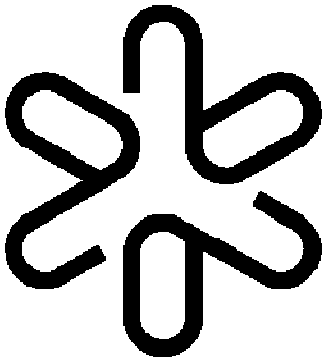


Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Física Moderna II

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

1o. Semestre de 2011

Resumidamente vimos que a descrição dos elétrons em átomos multieletrônicos envolve várias aproximações sucessivas:

1) Interações mais fortes sofridas pelos elétrons atômicos

Aproximação de Hartree: cada elétron se movendo independentemente num potencial resultante esfericamente simétrico que descreve a média de suas interações coulombiana com o núcleo e os demais elétrons

2) Interações mais fracas sentidas pelos elétrons

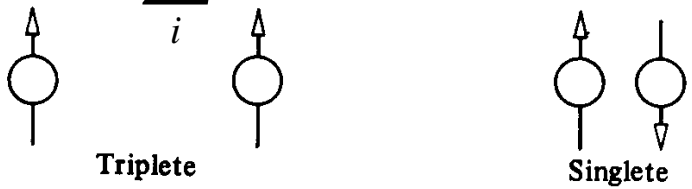
2.1) considerada o acoplamento entre os momentos angulares orbitais dos elétrons

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

2.2) outra leva em conta o acoplamento entre os momentos angulares de spin

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

Efeito de força de troca



2.3) **envolve aos campos magnéticos internos do átomo e produz o acoplamento spin-órbita**

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

2.4) **aparece quando o átomo é submetido a um campo magnético externo (Efeito Zeeman)**

Átomos com vários elétrons oticamente ativos

Casos mais complicados: átomo contendo um caroço de subcamadas completamente cheias circundando o núcleo e vários elétrons em uma subcamada parcialmente ocupada

↓

Qualquer um destes elétrons pode participar em excitações

↓

Produzindo emissões óticas

Estados excitados destes átomos são tratados :

a) Pela aproximação de Hartree (responsável pelas interações + intensas)
b) Depois incluídos os efeitos mais fracos (também importantes que foram desprezados em Hartree) e isto irá remover as degenerescências dos estados
   a) interação coulombiana residual (interação elétrica que compensa o efeito médio do potencial de Hartree – **forças de troca**)
   b) Interação spin-órbita

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \qquad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Alto Z a interação spin-órbita se torna mais forte

TABELA 10-1. Separações dos Níveis de Energia devido à Interação Spin-Órbita em Alguns Átomos Alcalinos

Elemento	^{3}Li	^{11}Na	^{19}K	^{37}Rb	^{55}Cs
Subcamada	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$
Desdobramento spin-órbita (eV)	$0{,}42 \times 10^{-4}$	21×10^{-4}	72×10^{-4}	295×10^{-4}	687×10^{-4}

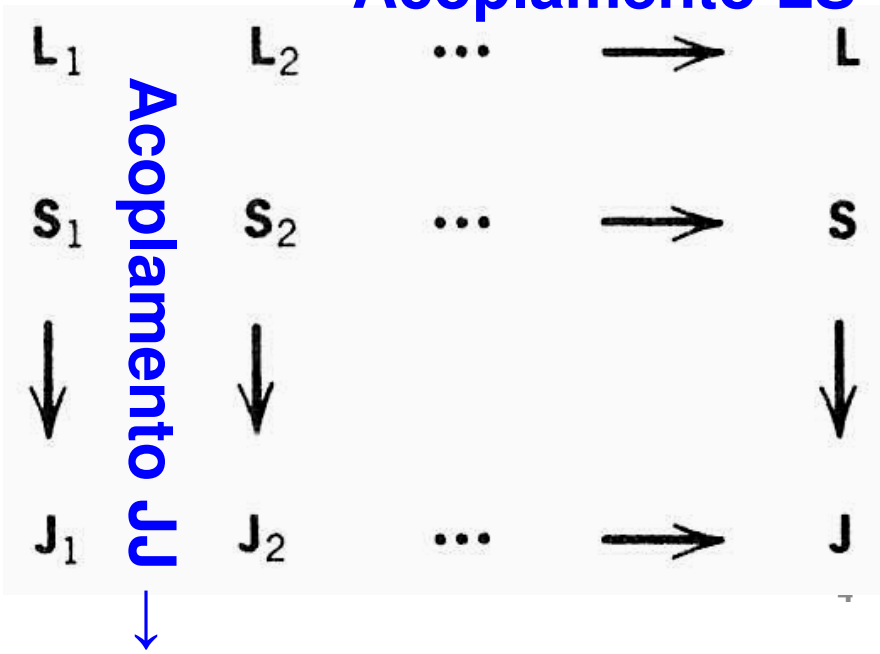
Esta interação spin-órbita começa a dominar a interação coulombiana residual, e um outro tipo de acoplamento deve ser usado, conhecido por acoplamento *JJ*(Z alto)

Teremos L_i e S_i para cada elétron $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i$$

O momento angular total do átomo é dado pela soma individual dos vetores J

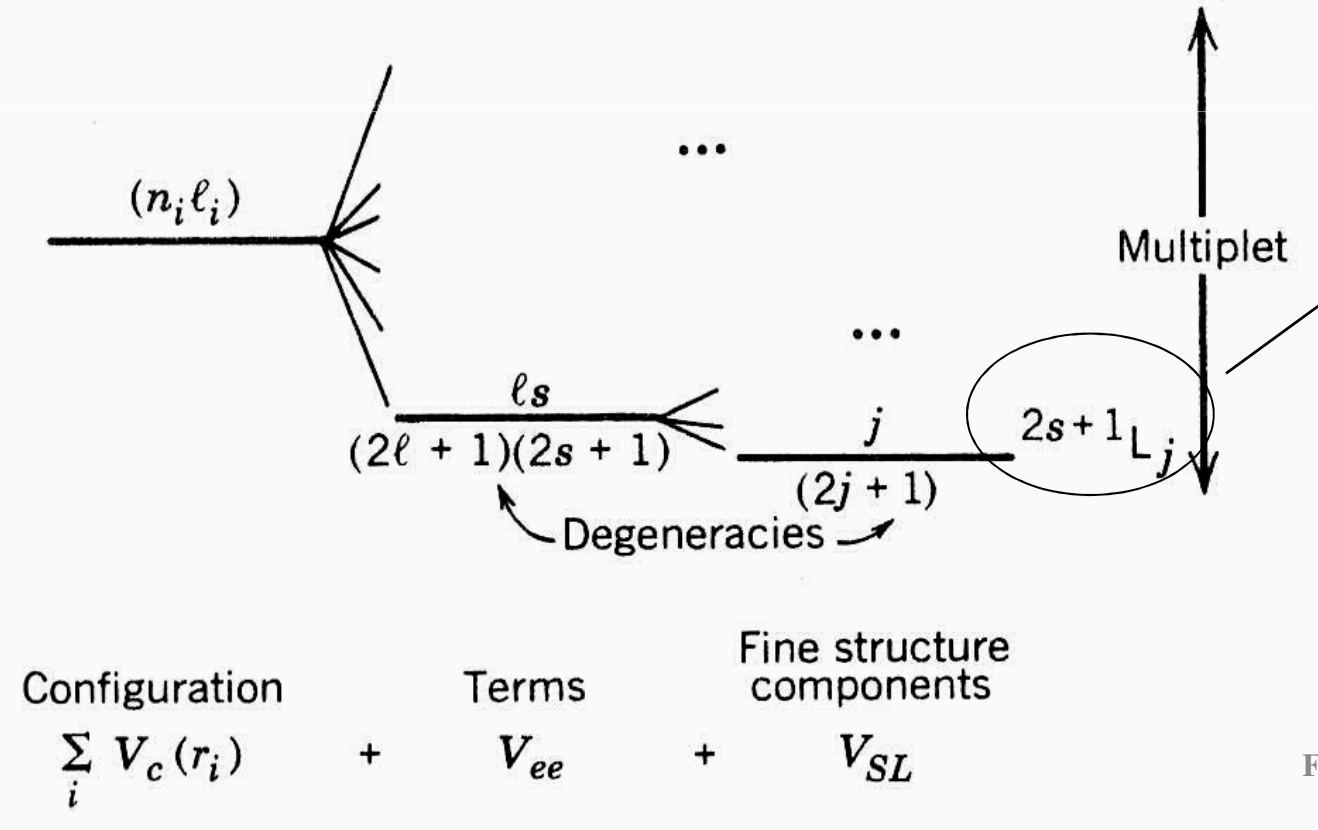
Resumo dos acoplamentos:



O tipo de correção perturbativa V_{ee} e V_{JJ} do campo central possui valor diferente dependendo da posição do átomo na tabela periódica

V_{JJ} é pequeno para Z baixo, mas aumenta muito com Z.
Assim, para Z baixo, V_{ee} predomina sobre V_{JJ},
para Z alto V_{JJ} predomina sobre V_{ee}.

As duas correções no campo central introduz uma quebra (suave) das leis de conservação de **L** e **S**, mas não de **J** (átomo isolado).



coleção de todos os níveis constituem um multipleto

Átomos com um elétron externo

Casos mais simples: alcalinos H, Li, Na, , ...

No estado fundamental possuem subcamada total cheias (maioria a da subcamada p) e um único na camada s (um elétron oticamente ativo)

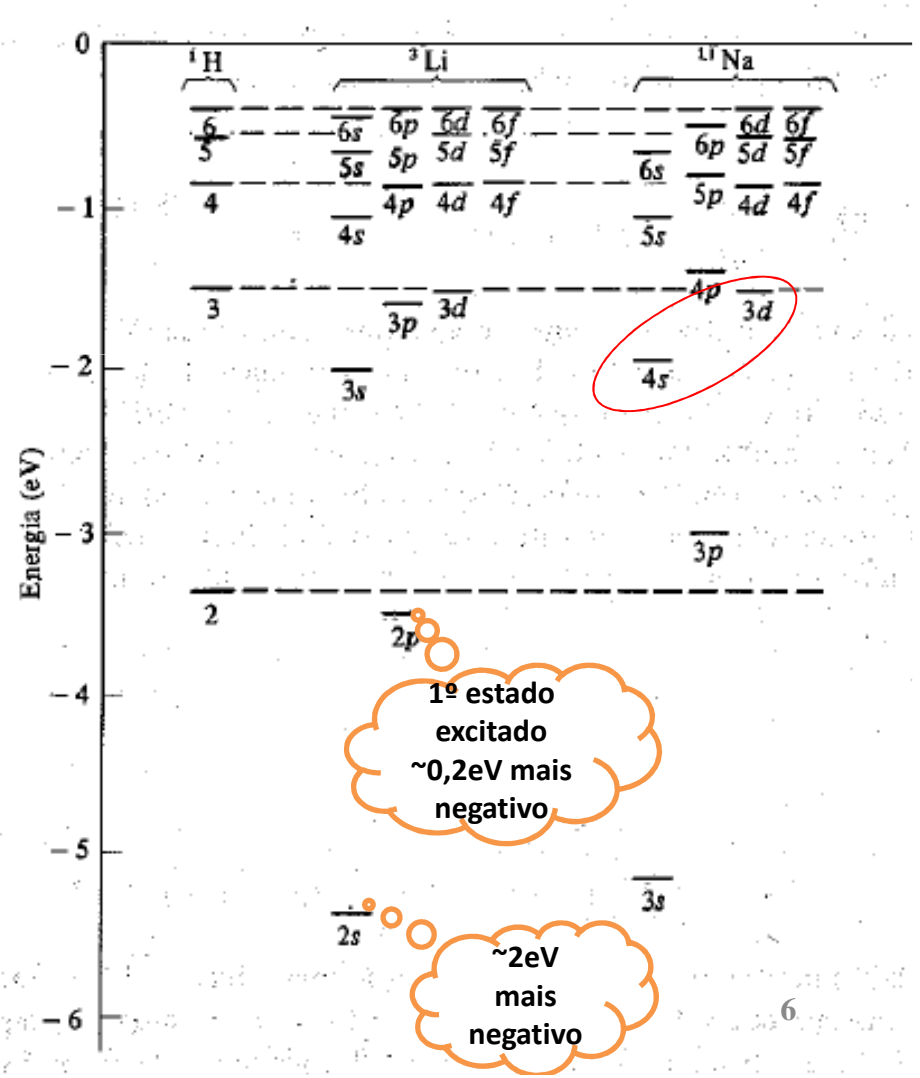
No estado fundamental

Exemplo: Li $1s^2 2s^1$ (Z=11)

Na $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1$ (Z=11)

Subcamada p cheia e ligeiramente mais negativa, em energia, que a da subcamada s, dificilmente haverá excitação dos elétrons da camada p (com uso de pouco energia)

Espectro ótico dos átomos alcalinos é basicamente simples:pois os estados excitados são descritos unicamente por este único elétron



Átomos com vários elétrons oticamente ativos

Olhando o acoplamento LS

Exemplo: 3 elétrons oticamente ativos ($\ell_1=1, \ell_2=2, \ell_3=4$)

$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ $\quad \ell=|\ell_1-\ell_2|,|\ell_1-\ell_2|+1, \ldots\ldots,\ell_1+\ell_2-1,\ell_1+\ell_2$ $\quad \ell=7$ e $\ell=1, \ell=1,2,3,4,5,6,7$

$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ $\quad \mathbf{s}_1 = ½, \mathbf{s}_2 = ½, \mathbf{s}_3 = ½$ $\quad \mathbf{s}=3/2$ ou $\mathbf{s}=½$

$J = \vec{L} \pm \vec{S}$ $\quad J=|\ell-s|,|\ell-s|+1, \ldots\ldots,\ell+s-1,\ell+s$ $\quad J=1/2,3/2,5/2,7/2,9/2,11/2,$ $13/2,15/2$ e $17/2$

As projeções mj aparecem se aplicarmos um campo externo B

O CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO REMOVE O ÚLTIMO VESTÍGIO DE DEGENERESCÊNCIA DOS NÍVEIS

Novamente o efeito Zeeman:

fenômeno observado quando há o desdobramento das linhas espectrais de um átomo por ação de um campo magnético externo

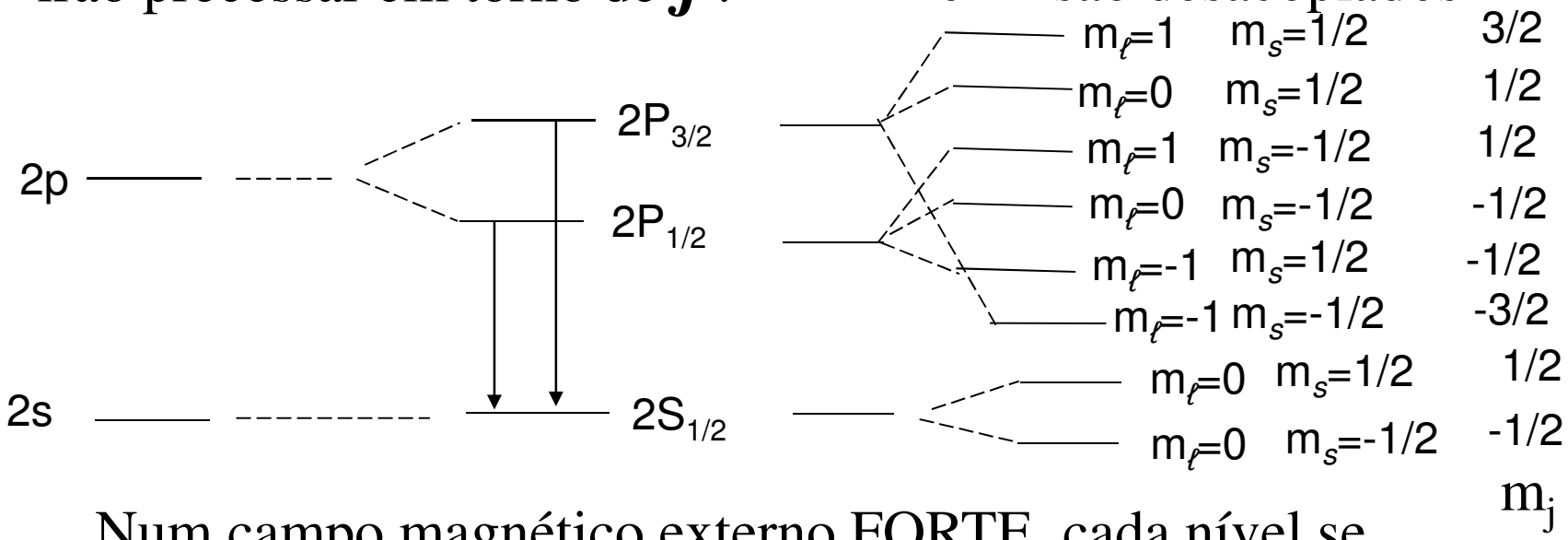
Campo externo fraco (B<Bint)

Campo interno predomina. $\vec{L}$ e $\vec{S}$ irão precessar em torno de $\vec{J}$.

Campo externo forte (B>Bint)

Campo interno é desprezível

$\vec{L}$ e $\vec{S}$ são desacoplados



Num campo magnético externo FORTE, cada nível se desdobrará em 2j+1 componente, uma para cada valor de m_j.

Faltou falar sobre efeito Zeeman:

1) Vimos que $g=1=g_{\ell\ (orbital)}$
2) Vimos que $g=2=g_{s\ (spin)}$

} A grandeza g é denominada *fator g de Landé*

O fator *g de Landé* é uma espécie de fator g variável que determina a razão entre o momento de dipolo magnético e o momento angular total (parcialmente de spin e orbital)

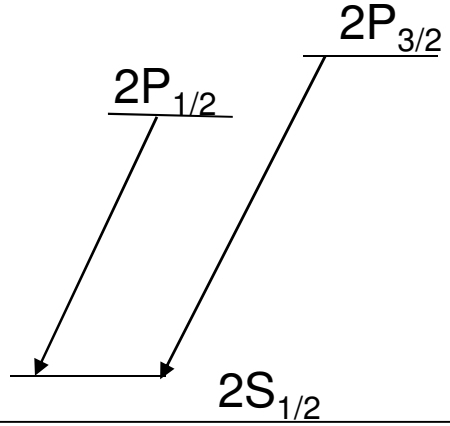
Num campo magnético externo de intensidade B, cada nível se desdobrará em 2j+1 componente, uma para cada valor de m_j.

Cada nível tem um valor de fator g:

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

Exercício

Vejamos novamente o caso do H onde temos a transições de Lyman (estrutura fina)



a) determinar o fator g de cada nível

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

$^2S_{1/2}$ *ℓ=0, j= ½*

$$g = 1 + \frac{3/4 - 0 + 3/4}{3/2} = 2$$

j=|ℓ-s|, |ℓ-s|+1, ...,ℓ+s-1,ℓ+s=
s = 1/2, j =1/2 ou 3/2

$^2P_{1/2}$ *ℓ=1, j= ½*

$$g = 1 + \frac{3/4 - 2 + 3/4}{3/2} = \frac{2}{3}$$

$^2P_{3/2}$ *ℓ=1, j= 3/2*

$$g = 1 + \frac{15/4 - 2 + 3/4}{15/2} = \frac{4}{3}$$

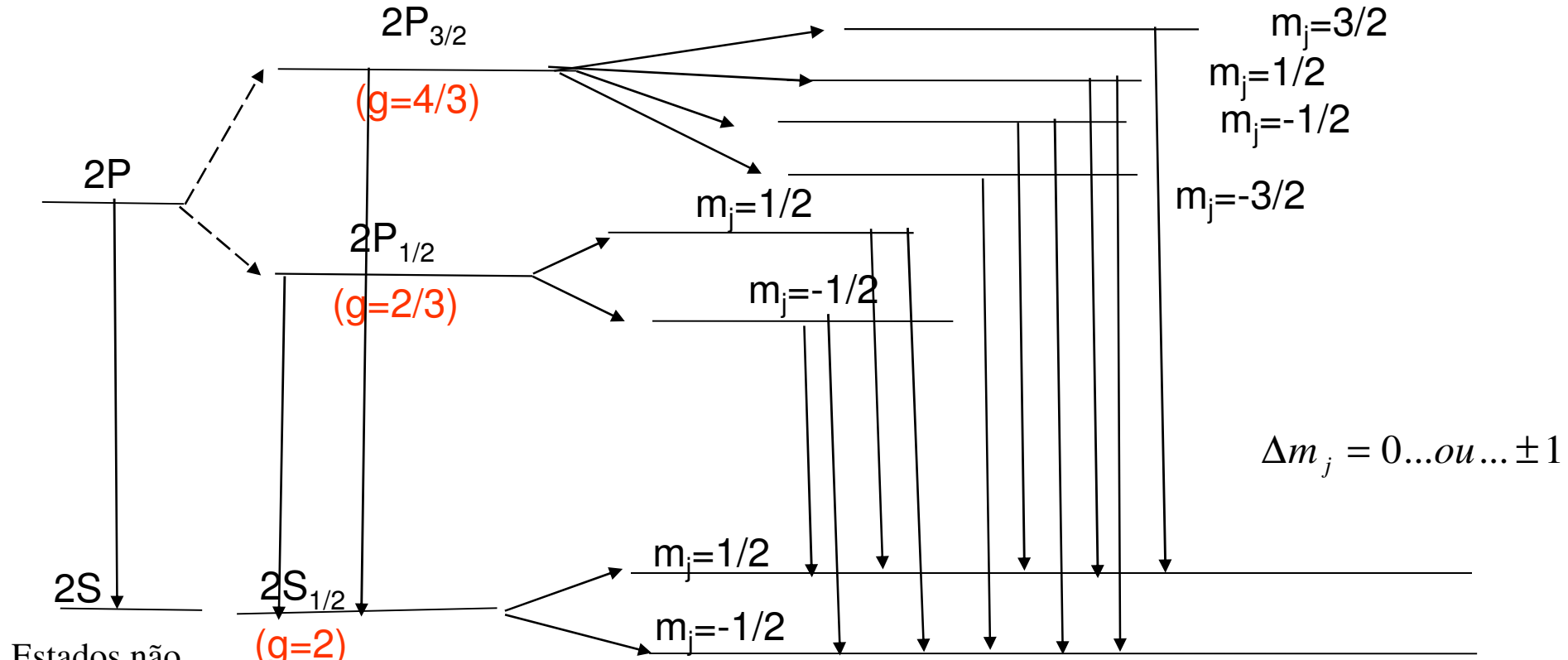
Desdobramento de cada nível

- Os desdobramento de Zeeman destes níveis dependem de j,l e s. A variação de energia produzida pelo campo magnético é dado por:

$$\Delta E = g m_j \left(\frac{e\hbar B}{2m_e} \right) = g m_j \mu_b B$$

Exemplo: nível $2P_{1/2}$ temos g=2/3:

$$\Delta E = (2/3)(\pm 1/2)\left(5.79 x 10^{-9}\, eV / gauss\right) B$$



Se o **campo externo for mais intenso** que o campo interno o desdobramento de Zeeman se torna maior que o desdobramento fino. Quando B é tão grande que o desdobramento fino pode ser ignorado o desdobramento de Zeeman passa a ser dado por:

$$\Delta E = (m_l + 2m_s)\left(\frac{e\hbar B}{2m_e}\right) = (m_l + 2m_s)\mu_B B$$

Exercício

Átomo com 4p4d

orbital *p*: $\ell_1=1$,

orbital *d*: $\ell_2=2$

$$\ell=|\ell_1-\ell_2|,|\ell_1-\ell_2|+1,\ .....,\ell_1+\ell_2-1,\ell_1+\ell_2=$$
$$\ell=1,2,3$$

$\mathbf{s}_1 = ½$, $\mathbf{s}_2 = ½$ → $s = 0, 1$

$s = 0$ (singleto) $(2s+1)=1$

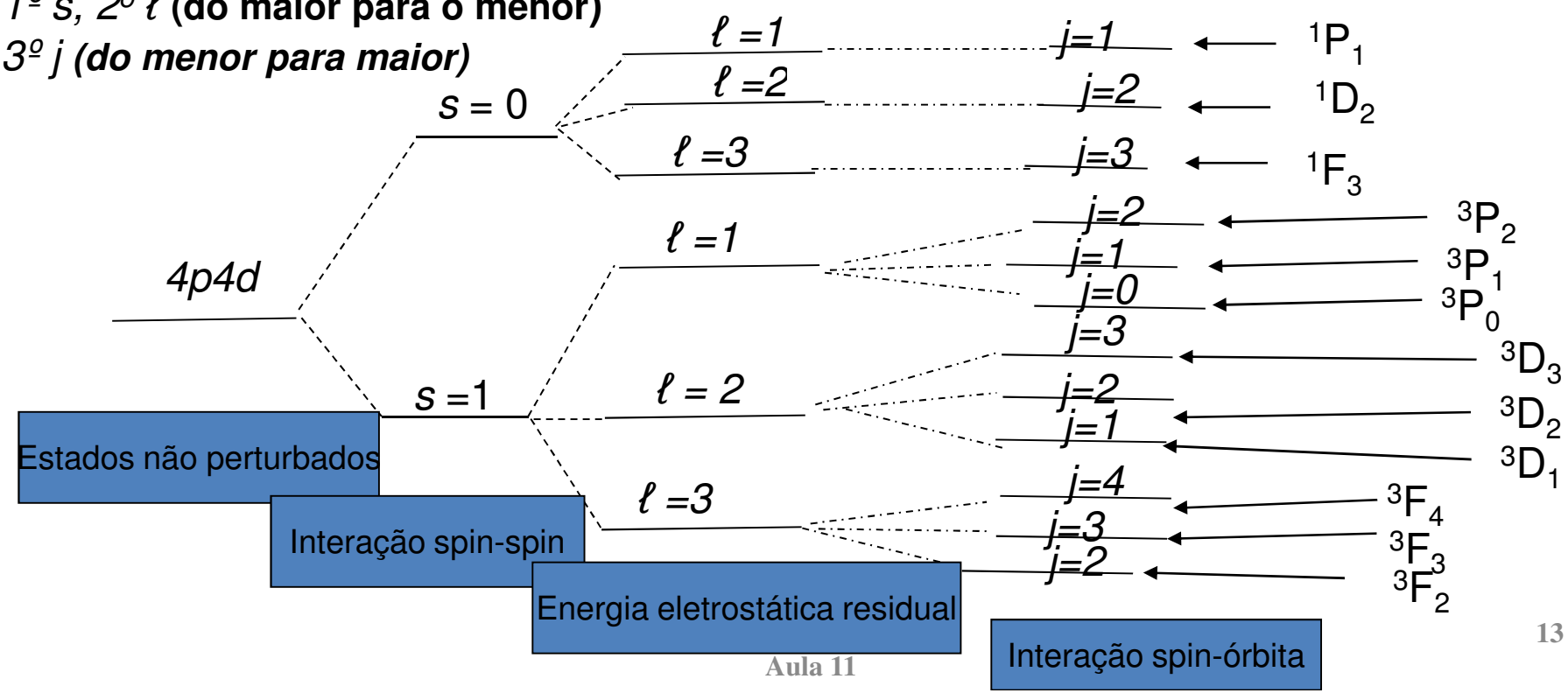
$s = 1$ (tripleto) $(2s+1) = 3$

$^{(2s+1)}L_j$

Ordem:

1º s, 2º ℓ **(do maior para o menor)**

3º j ***(do menor para maior)***



Exercícios

1) Quais dos seguintes átomos você esperaria ter seus estado fundamental separados pela interação spin-órbita?
Li,B,Na,Al,K,Ag,Cu e Ga

2) Verifique que o harmônico esférico $Y_{11}(\theta,\phi)$ é uma autofunção de L^2 e L_z com números quânticos l=1 e m_l=1

$$Y_{11}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} sen\ \theta e^{i\varphi}$$

3) Considere um elétron atômico com nº quântico momento angular $\ell=3$ colocado em um campo magnético B. Mostre que se somente a energia de interação do dipolo for levada em conta, então os valores de energia deste elétron serão:

$$U = \frac{m\hbar eB}{2m_e}$$

e quais serão estes valores de energia?
E o que acontece quanto B vai a zero?