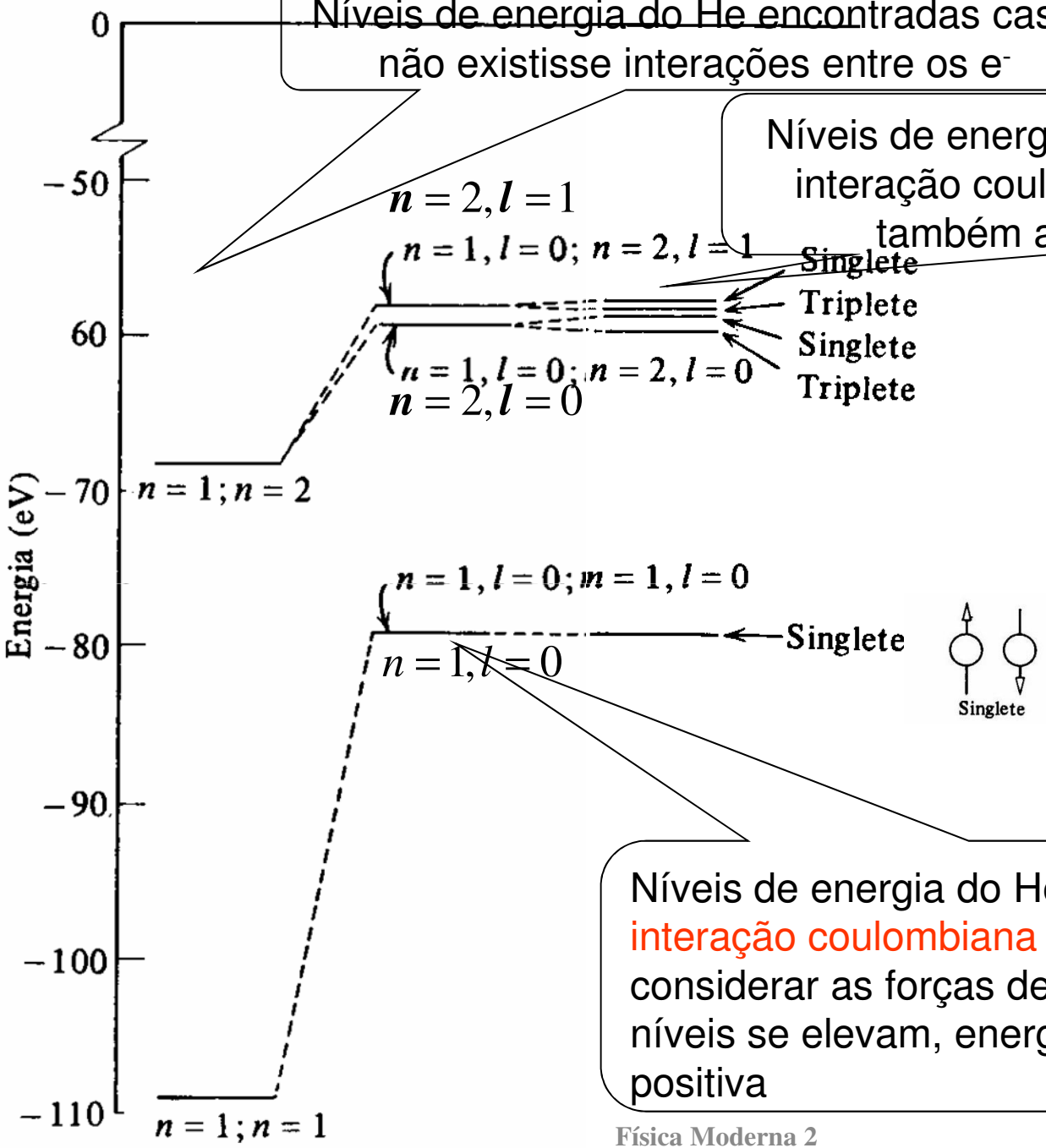
Z=2 $$E_n = -\frac{4x13{,}6eV}{n_1^{\ 2}} - \frac{4x13{,}6eV}{n_2^{\ 2}}$$

$n_1=n_2=1$ estado fundamental $$E_0 = -(4+4)13{,}6eV = -109eV$$

$n_1=1$ fundamental e $n_2=2$ 1º estado excitado $$E_1 = -(4+1)13{,}6eV = -68eV$$

Níveis de energia do He encontradas caso não existisse interações entre os e$^-$

Níveis de energia do He, considerando interação coulombiana entre os e$^-$ e também as forças de troca




$$j = l + s \ldots\ldots\ldots |l - s|$$

$$m_j = -j, -j+1, \ldots\ldots\ldots + j$$

$$\Delta s = 0$$




Níveis estão de acordo com as observações experimentais

Níveis de energia do He, considerando interação coulombiana entre os e$^-$ mas sem considerar as forças de troca, neste caso os níveis se elevam, energia de interação positiva

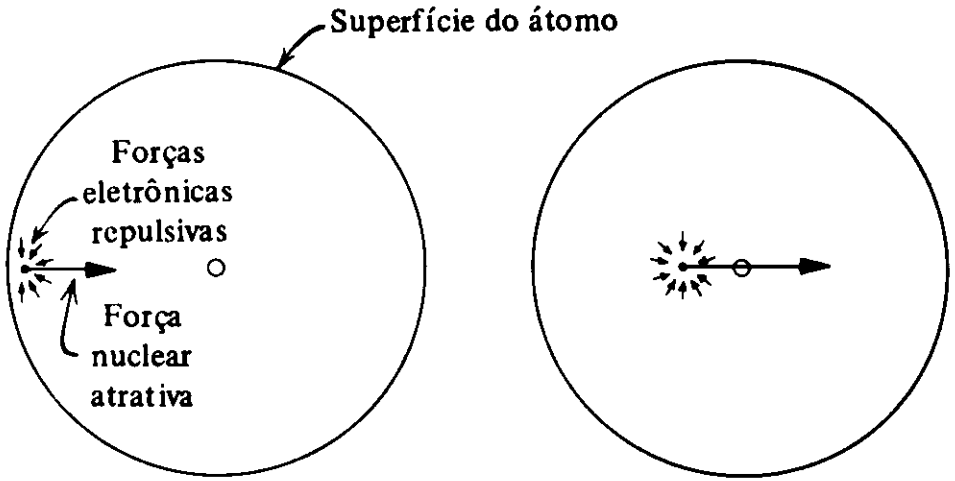
Forças de troca só aparecem entre partículas cujas funções de onda se superponham. Partículas distantes não sofrem esses efeitos.

# A teoria de Hartree

Átomos multi-eletrônicos são complicados ⇒ tratamento: aproximações sucessivas, começando com os efeitos mais intensos e indo para os mais fracos. Importância: resultados e também o processo.

Interação + importante: coulomb. $e^-$ com núcleo ($Ze$) e com os outros ($Z$-1)$e^-$ São muitas e dependem das posições relativas. Não dá para resolver a eq. de Schrödinger direto.

Compromisso: cada $e^-$ move-se independentemente em um potencial resultante V(r), que é esfericamente simétrico, e é a soma do potencial coulombiano do núcleo (atrativo) e do repulsivo dos ($Z$-1) outros $e^-$.




Potencial resultante que age sobre o $e^-$

Perto do núcleo: ~ +$Ze$ *(devido a carga nuclear*

Perto da borda: ~ +$e$ (*devido a uma carga resultante que representa a carga Ze blindada pela carga de* – [$Z$-1] *demais e*)