Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Física Moderna II

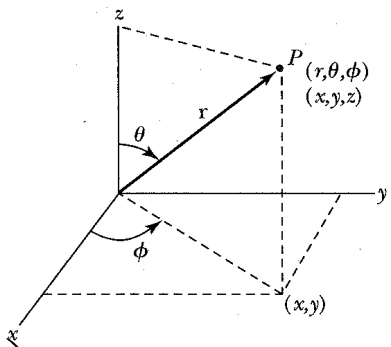
Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

Revisão

Conteúdo (P1)

Cap. 7, 8, 9 e 10 Eisberg,

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas
Forças centrais



$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sen^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right)+V\psi = E\psi$$

Separação de variáveis: $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$

Radial:

$$\frac{1}{R}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R\right] = \lambda$$

$$\lambda = \ell(\ell+1)$$

Angular:

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left(\frac{1}{sen\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\,\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right) = \lambda$$

Nova separação de variáveis

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad \Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda\sin^2\theta\,\Theta\right)$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

soluções oscilatórias da forma:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$

, com *m* positivo ou negativo

Autofunção unívoca
$\phi(0)=\phi(2\pi)$
m tem que ser inteiro

$$-\left(\frac{1}{sen\,\theta}\frac{d}{d\theta}sen\,\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right) + \frac{m^2}{sen^2\theta}\Theta(\theta) = l(l+1)\Theta(\theta)$$

Soluções: Funções de Legendre

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \frac{(sen\,\theta)^{|m|}}{2^\ell\,\ell}\left[\frac{d}{d\cos\theta}\right]^{\ell+|m|}\left(\cos^2\theta - 1\right)^\ell$$

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \Theta_{\ell m}(\theta)e^{im\phi}$$

$$\ell = 0,1,2,3.....$$

$$m_\ell = -\ell,-\ell+1,...,-2,-1,0,1,2,....\ell-1,\ell$$

Harmônicos esféricos normalizados $Y(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$

$\ell = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$\ell = 1$	$m = 1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta\, e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	$m = -1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta\, e^{-i\phi}$
$\ell = 2$	$m = 2$	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta\, e^{2i\phi}$
	$m = 1$	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta\, e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	$m = -1$	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta\, e^{-i\phi}$
	$m = -2$	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$

São normalizados de acordo com a relação:

$$1 = \int_{\text{all } \Omega} |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \, d\Omega$$

com $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$

Quantização da energia
Resolução Eq. Radial

Parte radial:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu\cdot r^2}{\hbar^2}(E-V(r))=\lambda$$

$$\boxed{\times\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}R\right.}$$

$$\lambda_\ell=\ell(\ell+1),\ \ell=0,1,2,\ldots.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr}+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)\right]R=ER.$$

potencial efetivo:

$$V_{\text{eff}}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)$$

Podemos escrever:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{d^2}{dr^2}rR-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)R=ER.$$

A solução deve tender a 0 no infinito e deve apresentar zeros.

Assim, as funções são definidas por: $R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \dfrac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho}$ **com** $\rho = \dfrac{r}{a}$.

São as funções denominadas polinômios de Laguerre

Alguns exemplos de funções radiais normalizadas:

$n = 1$ $\quad \ell = 0 \quad$ $R_{10} = \dfrac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\rho}$

$n = 2$ $\quad \ell = 0 \quad$ $R_{20} = \dfrac{1}{\sqrt{2a^3}} \left(1 - \dfrac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$

$\ell = 1 \quad$ $R_{21} = \dfrac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2}$

$n = 3$ $\quad \ell = 0 \quad$ $R_{30} = \dfrac{2}{3\sqrt{3a^3}} \left(1 - \dfrac{2}{3}\rho + \dfrac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$

$\ell = 1 \quad$ $R_{31} = \dfrac{8}{27\sqrt{6a^3}} \rho \left(1 - \dfrac{\rho}{6}\right) e^{-\rho/3}$

$\ell = 2 \quad$ $R_{32} = \dfrac{4}{81\sqrt{30a^3}} \rho^2 e^{-\rho/3}$

Autofunções e Autovalores

Quero entender o que é isto

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda\sin^2\theta\,\Theta\right)$$

Os harmônicos esféricos são simultaneamente autofunções dos operadores L^2 e L_z :

operador

$$L_z = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{sen\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sen\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

1. os autovalores de L^2 são iguais a $\hbar^2\ell(\ell+1)$, sendo ℓ um inteiro não negativo

$$\boldsymbol{L_{op}^2\psi(r,\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)\psi(r,\theta,\phi)}$$

2. os autovalores de L_z são iguais a $\hbar m$, sendo m um inteiro tal que : $-\ell \le m \le \ell$

$$\boldsymbol{L_z\,\psi(r,\theta,\phi) = m\hbar\,\psi(r,\theta,\phi)}$$

Isso mostra que os valores possíveis de L^2 e de L_z são discretos <u>(quantizados)</u>, evidenciando a quantização do momento angular e da componente z do momento angular.

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

$$\boldsymbol{L_z = m_l\hbar} \qquad m = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots,$$

O problema 3D requer, como esperado, o aparecimento de 3 números quânticos. Como vimos, ℓ e m estão associados à parte angular da função de onda e para cada valor de $E_{n\ell}$ existem $2\ell + 1$ funções de onda diferentes, uma para cada possível valor de m. Dessa forma, a degenerescência do nível n, será: $d_n = n^2$

$$n = 1, 2, 3 \ldots$$
$$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1)$$
$$m_\ell = -\ell, \ldots, +\ell$$

degenerescência

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi,t) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\phi) e^{-E_{nl}t/\hbar}$$

No caso do átomo de H – força central E= E_n

$n = 1, l = 0, m = 0$ $\quad \psi_{100} = R_{10} Y_{00} e^{-E_1 t/\hbar}$ **estado não degenerado**

$n = 2, l = 0, m = 0$ $\quad \psi_{200} = R_{20} Y_{00} e^{-E_2 t/\hbar}$

$l = 1; m = 1, 0, -1$ $\quad \psi_{21m} = R_{21} Y_{1m} e^{-E_2 t/\hbar}$

} **4 estados degenerados**

A função para o estado fundamental do átomo de H

$$\psi_{100} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-iE_1^{Bohr} t/\hbar}$$

Não depende do ângulo, todo l=0 (estado s) são esfericamente simétricos

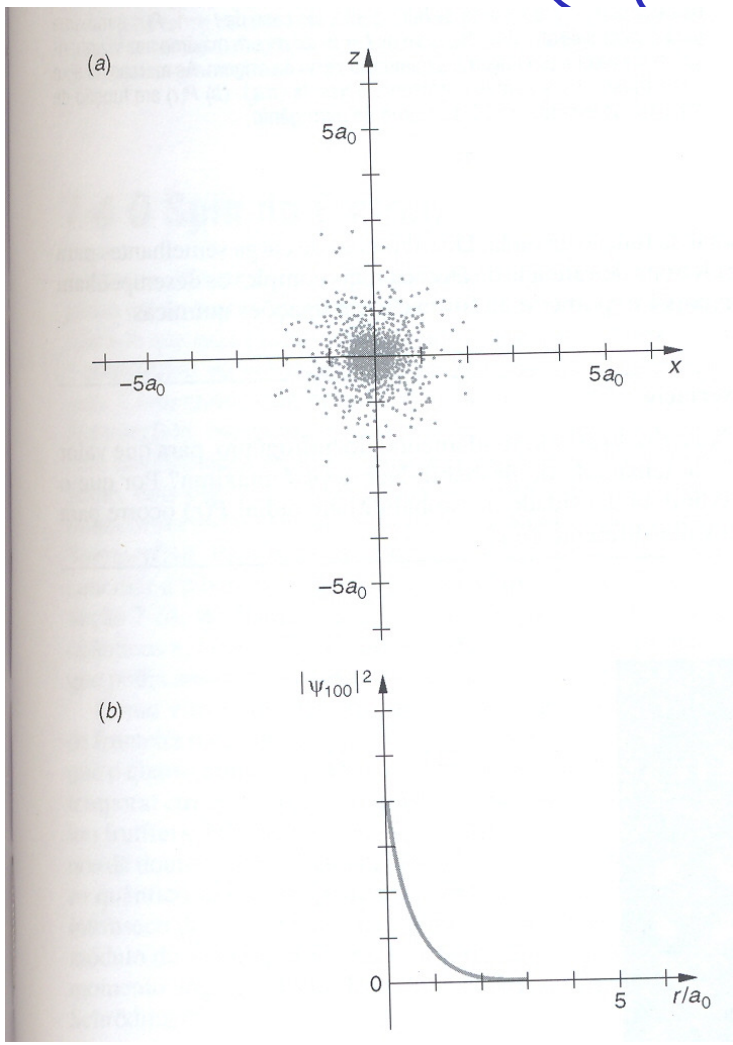
Um elétron descrito pela função de onda acima é encontrado com probabilidade por unidade de volume dada por:

Distribuição de probabilidade

A "posição" do e- agora é diluída no espaço não é mais bem determinada

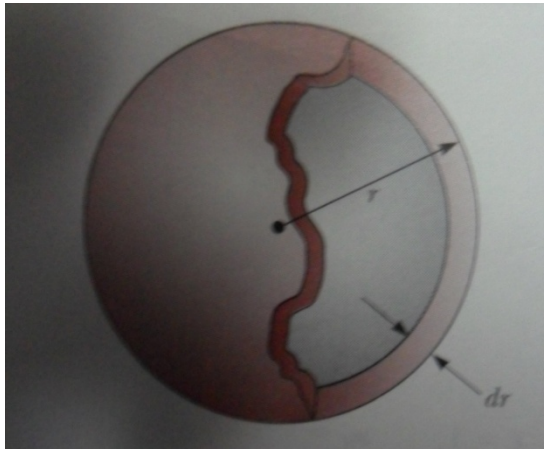
$$\left|\psi_{100}\right|^2 = \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3}$$

- a probabilidade é esfericamente simétrica
- é máxima na origem
- diminui exponencialmente com r



É conveniente definir outra função probabilidade chamada de

Densidade de probabilidade radial

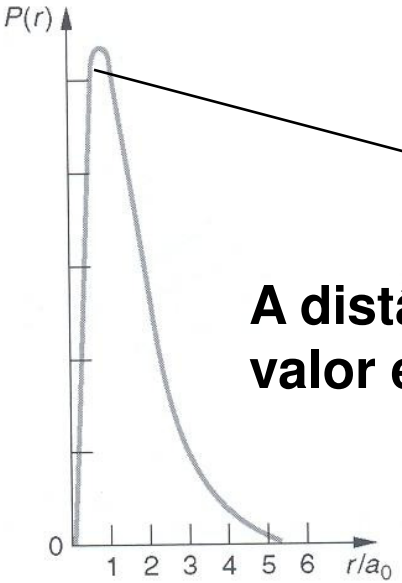


A probabilidade encontrar o elétron no átomo é a mesma para todos os pontos eqüidistantes do centro (núcleo)

$$P(r)dr = |\Psi|^2 4\pi r^2 dr$$

Para o estado 1s (fundamental)

$$P_{1s}(r) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} 4\pi r^2$$



A curva de probabilidade tem um valor máximo quando $r=a_0$ isto é distância mais provável do elétron (1s) do núcleo

A distância média entre o elétron e o núcleo é dado pelo valor esperado:

$$\langle r \rangle = \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d\tau = \int d\Omega \int_0^\infty r \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3} r^2 dr$$

Efeito Zeeman

Modelo de Bohr: e^- circulando em torno do núcleo, produzindo uma corrente circular

$$\vec{\mu} = i\vec{A}$$

e^- em órbita também tem momento angular: $\vec{L}$; $L = mvr$

Relação entre o momento de dipolo magnético e o momento angular orbital, e são antiparalelos

$$\boxed{\vec{\mu}_\ell = \frac{-e}{2m}\vec{L}}$$

Fator g orbital

$$\vec{\mu} = g\frac{Q}{2M}\vec{L}$$

Podemos escrever o momento magnético do átomo como:

módulo $$\mu_\ell = -\frac{e}{2m}L = -\frac{g_\ell e}{2m}\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} = -g_\ell \mu_b \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

Componente z

$$\mu_{\ell z} = -\frac{g_\ell e}{2m}L_z = -\frac{g_\ell e}{2m}\hbar m_\ell = -g_\ell \mu_b m_\ell$$

$\vec{\mu}_\ell$ e $\vec{L}$ são anti-paralelos

no caso do elétron

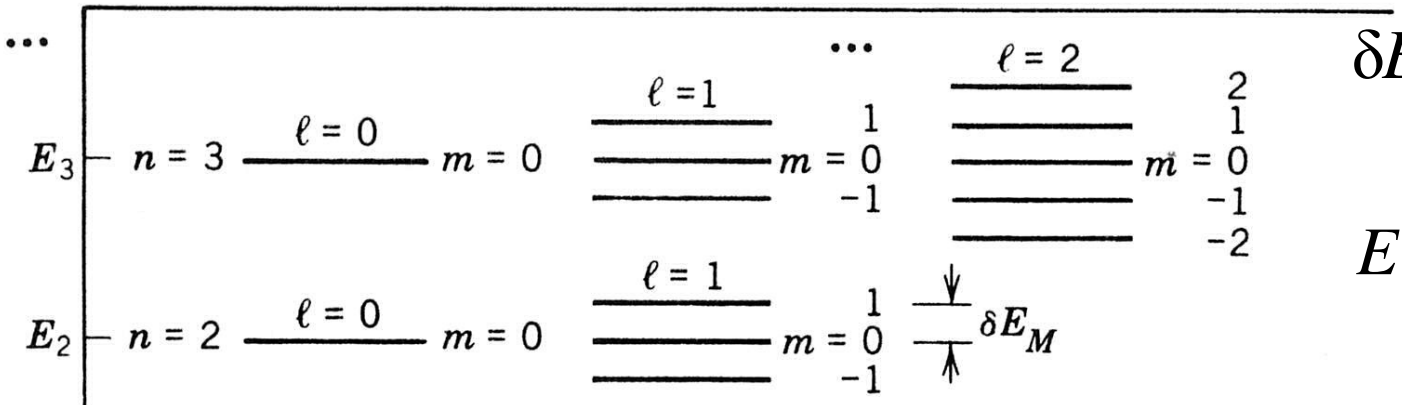
$$\boxed{\Delta E = -\vec{\mu}_\ell \cdot \vec{B}}$$

Se aplicamos um campo magnético constante, ele passa a definir uma direção privilegiada no espaço, que podemos escolher como o eixo z. A energia de interação com o campo é dada por:

$$E_{nergia} = -\mu_z B \Rightarrow \langle E_{nergia} \rangle = -\langle \mu_z \rangle B = g\mu_b B m$$

A quantidade $\langle E_{nergia} \rangle$ representa a energia adicional adquirida pelo átomo no estado $\Psi_{n\ell m}$ devido à presença do campo aplicado. Essa energia depende do valor de m e da intensidade do campo.

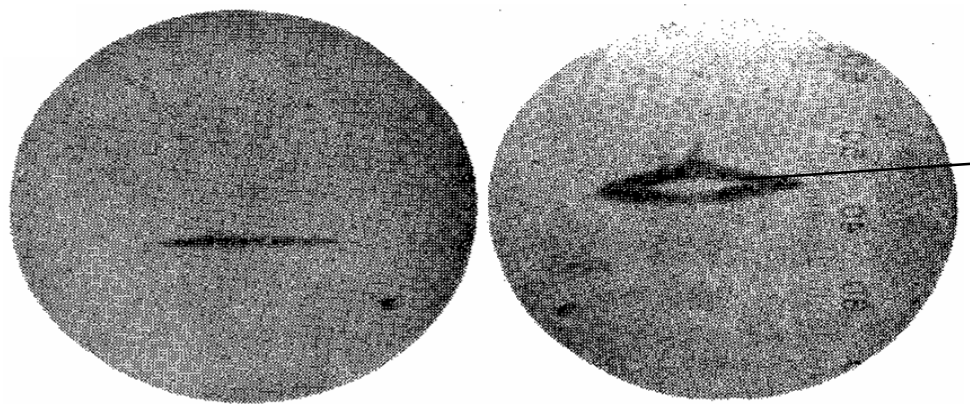
Estados com diferentes m têm suas degenerescências quebradas por causa da presença do campo magnético. Estados ($n\ell$) com valores sucessivos de m apresentam energias com diferenças de:



$$\delta E_M = g_\ell \mu_b B$$

$$E = E_0 \pm \delta E_M m_\ell$$

Resultados de Stern & Gerlach



Duas componentes discretas devido a quantização espacial, uma desviada para z positivo e outra na direção de z negativo

Resultados são qualitativamente demonstrações que há uma contribuição do momento magnético atômico mais importante que o momento orbital.

Como foram observadas 2 manchas $(2s+1)$ para o H $\Rightarrow$ 2 valores de m_s

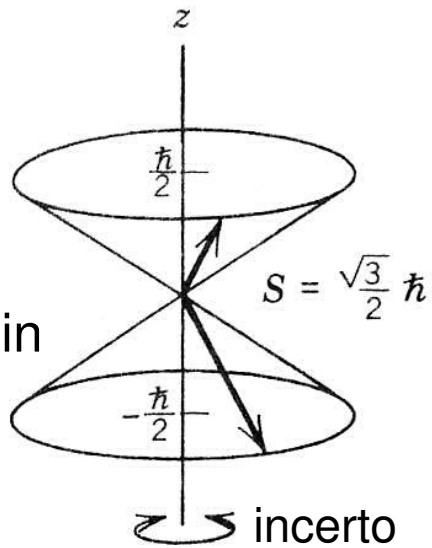
Como $\Delta m_s = 1 \Rightarrow m_s = \pm ½$. Assim, **o momento angular de spin** é dado:

$$S_z = \hbar m_s = \pm\frac{\hbar}{2} \quad \text{e} \quad S^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar^2$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_b}{\hbar}\vec{S} \quad \text{e} \quad \mu_{s_z} = -g_s \mu_b m_s$$

momento de dipolo magnético de spin

com $g_s = 2$ *fator g do spin*



$s=1/2$ e $m_s=-1/2$ e $+1/2$

Um estado estacionário de um átomo monoeletrônico é descrito por um conjunto de 4 números quânticos:

Spin para cima
s=1/2

Spin para baixo
s=-1/2

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

O spin não tem um análogo clássico (no limite clássico a intensidade de S é totalmente desprezível porque h é muito pequeno). O spin é fundamentalmente não clássico.

Interação spin-órbita

Interação entre o momento de dipolo magnético do spin eletrônico e o campo magnético interno de um átomo de um elétron

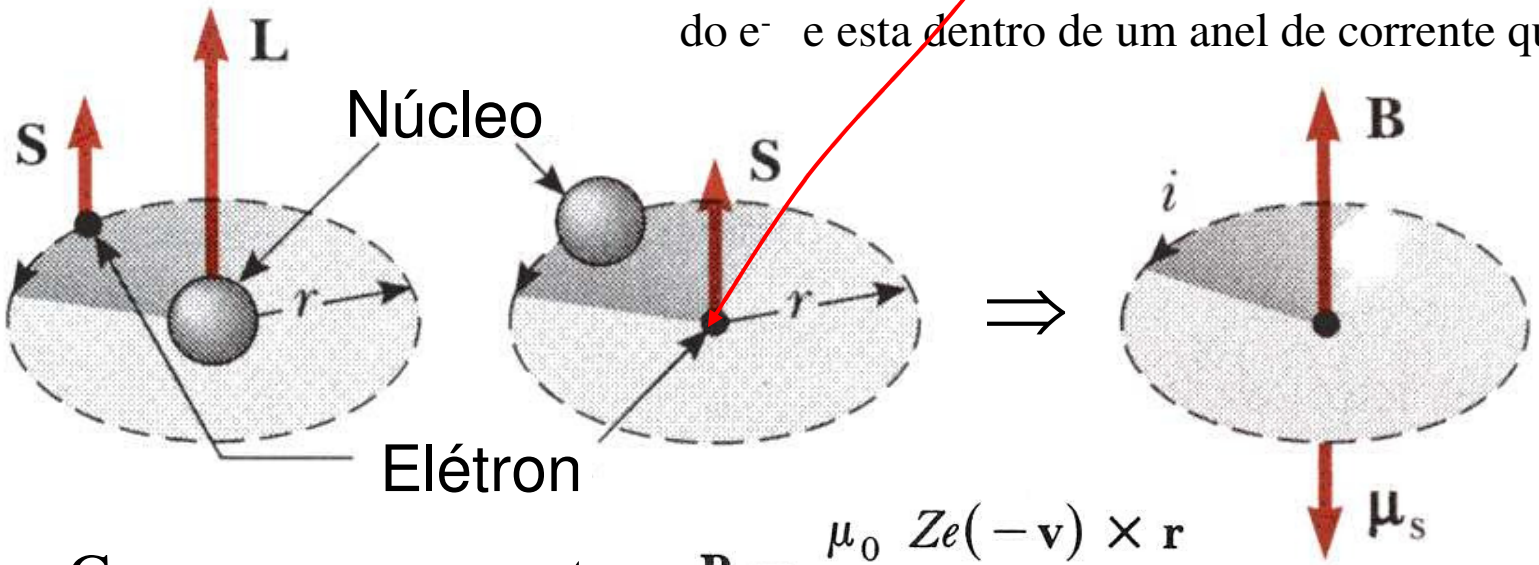
Os vetores quantizados $\vec{L}$ e $\vec{S}$ não mais são independentes devem ser adicionados e deste modo definimos o momento angular total do átomo, pela soma dos vetores momento angular orbital e de spin:

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

O acoplamento spin-órbita faz com que os vetores ***L*** e ***S*** precessionem em torno de ***J (que é a soma de S e L)***. Nesse caso, os bons números quânticos passam a ser j e m_j.

Interação entre o momento de dipolo magnético intrínseco do elétron (spin) e o campo magnético produzido pelo movimento orbital.

Referencial do e⁻: o núcleo carregado se movimenta em torno do e⁻ e esta dentro de um anel de corrente que produz B



$$\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$$

Campo que o e⁻ sente $\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze(-\mathbf{v}) \times \mathbf{r}}{r^3}$

$$\mathbf{B}_{\text{internal}} = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{c^2 r^3} = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbf{L}}{m_e c^2 r^3}$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} = -m\vec{v} \times \vec{r}$$

Um campo magnético é gerado, na posição do elétron, pelo seu movimento orbital. Como o elétron tem um momento de dipolo magnético de spin, aparece uma energia de interação entre eles. A energia potencial magnética é:

$$\Delta E = V_{SL} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_{\text{internal}} \qquad \vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$$\Delta E = V_{SL} = \left(+g_S \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2 r^3}\mathbf{L} \right) \qquad \mu_B = \frac{e}{2m}\hbar \qquad g_s = 2 \text{ fator g do spin}$$

precessão de Thomas

$$V_{SL} = \left(\frac{e}{m_e}\mathbf{S} \right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2 r^3}\mathbf{L} \right) \qquad V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}}{2m_e^2 c^2 r^3} \qquad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}$$

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

$$V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m_e^2 c} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{r^3} \qquad E_0 = \frac{\alpha^2}{2} m_e c^2$$

α constante de estrutura fina = (1/137)

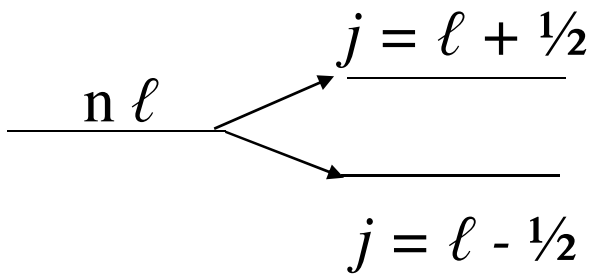
E obtermos:

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

Que me dá o alargamento em função de E_0 e pode ser aplicada para $\ell \neq 0$

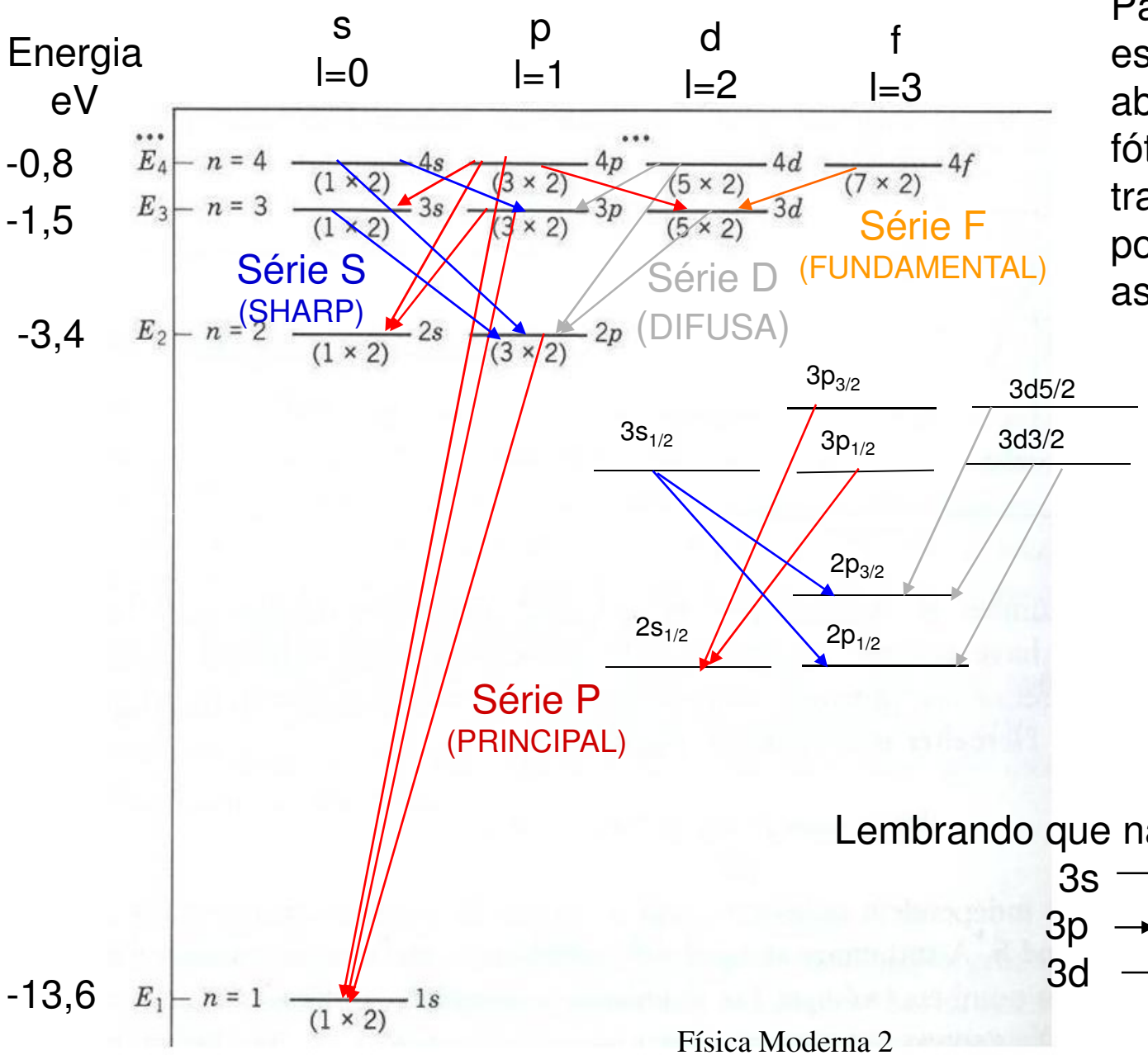
A diferença de energia entre estados com $j = \ell + ½$ ou com $j = \ell - ½$ é:

$$\delta E_{SL} = \frac{Z^4\alpha^2 E_0}{n^3(2\ell+1)} \left(\frac{1}{\ell+1} + \frac{1}{\ell} \right) = \frac{Z^4\alpha^2 E_0}{n^3 \ell(\ell+1)}$$



me dá abertura spin-órbita

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

Átomos multi-eletrônicos

combinações lineares das autofunções:

Diferença entre a mecânica quântica e a clássica

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right]$$

Indistinguibilidade

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

$\psi_T(1, 2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ e $\psi_T(1, 2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ são soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo para a energia total E_T. Como a eq. é linear em ψ_T , ψ_S e ψ_A também são soluções (degeneradas). O fator $1/\sqrt{2}$ garante a normalização.

Princípio de exclusão, de Pauli

condição fraca: **Em um átomo multi-eletrônico 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^-.

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

Forças de troca

Consideremos um sistema de 2 e^-, desprezando a interação entre eles (como se eles não tivessem carga). A autofunção total deve ser anti-simétrica:

$$\psi_{\mathrm{A}}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)-\psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)\right]$$ $\Rightarrow$ as autofunções espaciais são:

$$\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{espac.}}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{a}(1)\psi_{b}(2)+\psi_{b}(1)\psi_{a}(2)\right]$$

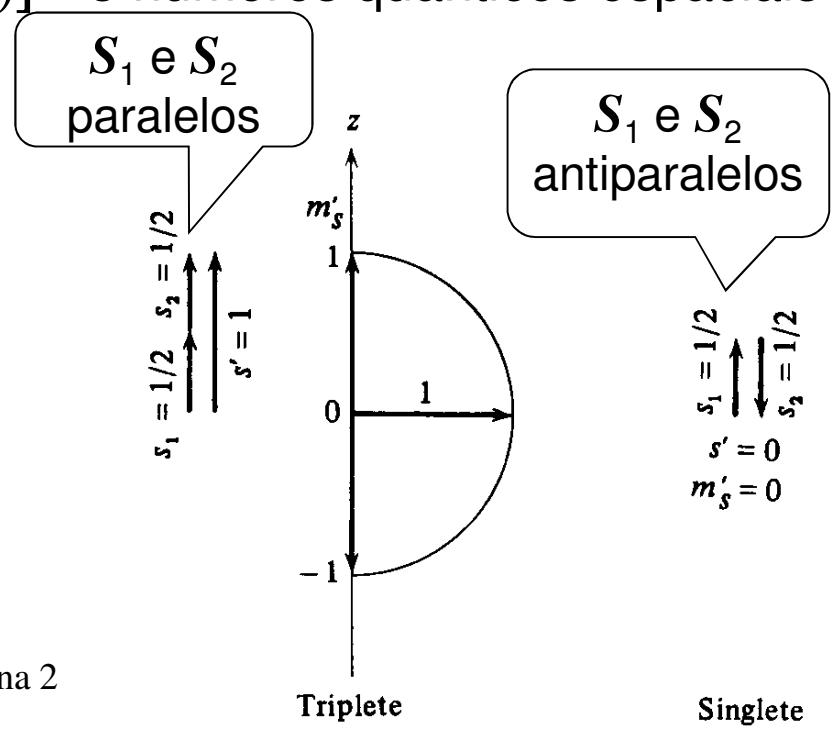
$$\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{espac.}}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{a}(1)\psi_{b}(2)-\psi_{b}(1)\psi_{a}(2)\right]$$

ψ_a e ψ_b são normalizadas e a e b representam os conjuntos de 3 números quânticos espaciais.

As autofunções de spin são:

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

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



Forças de troca

A autofunção total deve ser anti-simétrica: $\psi_{\mathrm{T}}^{\mathrm{S}}$

$\Rightarrow$ as autofunções espaciais são simétricas e anti-simétricas

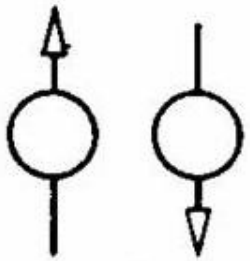
$\Rightarrow$ As autofunções de spin são também simétricas e anti-simétricas

$$\Downarrow$$

Que acopladas para dar a autofunção total anti-simétricas

$$\Downarrow$$

$\psi_{\mathrm{espac}}^{\mathrm{S}} + \psi_{\mathrm{spin}}^{\mathrm{A}}$

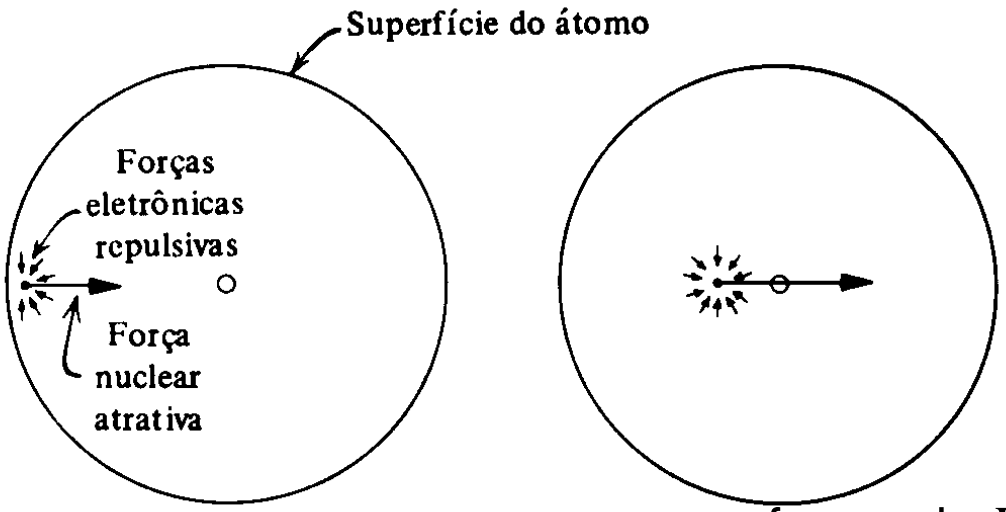


Singlete

$\psi_{\mathrm{espac}}^{\mathrm{A}} + \psi_{\mathrm{spin}}^{\mathrm{S}}$

Triplete

A teoria de Hartree



Perto do núcleo: ~ $+Ze$

Perto da borda: ~ $+e$ ($+Ze - [Z\text{-}1]e$)

1928, Douglas Hartree:

Problema:

forma de $V(r)$ não é conhecida inicialmente.

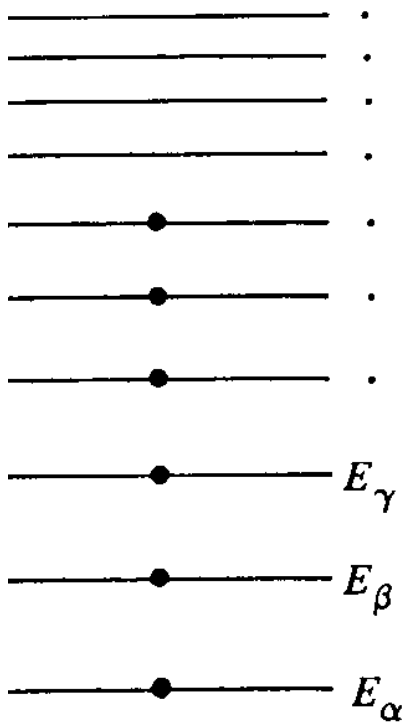
Proposta:

tratamento autoconsistente. Ou seja, $V(r)$ obtido a posteriori, a partir das distribuições de carga dos e^-, deve concordar com o $V(r)$ usado para resolver a eq. de Schrödinger.

1) $$1^{\text{a}}\ \text{aproximação}: V(r) = \begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, & \text{se } r \to 0 \\ -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, & \text{se } r \to \infty \end{cases}$$

2) Resolve-se a eq. de Schrödinger para 1 e^-, usando $V(r)$ de 1). Com isso obtém-se as autofunções dos vários estados possíveis:
$\psi_\alpha(r,\theta,\phi)$; $\psi_\beta(r,\theta,\phi)$; $\psi_\gamma(r,\theta,\phi)$; ... com energias totais: E_α; E_β; E_γ; ...
sendo que α, β, γ, ... representam cada conjunto de 4 números quânticos.

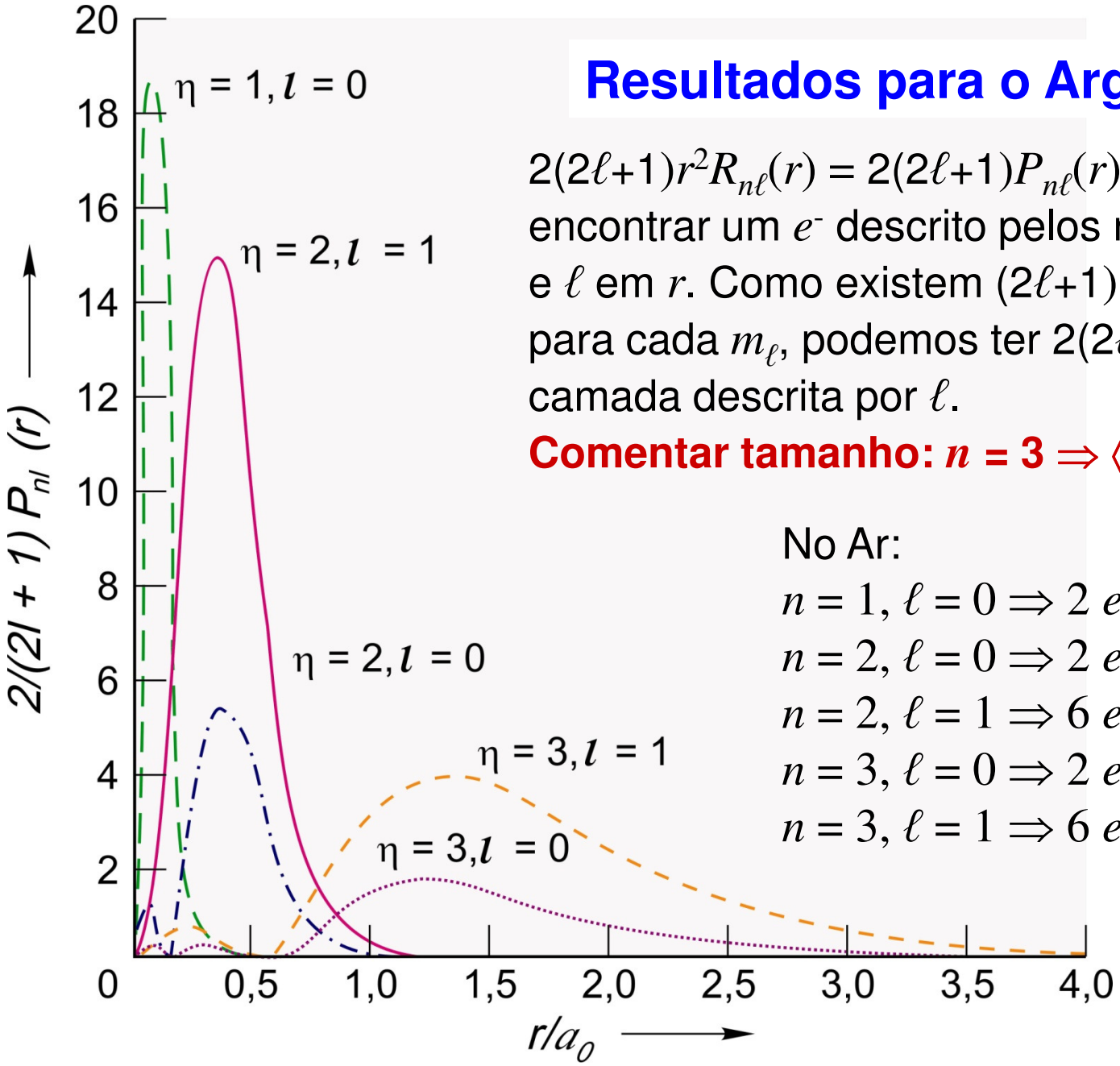
3) Estado fundamental do átomo: os estados quânticos são preenchidos de maneira a minimizar a energia total do sistema, obedecendo à condição fraca do princípio de exclusão. Assim, teremos: $\psi_\alpha(r_1,\theta_1,\phi_1)$; $\psi_\beta(r_2,\theta_2,\phi_2)$; ...



4) Calcula-se a distribuição de carga eletrônica: $-e\psi^*\psi$ para cada 1 dos e^- e soma-se a contribuição dos $(Z-1)$ outros e^- à contribuição do núcleo (Ze), para definir a distribuição de carga vista por 1 determinado e^-.

5) Eletrodinâmica $\Rightarrow$ calcula-se novo $V(r)$ e faz-se a comparação com o $V(r)$ de 1). Se estiver igual (dentro de uma precisão estipulada) $\Rightarrow$ FIM. Se não $\Rightarrow$ volta para o 2). Depois de alguns ciclos o potencial deve convergir e a solução final está determinada.

Resultados para o Argônio, Z = 18



$2(2\ell+1)r^2R_{n\ell}(r) = 2(2\ell+1)P_{n\ell}(r) \rightarrow$ probabilidade de encontrar um e^- descrito pelos números quânticos n e ℓ em r. Como existem $(2\ell+1)$ possíveis m_ℓ e 2 m_s para cada m_ℓ, podemos ter $2(2\ell+1)$ e^- em cada camada descrita por ℓ.

Comentar tamanho: $n = 3 \Rightarrow \langle r \rangle \approx 1{,}5a_0$

No Ar:

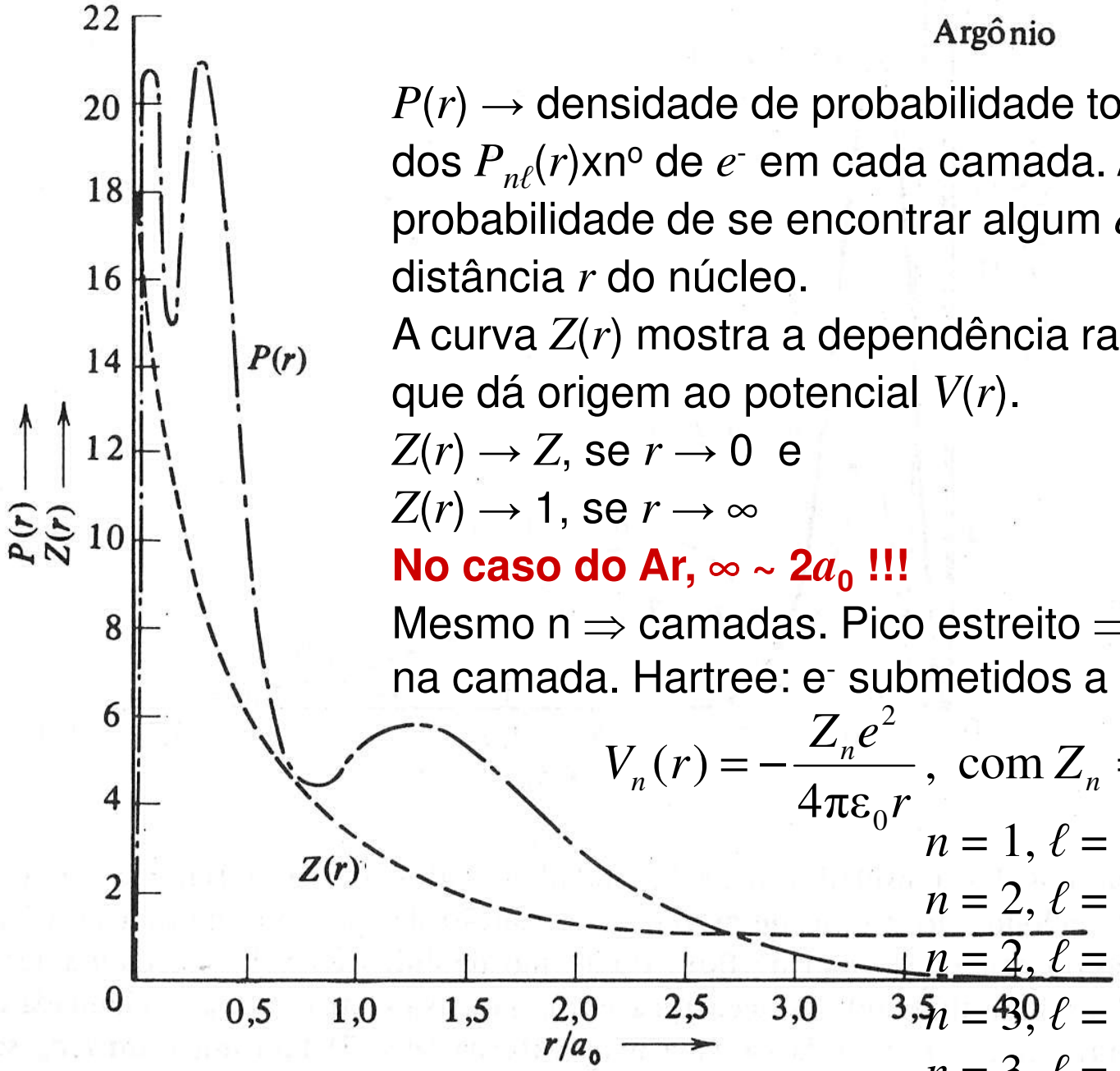
$n = 1,\ \ell = 0 \Rightarrow 2\ e^-$

$n = 2,\ \ell = 0 \Rightarrow 2\ e^-$

$n = 2,\ \ell = 1 \Rightarrow 6\ e^-$

$n = 3,\ \ell = 0 \Rightarrow 2\ e^-$

$n = 3,\ \ell = 1 \Rightarrow 6\ e^-$



$P(r) \rightarrow$ densidade de probabilidade total. Soma sobre n e ℓ dos $P_{n\ell}(r)$xnº de e^- em cada camada. Assim, $P(r)$ dá a probabilidade de se encontrar algum e^- a uma certa distância r do núcleo.

A curva $Z(r)$ mostra a dependência radial da carga efetiva que dá origem ao potencial $V(r)$.

$Z(r) \rightarrow Z$, se $r \rightarrow 0$ e

$Z(r) \rightarrow 1$, se $r \rightarrow \infty$

No caso do Ar, $\infty \sim 2a_0$!!!

Mesmo n $\Rightarrow$ camadas. Pico estreito $\Rightarrow Z(r)$ bem definido na camada. Hartree: e^- submetidos a um potencial:

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \text{ com } Z_n = Z(r) \text{ na camada}$$

$n = 1, \ell = 0 \Rightarrow r/a_0 = 0.1$ $Z_1(r) = 16$

$n = 2, \ell = 0 \Rightarrow r/a_0 = 0.4$ } $Z_2(r) = 8$

$n = 2, \ell = 1 \Rightarrow r/a_0 = 0.4$

$n = 3, \ell = 0 \Rightarrow r/a_0 = 1.2$ } $Z_3(r) = 3$

$n = 3, \ell = 1 \Rightarrow r/a0 = 1.2$

Resultados

Todos os átomos têm

Camada interna: $Z_1 \sim Z - 2$.

Camada mais externa, $Z_n \sim n$ (no caso do Ar, n = 3).

raio

$$\langle r \rangle \cong \frac{n^2 a_0}{Z} \Rightarrow \langle r \rangle \cong \frac{\langle r \rangle_{\mathrm{H}}}{Z_1} = \frac{\langle r \rangle_{\mathrm{H}}}{Z-2}$$ **e^- internos**

$$\langle r \rangle \cong \frac{n^2 a_0}{Z_n} \approx \frac{n^2 a_0}{n} = n a_0$$ e^- externos (superestima por um fator ~2)

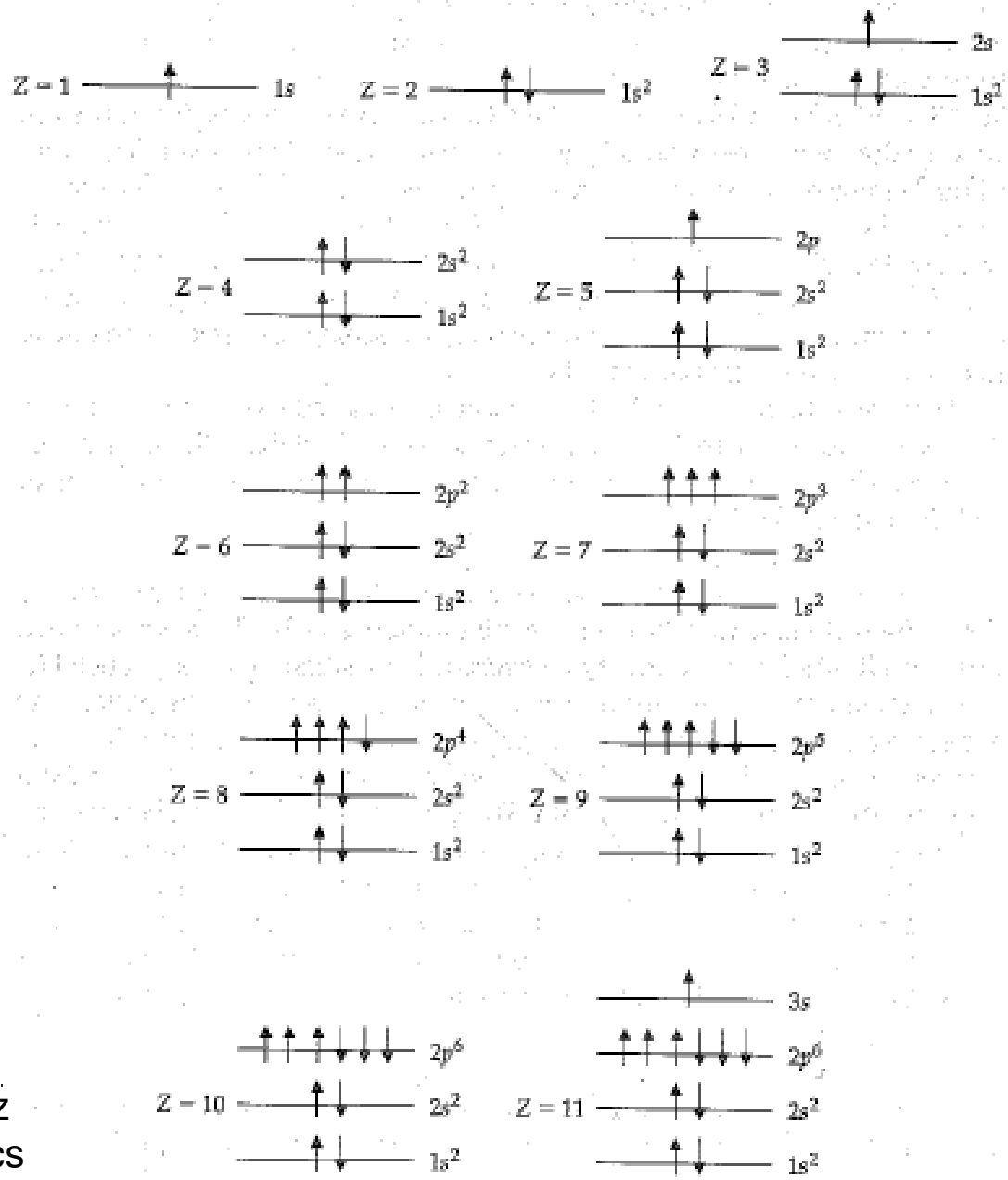
Raio dos maiores átomos (Z alto) ~ 3 vezes maiores que o do H

Energia

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \qquad E = Z_1^2 E_{\mathrm{H}} = (Z-2)^2 E_{\mathrm{H}}$$ **e^- internos**

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{\mu n^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = E_{\mathrm{H}}$$ **e^- externos**

Átomos monoe^-: E degenerada em ℓ (por causa do potencial variar com $1/r$).
Nos multie^-: potencial resultante não varia com $1/r \Rightarrow E$ depende também de ℓ
E é um pouco mais negativa que o sugerido por Hartree, com diferença maior no caso ℓ = 0, diminuindo para ℓ maiores.



• **Figure 11–2** How the electron shells are filled for atoms with Z ranging from 1 to 11. The Pauli principle dictates that no more than two electrons can occupy a given atomic state.

S. Gasiorowicz
Modern Physics
Prentice-Hall Inc
USA - 2000

Alcalinos, um elétron livre na camada (pode ser facilmente removido), bons condutores

Todos possuem subcamada fechada

Closed shells	Alkalis	Alkaline earths																
Groups:	1	2										13	14	15	16	17	18
2	1 H $1s$																2 He $1s^2$
8 ($1s^2$)	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$										5 B $2s^2\,2p^1$	6 C $2s^2\,2p^2$	7 N $2s^2\,2p^3$	8 O $2s^2\,2p^4$	9 F $2s^2\,2p^5$	10 Ne $2s^2\,2p^6$
8 ($2s^2 2p^6$)	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$										13 Al $3s^2\,3p^1$	14 Si $3s^2\,3p^2$	15 P $3s^2\,3p^3$	16 S $3s^2\,3p^4$	17 Cl $3s^2\,3p^5$	18 Ar $3s^2\,3p^6$
18 ($3s^2 3p^6$)	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1\,4s^2$	22 Ti $3d^2\,4s^2$	23 V $3d^3\,4s^2$	24 Cr $3d^5\,4s^1$	25 Mn $3d^5\,4s^2$	26 Fe $3d^6\,4s^2$	27 Co $3d^7\,4s^2$	28 Ni $3d^8\,4s^2$	29 Cu $3d^{10}\,4s^1$	30 Zn $3d^{10}\,4s^2$	31 Ga $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$	32 Ge $3d^{10}\,4s^2\,4p^2$	33 As $3d^{10}\,4s^2\,4p^3$	34 Se $3d^{10}\,4s^2\,4p^4$	35 Br $3d^{10}\,4s^2\,4p^5$	36 Kr $3d^{10}\,4s^2\,4p^6$
18 ($3d^{10}4s^2 4p^6$)	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1\,5s^2$	40 Zr $4d^2\,5s^2$	41 Nb $4d^4\,5s^1$	42 Mo $4d^5\,5s^1$	43 Tc $4d^6\,5s^1$	44 Ru $4d^7\,5s^1$	45 Rh $4d^8\,5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}\,5s^1$	48 Cd $4d^{10}\,5s^2$	49 In $4d^{10}\,5s^2\,5p^1$	50 Sn $4d^{10}\,5s^2\,5p^2$	51 Sb $4d^{10}\,5s^2\,5p^3$	52 Te $4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	53 I $4d^{10}\,5s^2\,5p^5$	54 Xe $4d^{10}\,5s^2\,5p^6$
32 ($4d^{10}5s^2 5p^6$)	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1\,6s^2$	72 Hf $4f^{14}\,5d^2\,6s^2$	73 Ta $4f^{14}\,5d^3\,6s^2$	74 W $4f^{14}\,5d^4\,6s^2$	75 Re $4f^{14}\,5d^5\,6s^2$	76 Os $4f^{14}\,5d^6\,6s^2$	77 Ir $4f^{14}\,5d^9\,6s^1$	78 Pt $4f^{14}\,5d^9\,6s^1$	79 Au $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^1$	80 Hg $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$	81 Tl $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^1$	82 Pb $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$	83 Bi $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$	84 Po $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$	85 At $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^5$	86 Rn $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^6$
($4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$)	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1\,7s^2$	104 Rf $5f^{14}\,6d^2\,7s^2$	105 Db $5f^{14}\,6d^3\,7s^2$	106 Sg $5f^{14}\,6d^4\,7s^2$	107 Bh $5f^{14}\,6d^5\,7s^2$	108 Hs $5f^{14}\,6d^6\,7s^2$	109 Mt $5f^{14}\,6d^7\,7s^2$	110 $5f^{14}\,6d^9\,7s^1$	111 $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^1$	112 $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2$						

Transition elements: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12

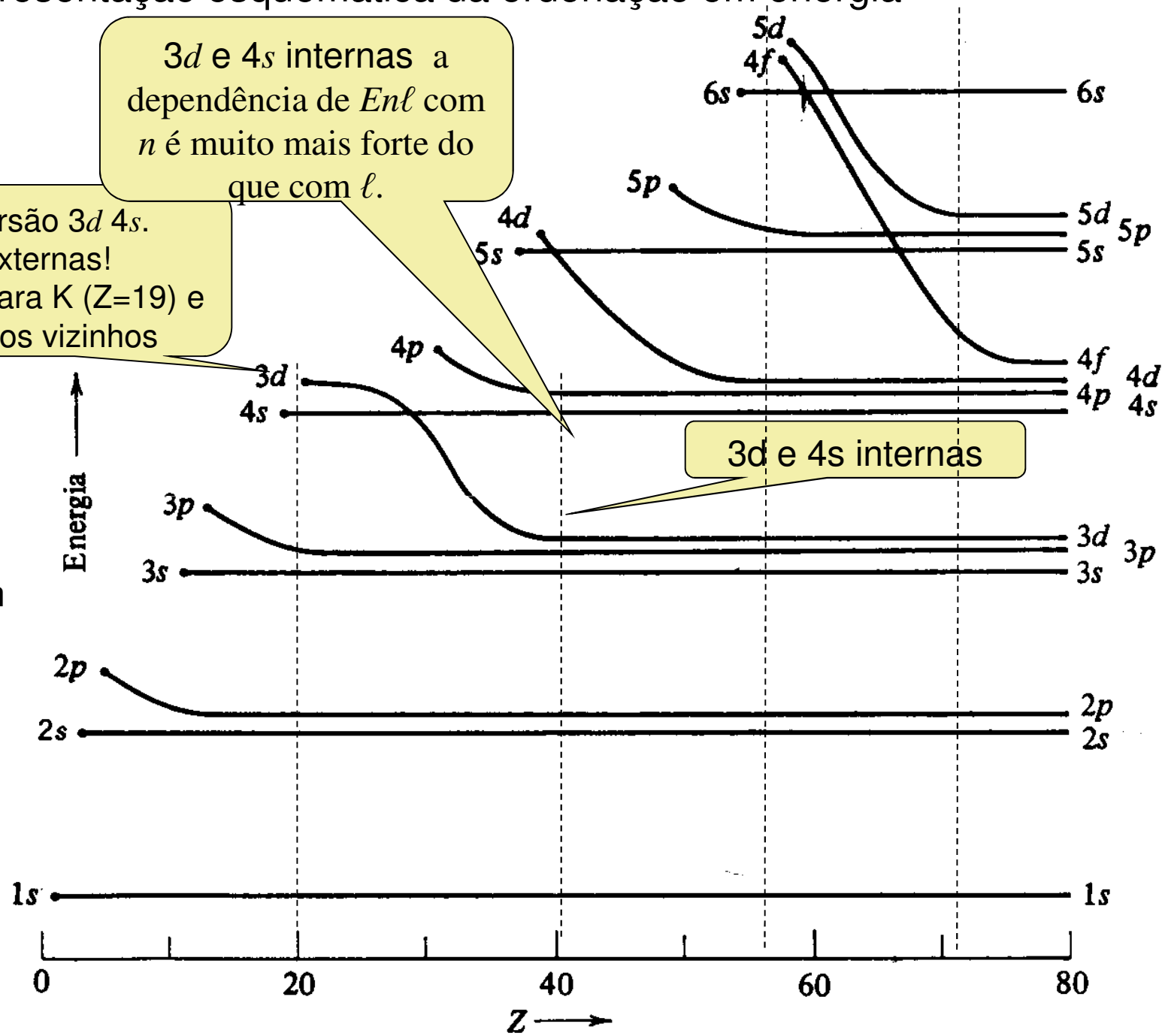
Lanthanides	58 Ce $4f^2\,6s^2$	59 Pr $4f^3\,6s^2$	60 Nd $4f^4\,6s^2$	61 Pm $4f^5\,6s^2$	62 Sm $4f^6\,6s^2$	63 Eu $4f^7\,6s^2$	64 Gd $4f^7\,6s^2\,5d^1$	65 Tb $4f^9\,6s^2$	66 Dy $4f^{10}\,6s^2$	67 Ho $4f^{11}\,6s^2$	68 Er $4f^{12}\,6s^2$	69 Tm $4f^{13}\,6s^2$	70 Yb $4f^{14}\,6s^2$	71 Lu $4f^{14}\,5d^1\,6s^2$
Actinides	90 Th $6d^2\,7s^2$	91 Pa $5f^2\,6d^1\,7s^2$	92 U $5f^3\,6d^1\,7s^2$	93 Np $5f^4\,6d^1\,7s^2$	94 Pu $5f^6\,7s^2$	95 Am $5f^7\,7s^2$	96 Cm $5f^7\,6d^1\,7s^2$	97 Bk $5f^8\,6d^1\,7s^2$	98 Cf $5f^{10}\,7s^2$	99 Es $5f^{11}\,7s^2$	100 Fm $5f^{12}\,7s^2$	101 Md $5f^{13}\,7s^2$	102 No $5f^{14}\,7s^2$	103 Lr $5f^{14}\,6d^1\,7s^2$

Representação esquemática da ordenação em energia

3d e 4s internas a dependência de $En\ell$ com n é muito mais forte do que com ℓ.

Inversão 3d 4s. Externas! Válido para K (Z=19) e átomos vizinhos

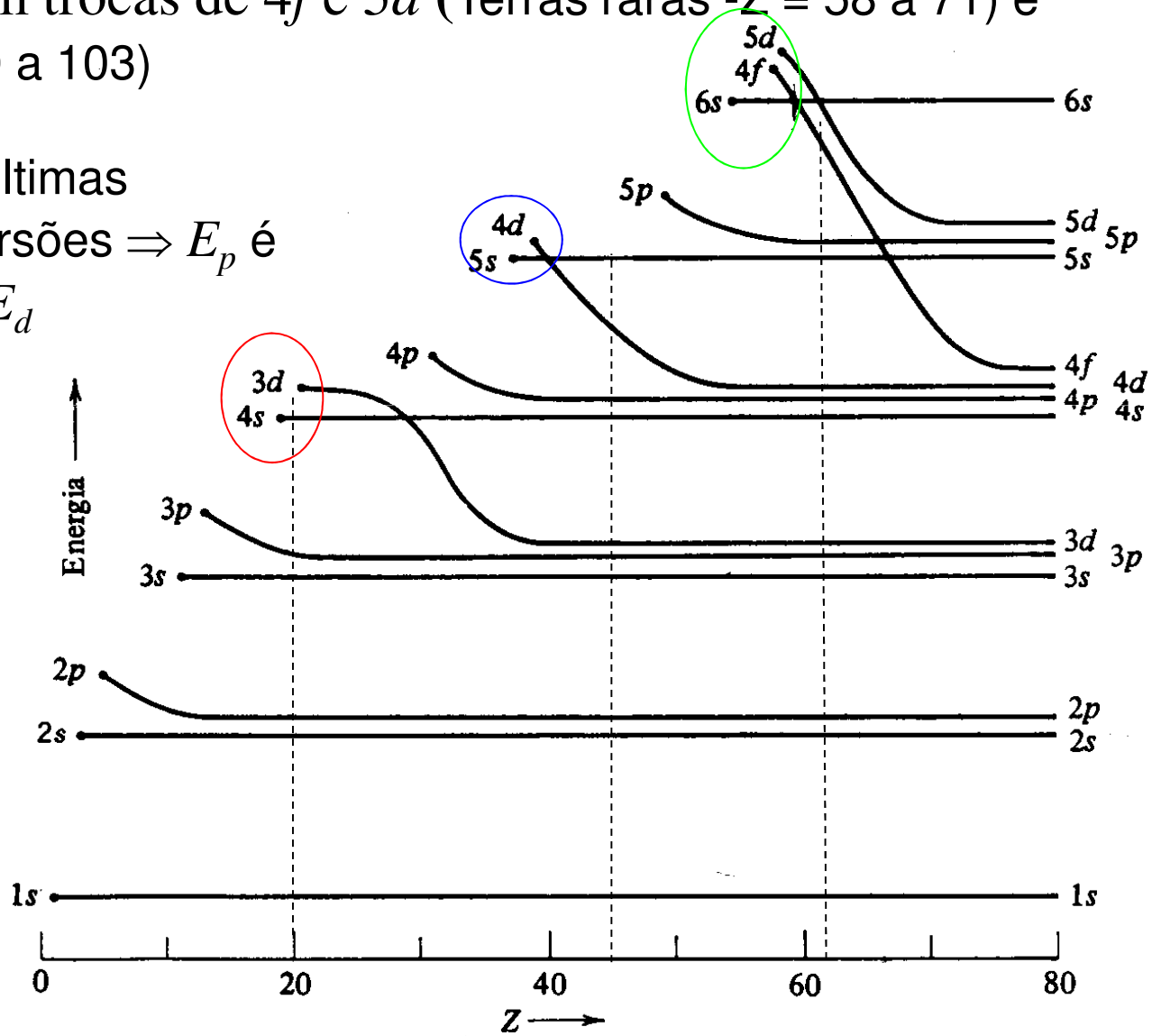
3d e 4s internas



Dependência em ℓ da energia pode ser + importante do que a de n. Mas só para as sub-camadas externas com n elevado.

Existem trocas de configuração entre $3d$ e $4s$, entre $4d$ e $5s$ (^{43}Tc e ^{45}Rh) e entre $5d$ e $6s$. Diferenças de energia devem ser tão pequenas que outros fatores (spin-órbita, etc.) podem ter influência e haver troca da ordem em relação à da tab. 9-2. Têm trocas de $4f$ e $5d$ (Terras raras -Z = 58 a 71) e $5f$ e $6d$ actinídeos (Z = 90 a 103)

Nas 2 primeiras e nas 6 últimas colunas não existem inversões $\Rightarrow E_p$ é sempre maior que E_s ou E_d precedentes.



Energia de ionização

Energia para ionizar o átomo (remover um elétron do átomo)

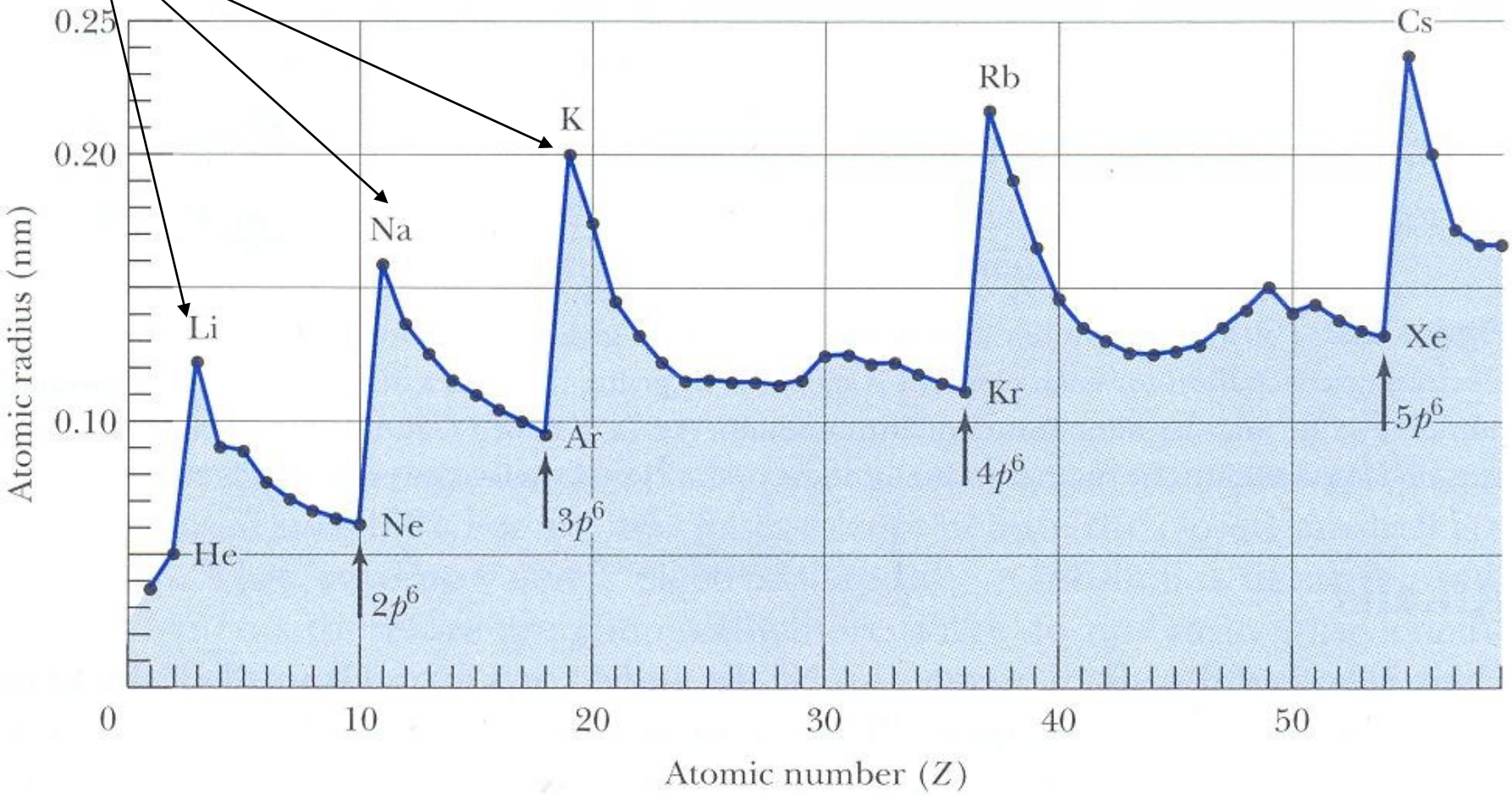
O comportamento de $E_{n\ell}$ com Z manifesta-se nas energias de ionização observadas experimentalmente. Efeitos das camadas da estrutura atômica.

Gases nobres

Alcalinos, um elétron livre na camada (pode ser facilmente removido)

Raios atômicos

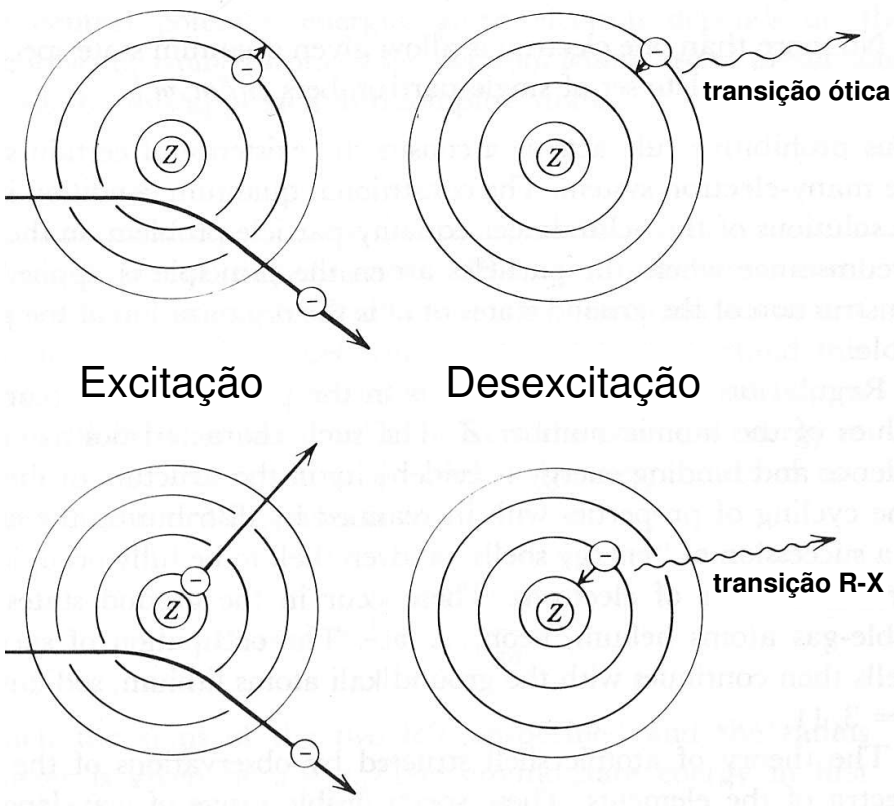
Os metais alcalinos (Li,Na,K,Rb..- 1 e^- na camada s) e os alcalinos terrosos (Be,Mg,Ca,Sr..- 2 e^- na camada s) possuem os maiores raios atômicos, aumento brusco depois de cada camada ou subcamada completada



A organização da tabela periódica reflete a distribuição dos e^- nas camadas mais externas dos átomos.

↓

Transições óticas



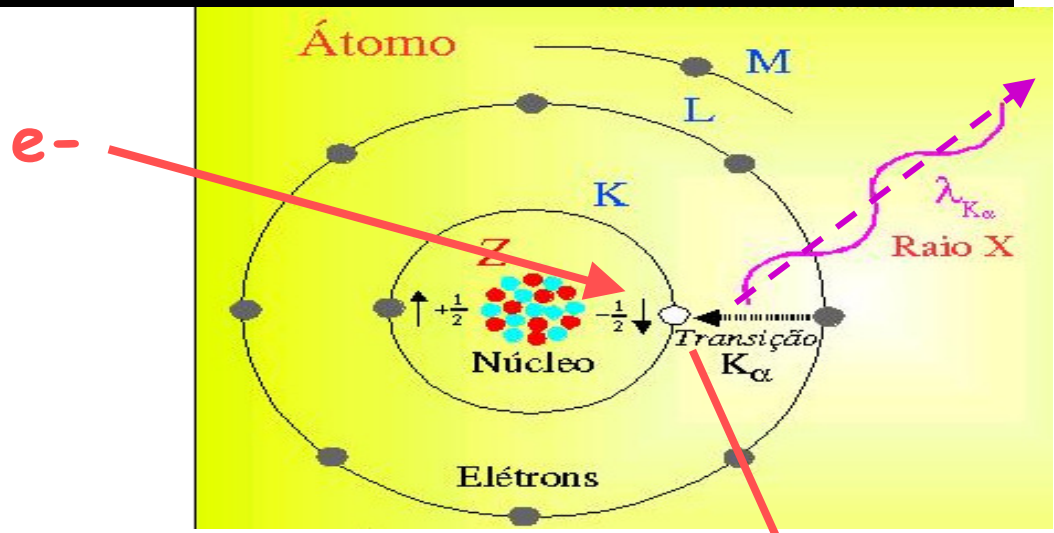
No entanto, é importante lembrar que a teoria de camadas também governa as camadas internas dos átomos, onde os e- são muito mais ligados e as energias envolvidas mais intensas.

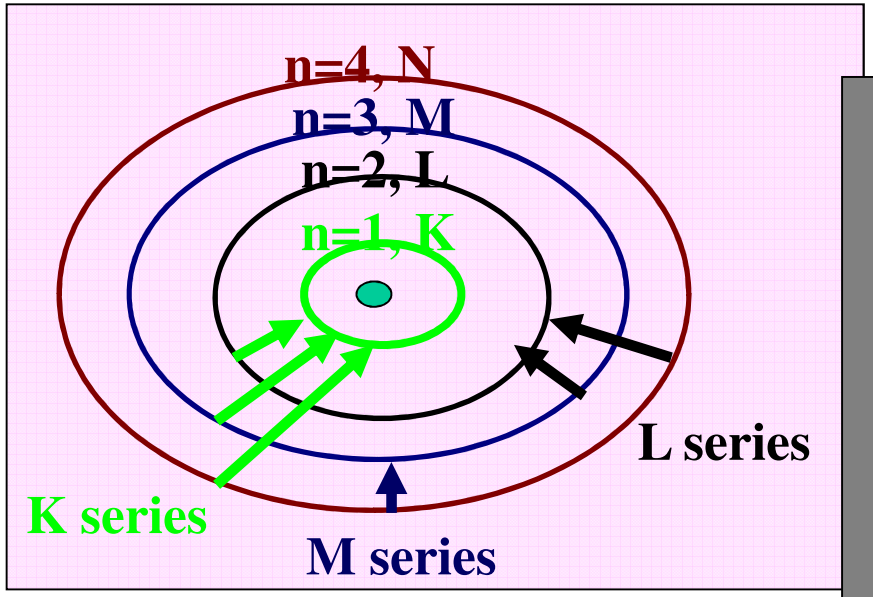
As transições eletrônicas de elétrons em camadas internas são acompanhadas de grande transferência de momento. Se um fóton é emitido, temos neste caso um raio-X com comprimento de onda (energia) característica de cada átomo.

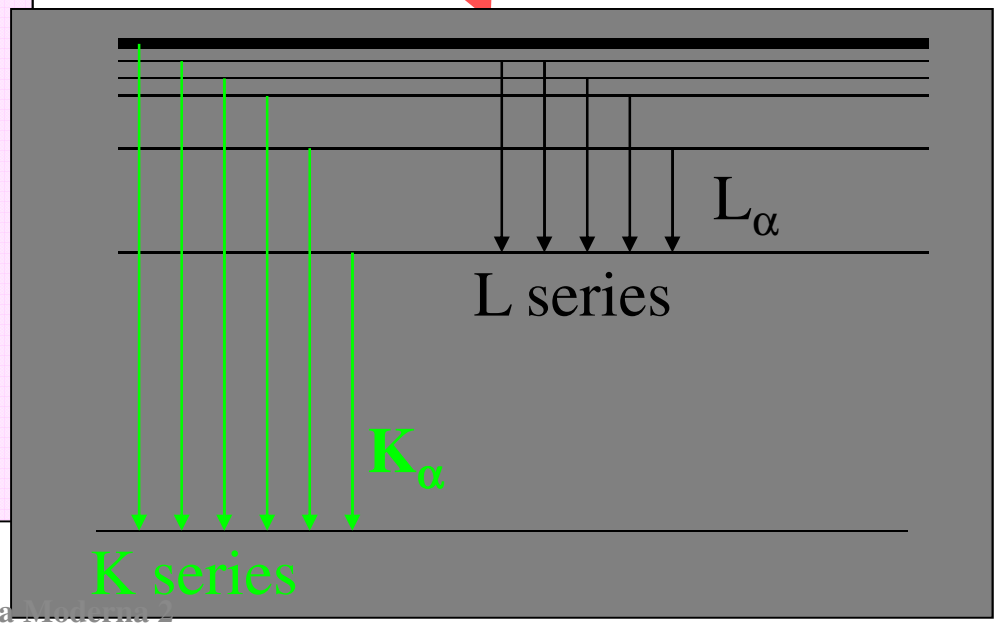
.

Espectros de Raio-X

Ionização e De-excitação



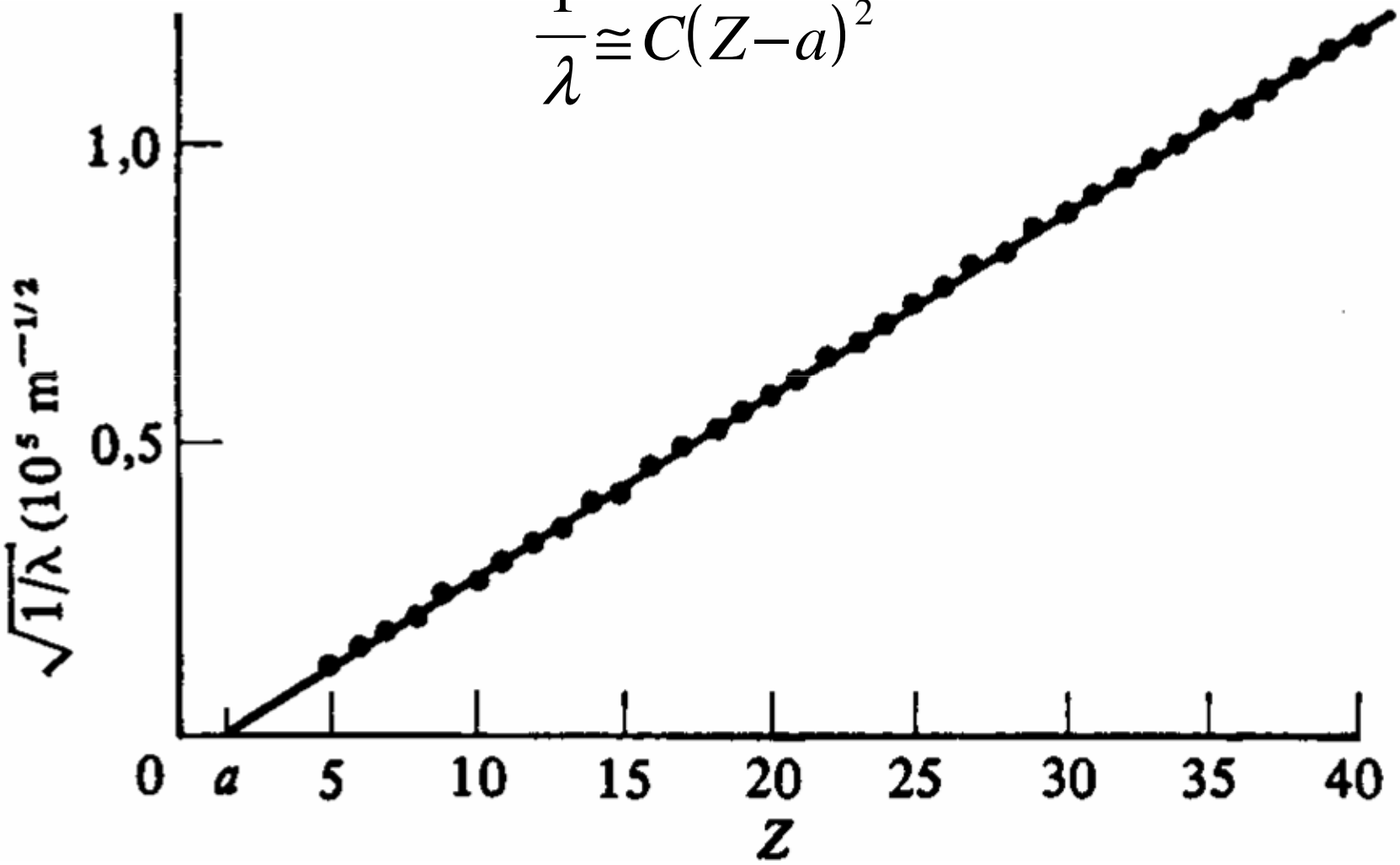




http://www.labdid.if.usp.br

Moseley, 1913

$$\frac{1}{\lambda} \cong C(Z-a)^2$$



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}

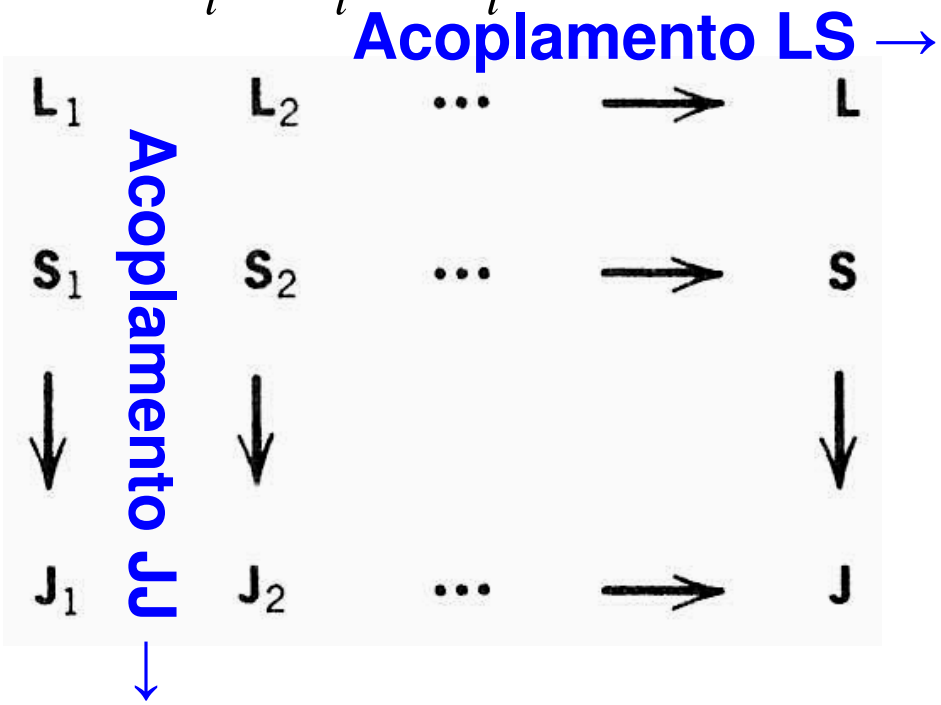
Esta interação spin-órbita começa a dominar a interação coulombiana residual, e um outro tipo de acoplamento deve ser usado, conhecido por acoplamento *JJ*(Z alto)

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:



Átomos com vários elétrons oticamente ativos

Olhando o acoplamento LS

orbital *p*: $\ell_1=1$, $\ell=|\ell_1-\ell_2|,|\ell_1-\ell_2|+1, \ldots\ldots,\ell_1+\ell_2-1,\ell_1+\ell_2=$ Átomo com 4p4d

orbital *d*: $\ell_2=2$ $\ell=1,2,3$

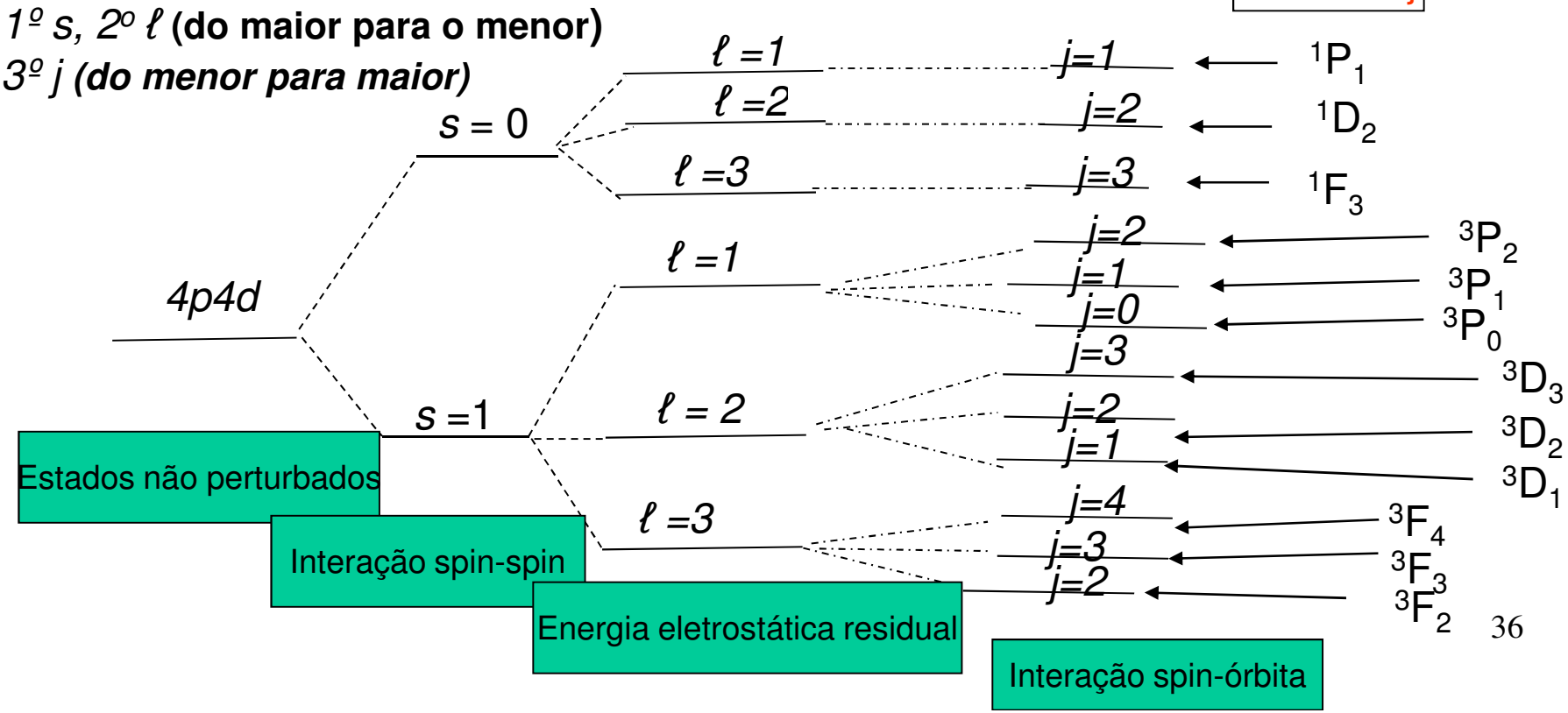
$\mathbf{s}_1 = ½$, $\mathbf{s}_2 = ½$ ⟶ $s = 0, 1$ } $s = 0$ (singleto) $(2s+1)=1$; $s = 1$ (tripleto) $(2s+1) = 3$

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

Ordem:

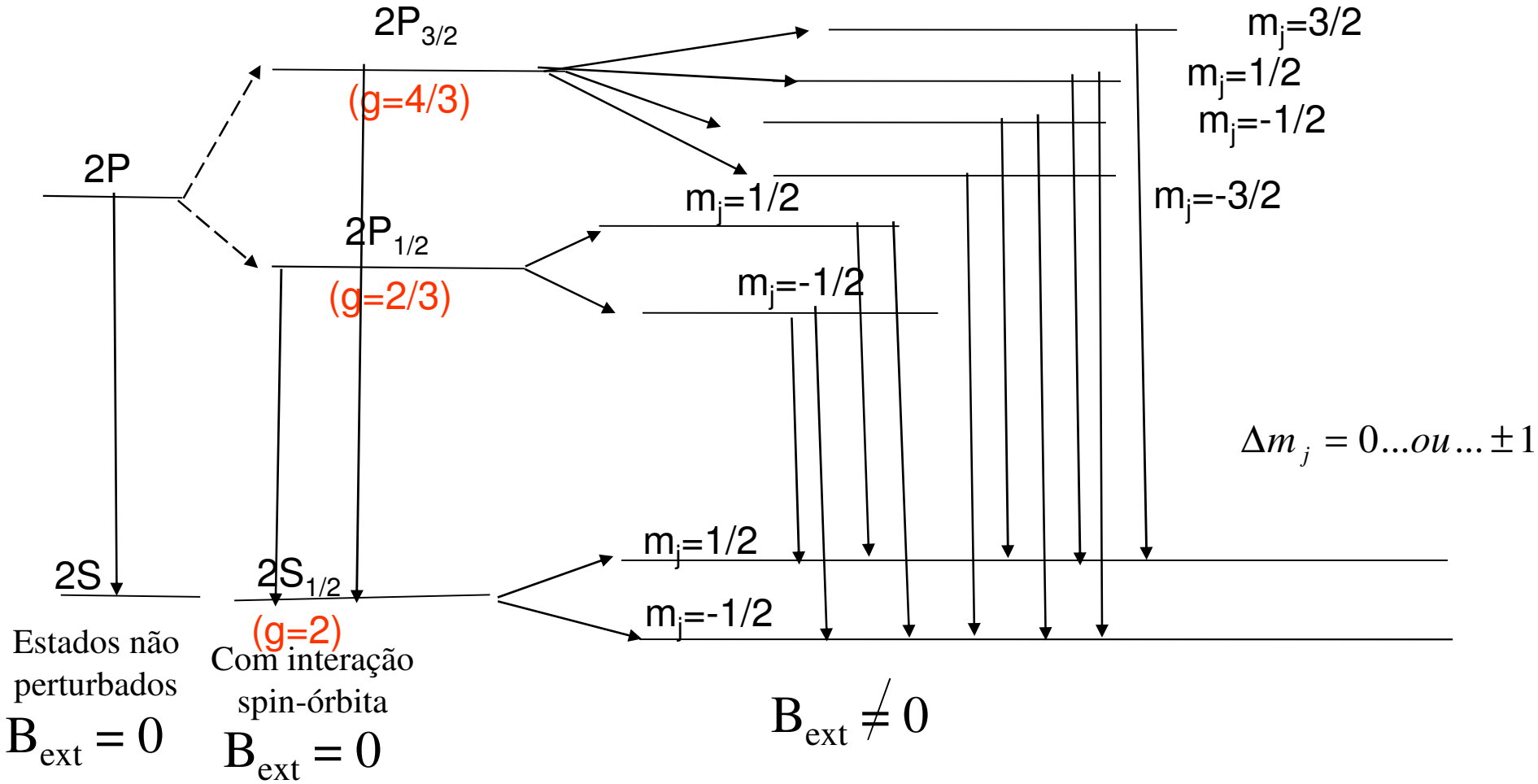
1º s, 2º ℓ **(do maior para o menor)**

3º j ***(do menor para maior)***



As projeções mj aparecem se aplicarmos um campo externo B

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



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:

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