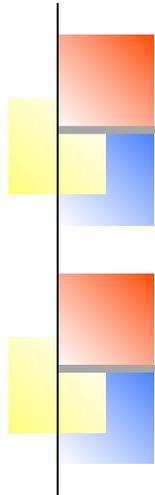


INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

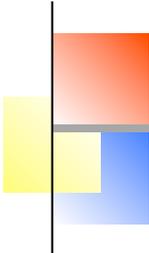
Física IV



Cap 42 – Física Atômica

Prof. Daniel Jonathan

Niterói, Abril/Maio 2014



Relembrando: Eq. de Schrödinger em 1D

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x)$$

Estratégia geral para analisar uma situação física usando esta equação

1. Proponha/chute um potencial $U(x)$ que sirva de **modelo** para a situação de interesse.
2. Encontre a solução geral para a equação de Schrödinger
3. Imponha as condições de contorno apropriadas, e descubra para quais valores de E existe uma solução que as obedece. Esses serão os níveis de energia permitidos para o sistema! As funções de onda correspondentes são chamadas **estados estacionários**
4. Estude as propriedades dos estados estacionários, notando por exemplo onde há mais probabilidade de encontrar a partícula, como seu comprimento de onda se comporta, etc.

Equação de Schrödinger em 3D

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi(\vec{r})$$

- $|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(x,y,z)|^2$ representa a densidade volumétrica de probabilidade da partícula ter posição $\vec{r} = (x, y, z)$.
- Para cada valor de E há em princípio 2 soluções independentes $\psi_1(\vec{r})$ e $\psi_2(\vec{r})$; Solução geral da forma

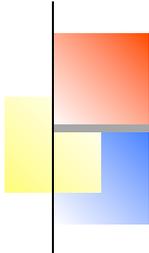
$$\psi(\vec{r}) = A\psi_1(\vec{r}) + B\psi_2(\vec{r})$$

- Para ser uma solução **física**, $\psi(\vec{r})$ deve satisfazer ainda condições de contorno:

1. É uma função contínua

2. Normalizada: $\iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r})|^2 dx dy dz = 1 \longrightarrow \psi(\vec{r}) \rightarrow 0$ para $|\vec{r}| \rightarrow \infty$

Em geral **só haverá soluções físicas para certos valores discretos de E**



Equação de Schrödinger em 3D

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi(\vec{r})$$

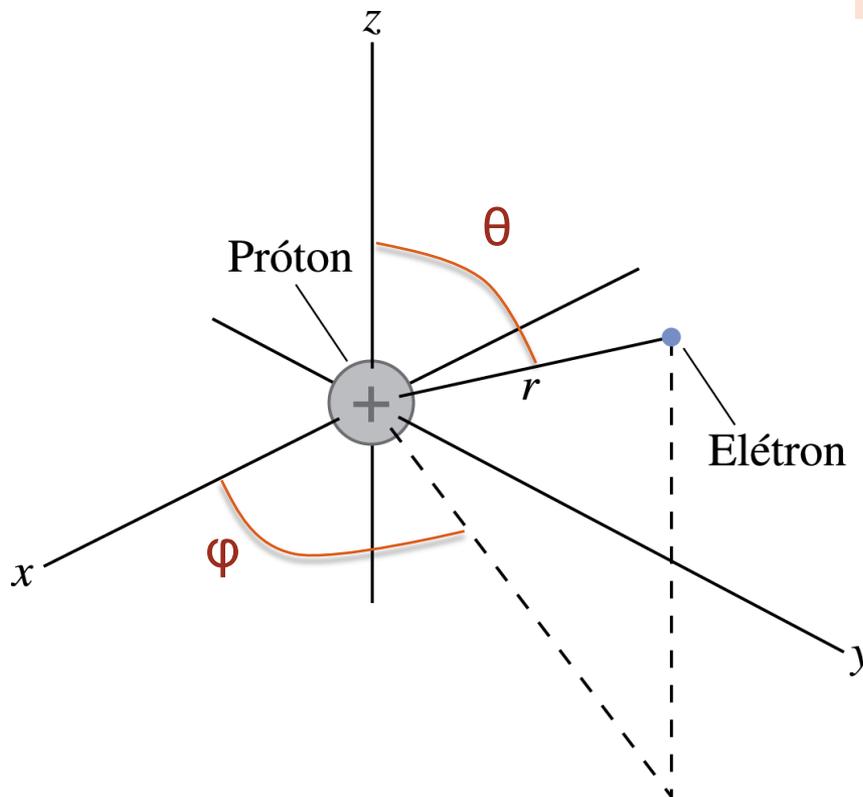
Estratégia geral para analisar uma situação física usando esta equação

1. Proponha/chute um potencial $U(\vec{r})$ que sirva de **modelo** para a situação de interesse.
2. Encontre a solução geral para a equação de Schrödinger
3. Imponha as condições de contorno apropriadas, e descubra para quais valores de E existe uma solução que as obedece. Esses serão os níveis de energia permitidos para o sistema! As funções de onda correspondentes são chamadas **estados estacionários**
4. Estude as propriedades dos estados estacionários, notando por exemplo onde há mais probabilidade de encontrar a partícula, como seu comprimento de onda se comporta, etc.

O átomo de Hidrogênio

Nesse caso: o elétron está submetido ao potencial eletrostático Coulombiano:

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$



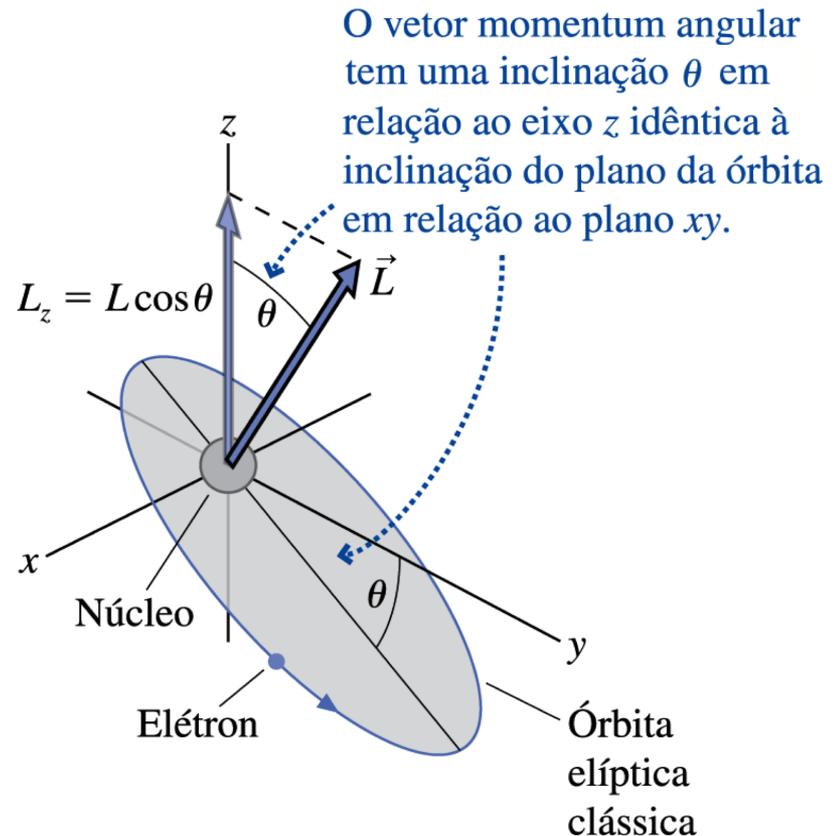
U só depende da distância r até o centro, não dos ângulos θ, φ (potencial *central*)

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U(r) = -\left[\frac{\partial}{\partial r} U(r)\right] \hat{r}$$

Momento angular: física clássica

Para um elétron numa órbita descrita pela física clássica, o momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ é um vetor perpendicular ao plano orbital, o qual é **conservado** durante todo o movimento. Seu módulo L pode ter qualquer valor, bem como sua componente L_z

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{L}}{dt} &= \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} \right) + \left(\vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} \right) \\ &= \vec{r} \times \vec{F} \\ &= 0 \text{ se } \vec{F} \propto \vec{r} \text{ (força central)}\end{aligned}$$

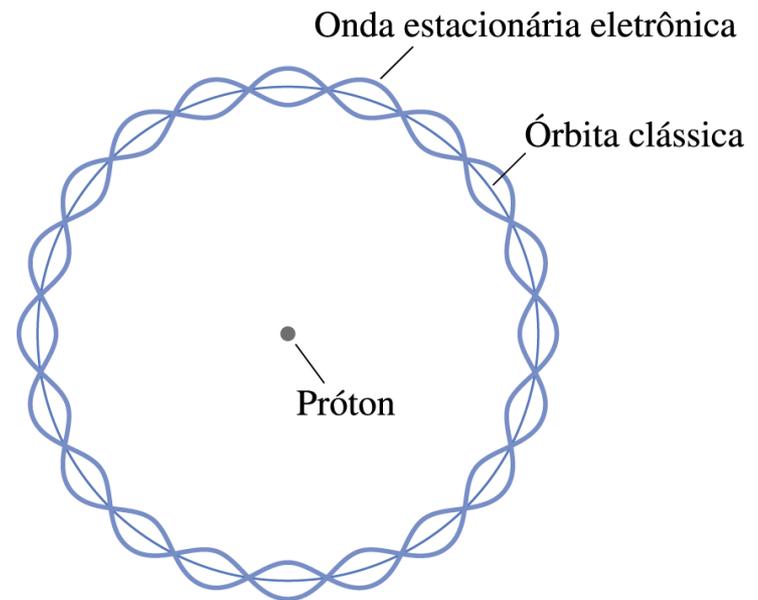


Momento angular na MQ

Já vimos que o modelo de Bohr prevê que, para um elétron em órbita circular, a componente L_z do momento angular só pode assumir valores da forma $m\hbar$, sendo m um número inteiro.

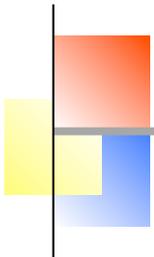
$$2\pi r = m\lambda = \frac{mh}{p}$$

$$L_z = pr = m\lambda = \frac{mh}{2\pi} = m\hbar$$



Isso continua valendo na MQ completa, em qualquer situação (não só para o átomo de H). Ainda, tem de ser verdade para todas as três componentes L_x, L_y, L_z

Momento angular na MQ



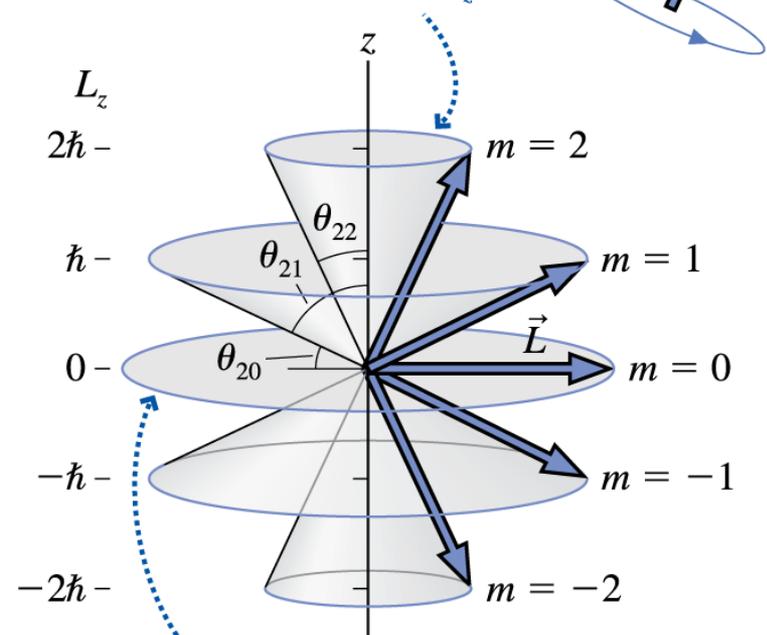
Problema: é geometricamente impossível ter um vetor que tenha ao mesmo $L_x = m_x \hbar$; $L_y = m_y \hbar$ e $L_z = m_z \hbar$ e ainda $L = l \hbar$ para algum inteiro l .

Análogo a ser impossível haver valores simultâneos de x e p bem-definidos para uma partícula

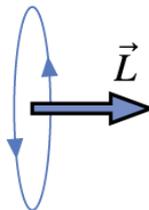
Ao invés de imaginarmos um vetor \mathbf{L} apontando numa direção específica, é mais correto pensá-lo como estando (necessariamente) em uma superposição de diversas direções, todas com mesmo L e L_z , mas com valores distintos de L_x e L_y

ex: $l = 2$

Se $m = 2$, \vec{L} situa-se em algum lugar na superfície deste cone com $L_z = 2\hbar$.



Se $m = 0$, \vec{L} situa-se em algum lugar deste disco sobre o plano xy . A órbita clássica associada ao elétron estaria em um plano vertical.



Pode-se mostrar que isto leva L a só poder assumir valores da forma $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, onde l é inteiro

O átomo de Hidrogênio

Solução da eq. de Schrödinger: os únicos valores de E que admitem soluções físicas são justamente

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} = -\frac{13,6eV}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Além disso, devido à conservação do momento angular, cada estado estacionário pode ainda ser caracterizado por valores específicos de L e L_z

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{e} \quad L_z = m\hbar$$

onde $0 \leq l \leq n - 1$ e $-l \leq m \leq l$

pois, dada uma energia total E_n , há um limite para o quão rápido o elétron pode estar girando ao redor do núcleo (vide próxima pág p/ detalhes)

$$\text{pois } L_z^2 < (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) = L^2$$

Derivação semiclassica de $l \leq n - 1$

Relembrando: a energia total de um elétron clássico à distância r é

$$E_{tot}(r) = K(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Níveis do átomo de H quântico: $E_n = E_{tot}(r = n^2 a_B) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a_B}$

$$\text{onde } a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \text{ (raio de Bohr)}$$

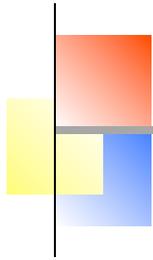
A parte *rotacional* da energia cinética do elétron é

$$K_{rot}(r) = \frac{p_{tangente}^2}{2m} = \frac{|\vec{r} \times \vec{p}|^2}{2mr^2} = \frac{L^2}{2mr^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

$$\text{Como } K_{rot} < K = E_{tot} - U: \quad \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m(n^2 a_B)^2} < +\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a_B}$$

Simplificando e substituindo o valor de a_B : $\frac{l(l+1)}{n^2} < 1 \Rightarrow l \leq n - 1 \quad !!$

Os níveis de Energia do átomo de Hidrogênio



No H, a energia total E_n só depende de n ; veremos adiante que para outros átomos ela dependerá tanto de n como de l

Para um dado E_n , quanto maior for l , maior é a energia cinética rotacional do elétron, e menor é a sua energia potencial.

	Número quântico l	0	1	2	3
	Símbolo	s	p	d	f
		----- Limite de ionização -----			
n	$E = 0$ eV				
4	-0,85 eV	<u>4s</u>	<u>4p</u>	<u>4d</u>	<u>4f</u>
3	-1,51 eV	<u>3s</u>	<u>3p</u>	<u>3d</u>	
2	-3,40 eV	<u>2s</u>	<u>2p</u>		
1	-13,60 eV	<u>1s</u>			

Estado fundamental
elétron não orbita!
($l = 0!$)

Eq. de Schrödinger: coords esféricas

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(\vec{r})$$

Laplaciano

$$\begin{aligned} \nabla^2 &\equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned}$$

Separação de variáveis: procuramos soluções da forma

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

função de
onda radial

função de onda
angular

Normalização em coords esféricas

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

função de
onda radial

função de
onda angular

Condição de
normalização

$$1 = \iiint_{-\infty}^{\infty} dx dy dz |\psi(x, y, z)|^2$$
$$= \left(\int_0^{\infty} dr r^2 |R(r)|^2 \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin^2 \theta |Y(\theta, \phi)|^2 \right)$$
$$= \underbrace{\left(\int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 |R(r)|^2 \right)}_{=1 \text{ (normalização radial)}} \underbrace{\left(\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin^2 \theta |Y(\theta, \phi)|^2 \right)}_{=1 \text{ (normalização angular)}}$$

Podemos escolher
ainda

Densidade de probabilidade radial

$$\int_0^{\infty} dr \underbrace{4\pi r^2 |R(r)|^2}_{\text{densidade de probabilidade radial, ou } P_{\text{rad}}(r)} = 1$$

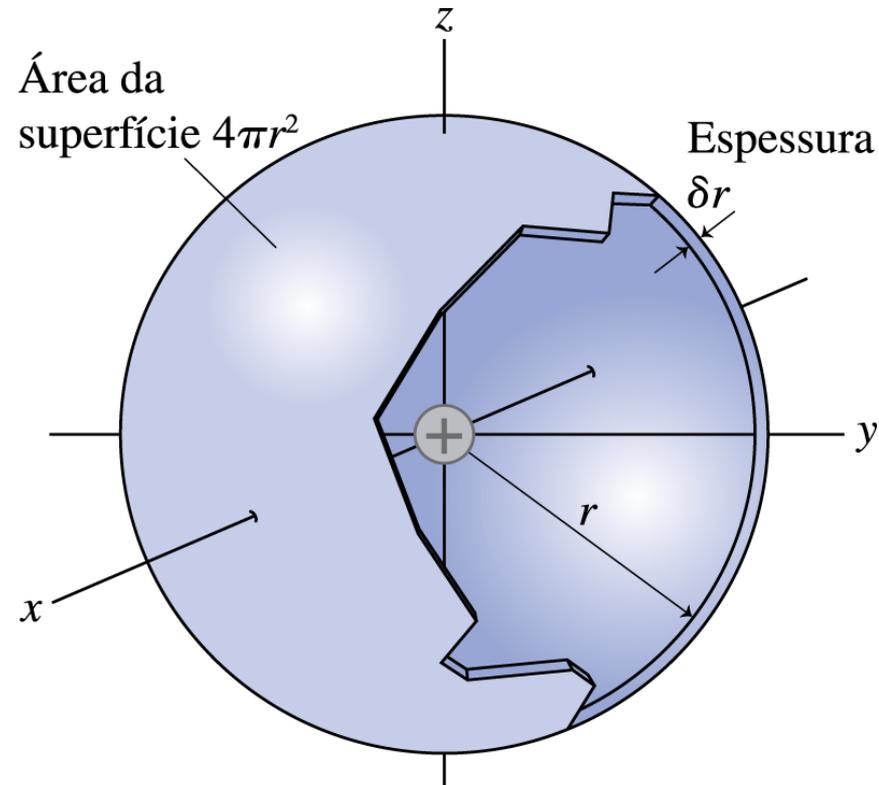
densidade de probabilidade radial, ou $P_{\text{rad}}(r)$

Interpretação: a quantidade

$$P_{\text{rad}}(r) \delta r = |R(r)|^2 4\pi r^2 \delta r$$

representa a probabilidade de encontrar o elétron em algum ponto da casca esférica de raio r e espessura δr .

A probabilidade de encontrar o elétron em um ponto entre $r = r_{\text{min}}$ e $r = r_{\text{max}}$ é



$$P(r_{\text{min}} \leq r \leq r_{\text{max}}) = \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} P_{\text{rad}}(r) dr = 4\pi \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} r^2 |R^2(r)| dr$$

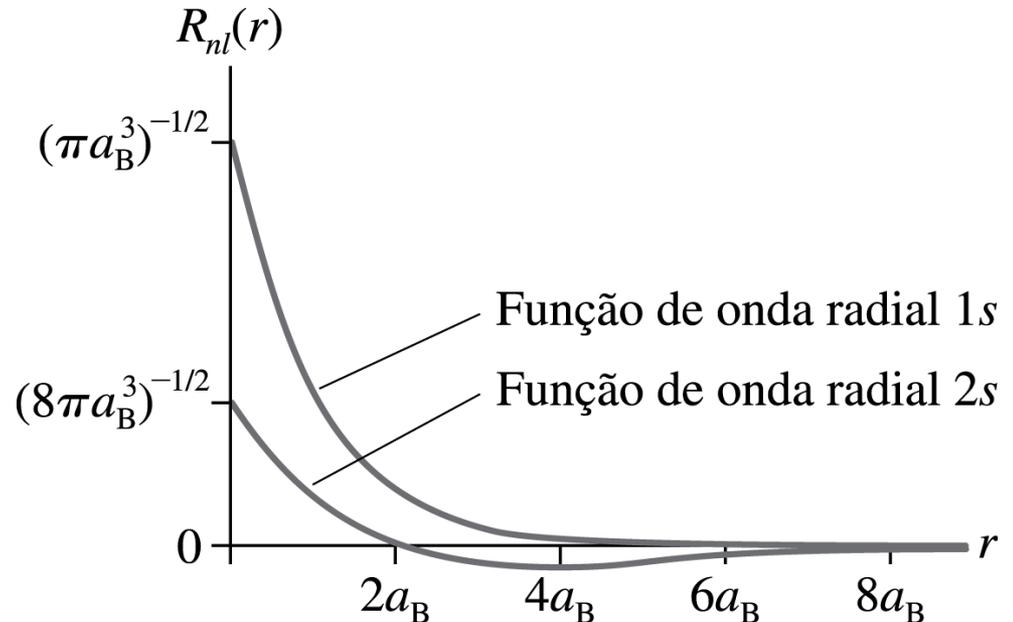
Funções de onda radiais para o átomo de Hidrogênio

Funções de onda para $n = 1$ e $l = 0$ (1s) e $n = 2$, $l = 0$ (2s)

$$R_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}$$

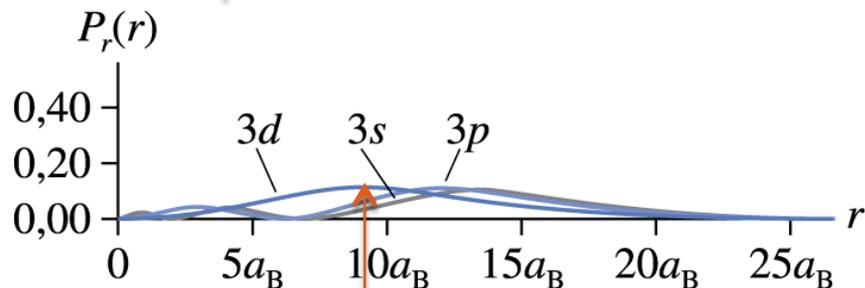
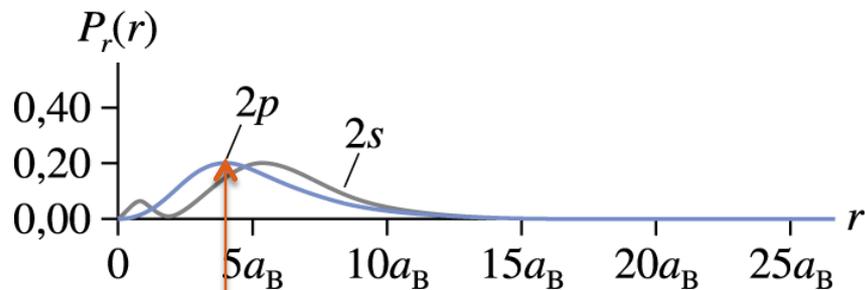
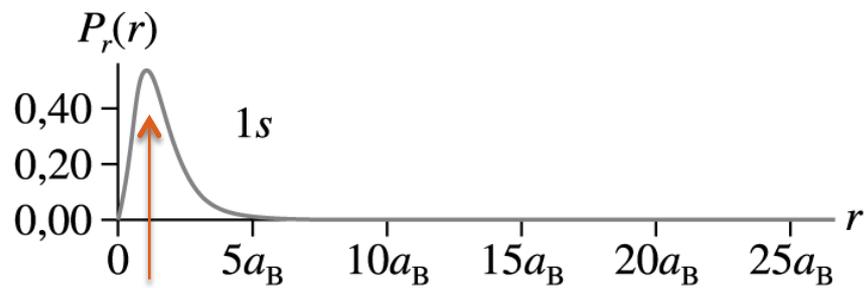
$$R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-r/2a_B}$$

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{\sqrt{24\pi a_B^3}} \left(\frac{r}{2a_B}\right) e^{-r/2a_B}$$



Densidades de probabilidade radial

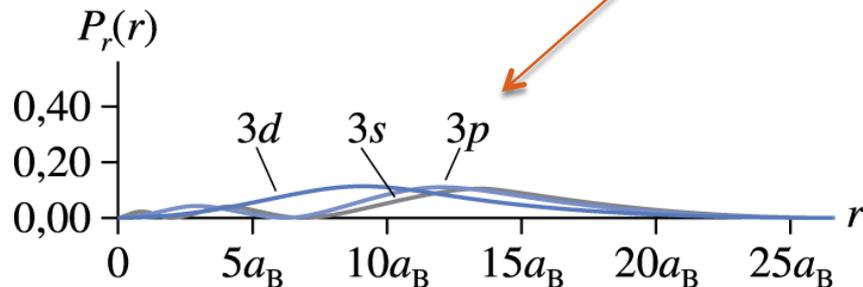
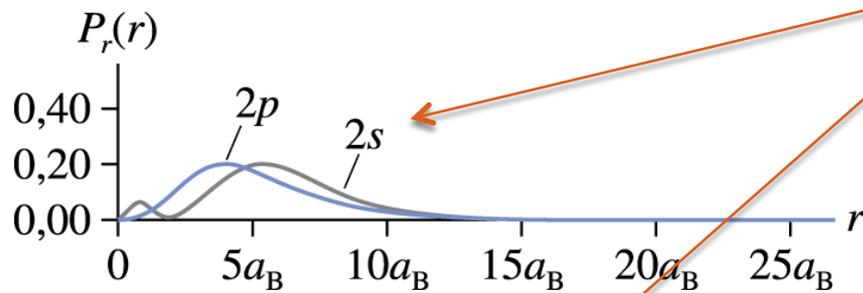
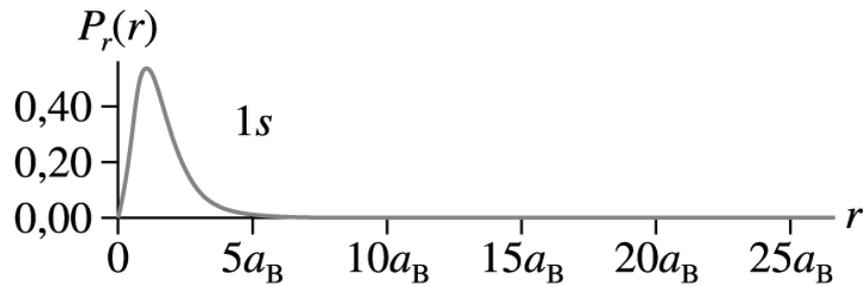
$P_{\text{rad}}(r)$ versus r



- 1) Estados $1s$, $2p$, $3d, \dots$ ($n, l = n-1$) [i.e., l máximo] têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).

Densidades de probabilidade radial

$P_{\text{rad}}(r)$ versus r

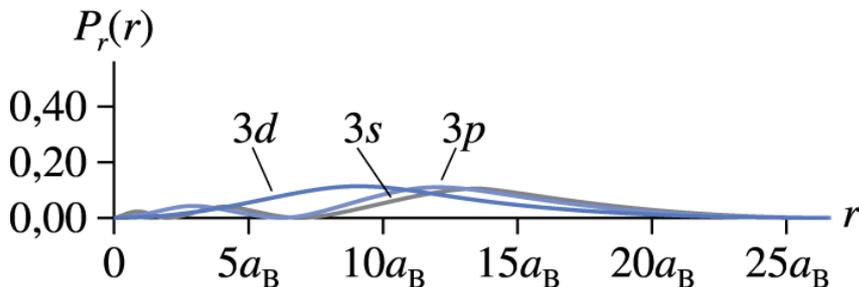
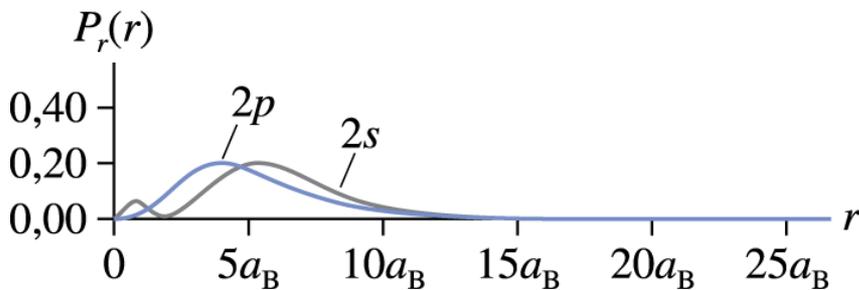
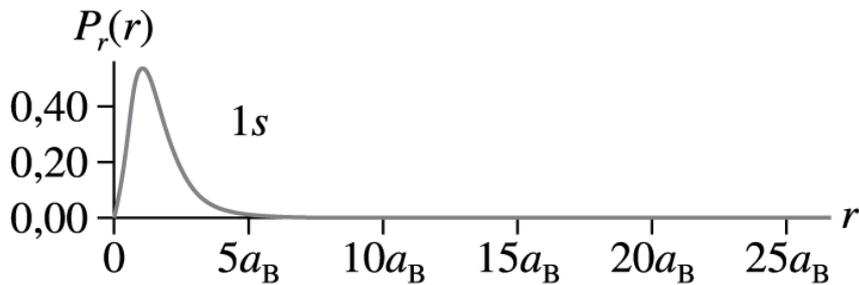


1) Estados $1s$, $2p$, $3d, \dots$ ($n, l = n-1$) [i.e., l máximo] têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).

2) Para um dado n , quanto menor é l , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$ (pois menor $l \rightarrow$ menor energia rotacional \rightarrow maior energia potencial $U(r) = -ke^2/r \rightarrow$ maior distância r)

Densidades de probabilidade radial

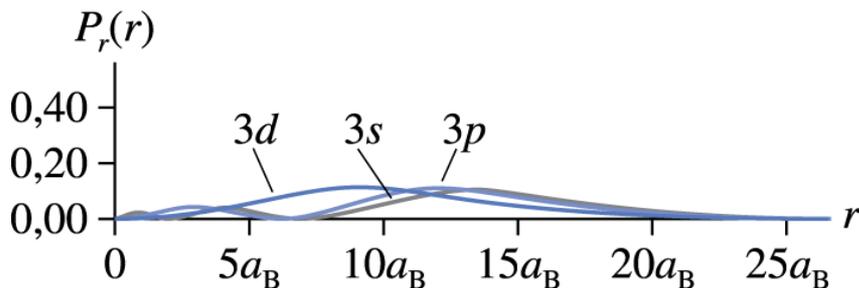
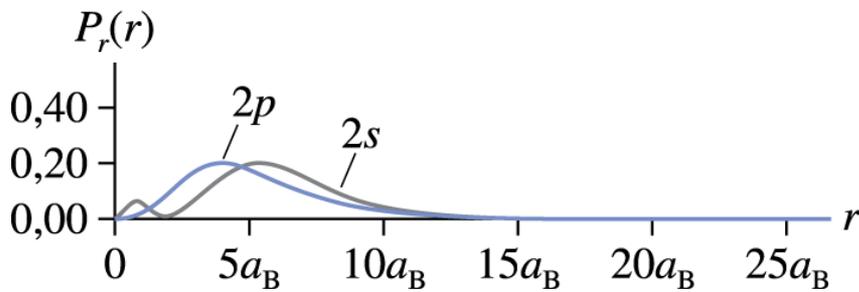
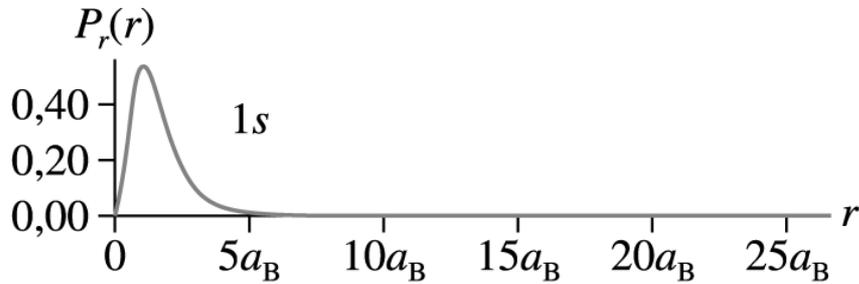
$P_{\text{rad}}(r)$ versus r



- 1) Estados $1s, 2p, 3d, \dots$ ($l = n-1$, i.e., l máximo] atingem o maior $P_{\text{rad}}(r)$ no ponto $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).
- 2) Para um dado n , quanto menor é l , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$ (pois menor $l \rightarrow$ menor energia rotacional \rightarrow maior energia potencial $U(r) = -ke^2/r \rightarrow$ maior distância r)
- 3) O estado n, l tem $n - l$ picos na distribuição radial. O pico principal fica próximo de $r = n^2 a_B$.

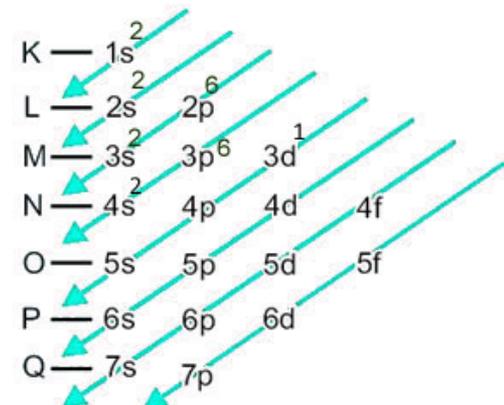
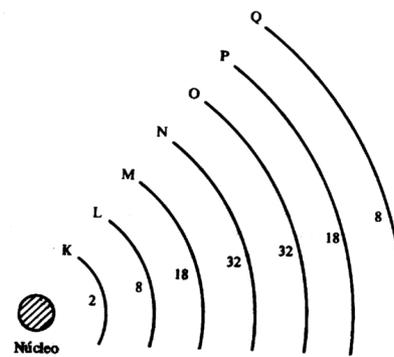
Probabilidade radial: onde está o pico?

$P_{\text{rad}}(r)$ versus r



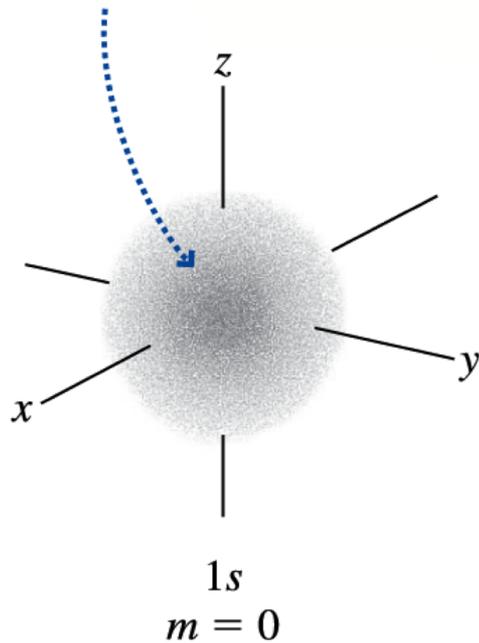
- 1) Para $n = 1$; a_B
- 2) Para $n = 2$; entre $3a_B$ e $7 a_B$
- 3) Para $n = 3$; entre $8 a_B$ e $15a_B$

Faixas distintas! Base do modelo de camadas do átomo usado na química !

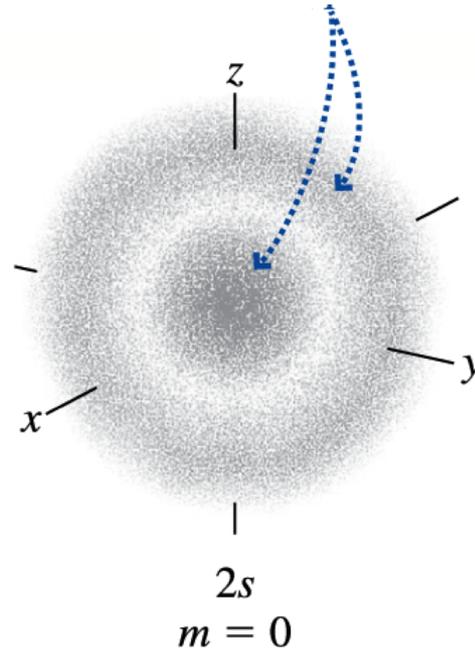


Átomo de Hidrogênio: funções de onda tridimensionais

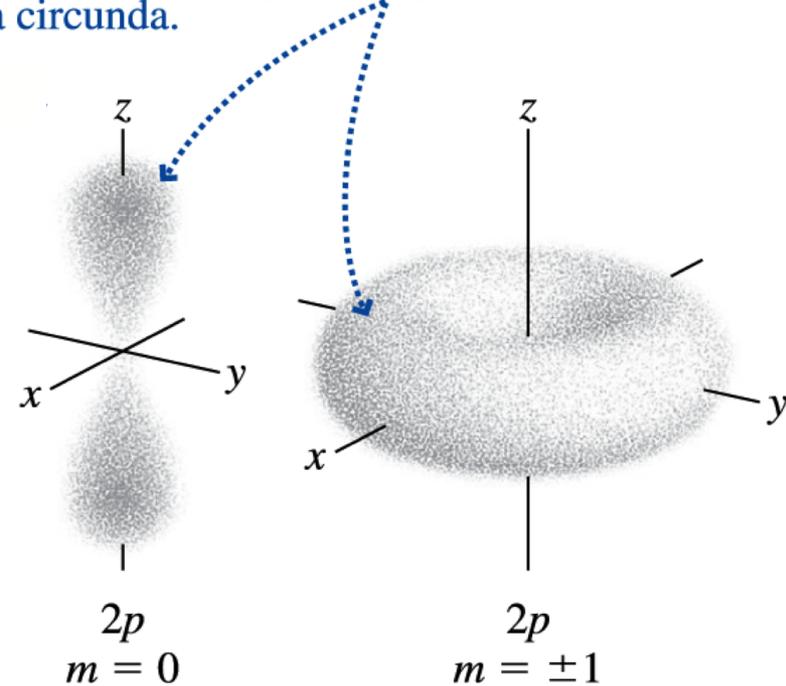
Um elétron no estado $1s$ tem maior densidade de probabilidade de ser encontrado na origem.



Um elétron no estado $2s$ tem maior densidade de probabilidade de ser encontrado tanto na origem quanto em uma camada esférica que a circunda.



A probabilidade de encontrar elétrons p é maior em algumas direções do que em outras.



v. tb o simulador 'átomo de Hidrogênio', disponível na página do curso.
Obs: use a opção 'Complex orbitals (phys.)'

Átomo de Hidrogênio

Ex. 42.3 Mostre que um elétron no estado 2p tem maior probabilidade de ser encontrado em $r = 4a_B$.

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{\sqrt{24\pi a_B^3}} \left(\frac{r}{2a_B} \right) e^{-r/2a_B}$$

dica: lembre que $P_{\text{rad}}(r) = |R(r)|^2 4\pi r^2 !$

Momento magnético orbital do elétron

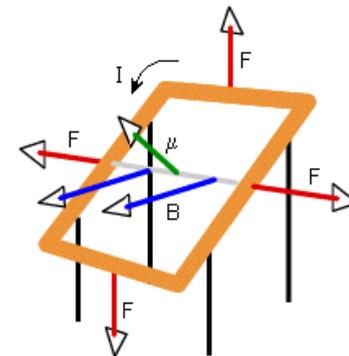
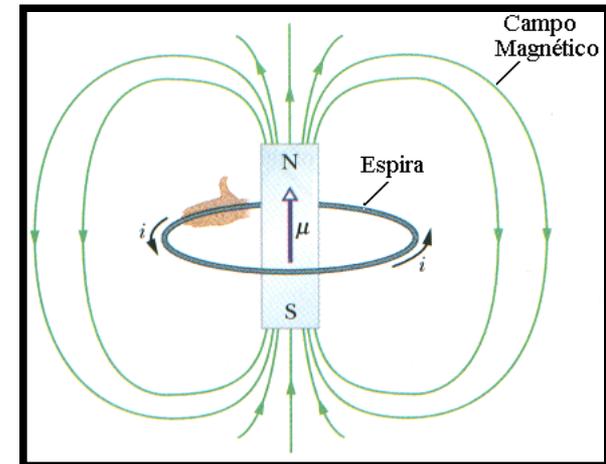
Relembre (Física II): uma *espira de fio de área A* pela qual passa *corrente I* se comporta como um *dipolo magnético (ímã)*, com momento magnético

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

($\vec{\mu}$ aponta perpendicular ao plano da espira, de acordo com a regra da mão direita)

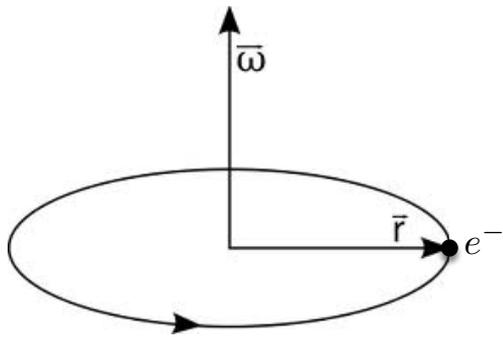
2 implicações:

- 1) A espira *gera* um campo \mathbf{B} semelhante ao gerado por um ímã permanente
- 2) A espira *sofre um torque* $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ext}$ na presença de um campo externo \mathbf{B}_{ext}



Momento magnético orbital do elétron

Raciocinando “à la Bohr”: um átomo deve então possuir um momento magnético devido ao movimento orbital do elétron!



$$I = \frac{dq}{dt} = -\frac{-e}{T} = -\frac{e\omega}{2\pi}$$

$$\mu = I\pi r^2 = -\frac{e\omega r^2}{2}$$

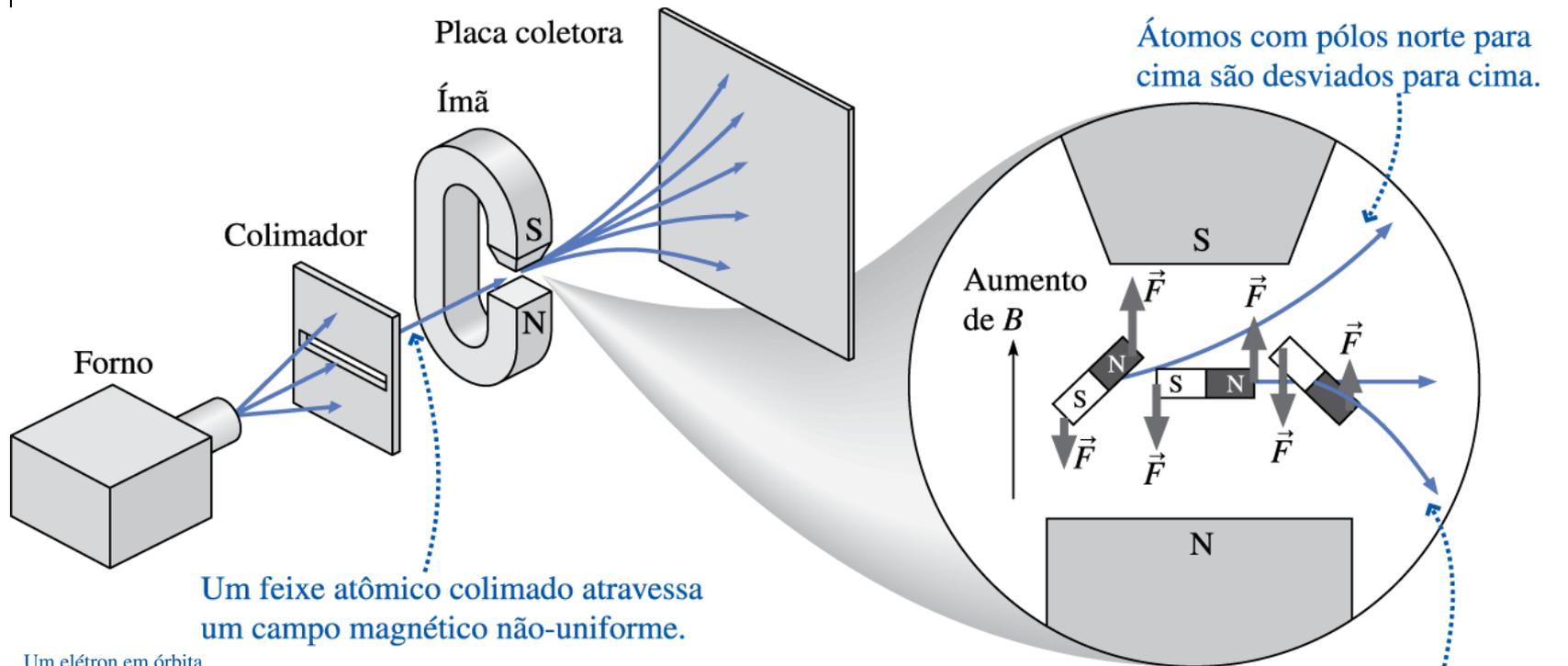
Ainda: este mom. magnético deve ser **proporcional ao mom. angular orbital**

$$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = m_e \omega r^2 \quad \longrightarrow \quad \vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

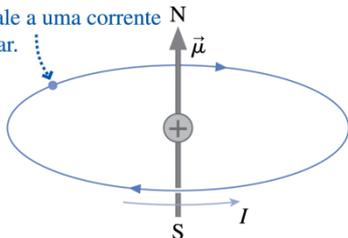
Mas como L é quantizado, o mesmo deve valer para μ !

$$\mu^2 = l(l+1)\mu_B^2 \quad \text{e} \quad \mu_z = m\mu_B \quad \text{onde} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{mágneton de Bohr})$$

Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)



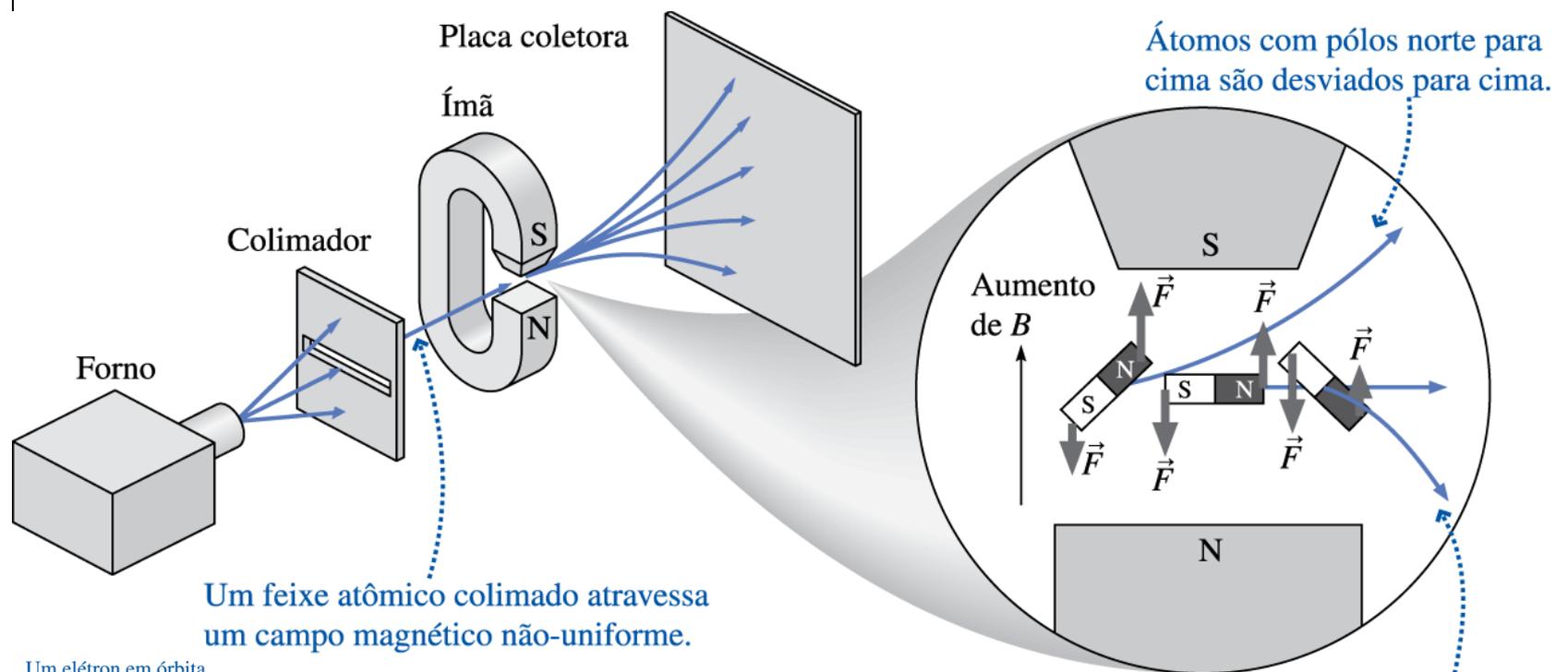
Um elétron em órbita equivale a uma corrente circular.



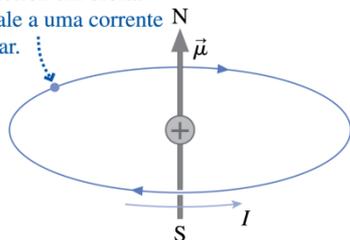
Uma corrente circular gera um momento magnético com pólos magnéticos norte e sul.

Ainda... usaram um átomo num estado com $l = 0$!

Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)



Um elétron em órbita equivale a uma corrente circular.

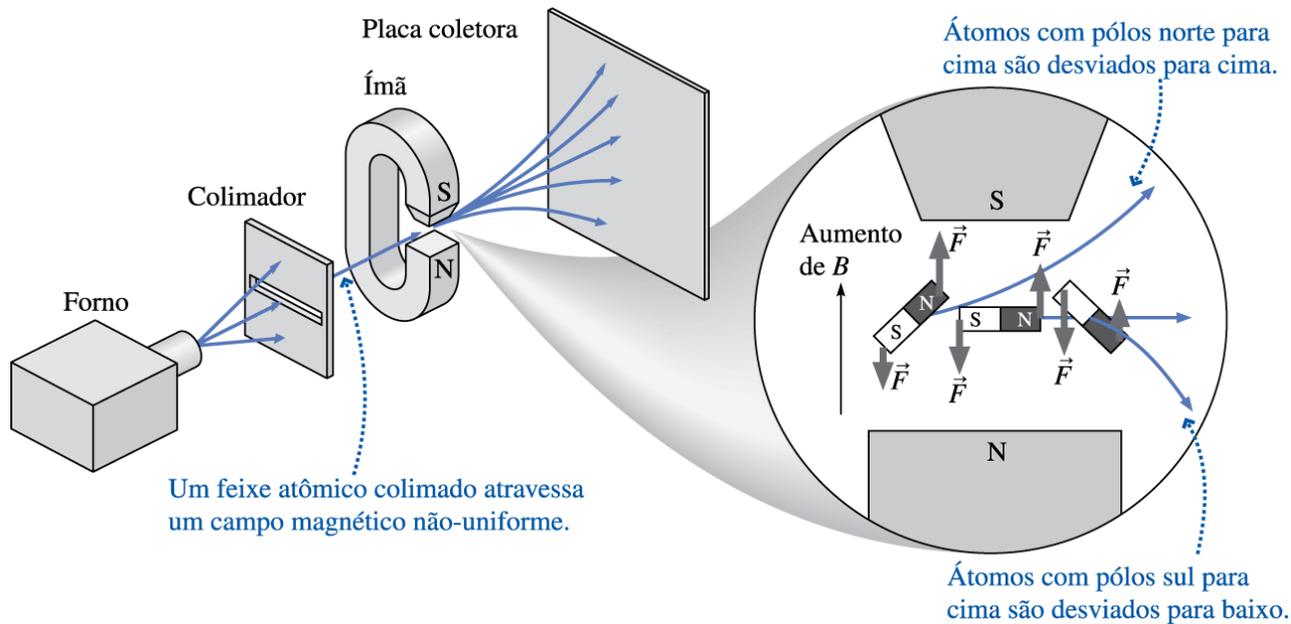


Uma corrente circular gera um momento magnético com pólos magnéticos norte e sul.

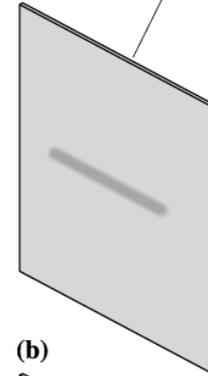
Ainda... usaram um átomo num estado com $l = 0$!

Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)

O que seria esperado?

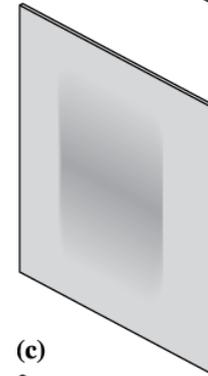


(a) Placa coletora



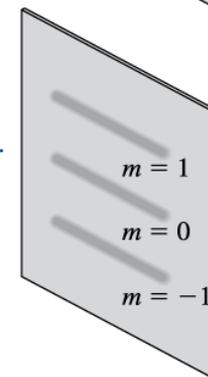
Sem campo magnético: não ocorre deflexão; todos os átomos atingem o centro.

(b)



Átomos clássicos: L_z assume valores em um intervalo contínuo; logo, há uma gama contínua de desvios.

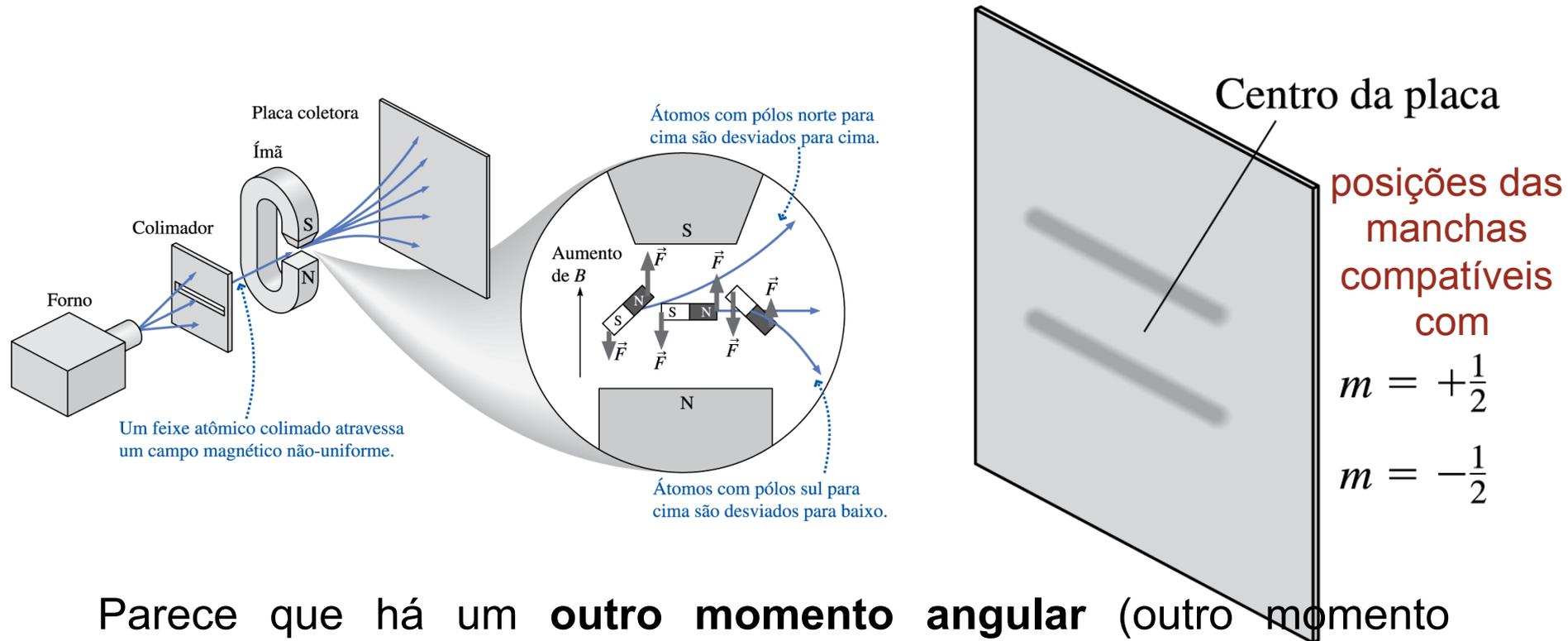
(c)



Átomos quânticos com $l = 1$: há três valores possíveis de L_z e, conseqüentemente, três grupos de átomos.

O spin do elétron

Resultado: observou-se **duas linhas!** Nem um contínuo (prev. clássica, nem uma única linha ($1s, l = 0$), nem um número ímpar ($2l + 1$)

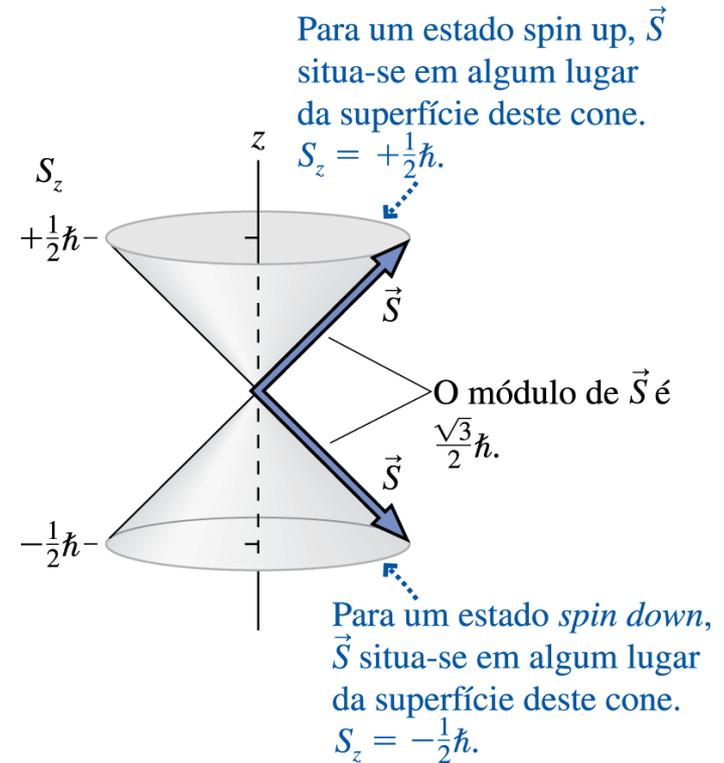
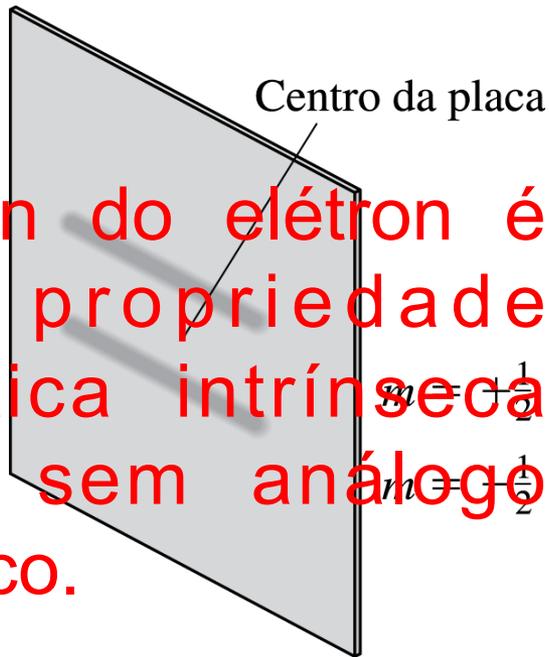


Parece que há um **outro momento angular** (outro momento magnético), além do orbital. Como ele **não pode ser devido à rotação do próprio elétron (pois m é semi-inteiro)**, concluiu-se que o elétron possui um momento magnético *intrínseco* (Spin).

O spin do elétron

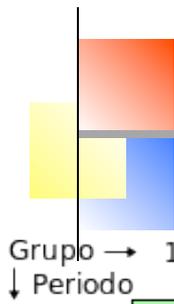
O momento angular de spin S possui uma componente z (S_z) onde $S_z = m_s \hbar$, onde $m_s =$ número quântico de spin ($m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$).

O spin do elétron é uma propriedade quântica intrínseca dele, sem análogo clássico.



Assim, precisamos de quatro números quânticos para caracterizar os estados estacionários de um átomo (n, l, m, m_s)

MQ e os elementos químicos



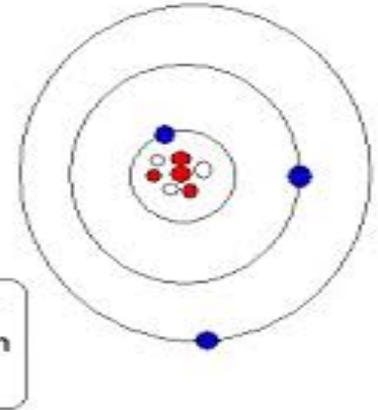
Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo



Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

Além da interação dos elétrons com o núcleo, temos agora também a repulsão elétron-elétron



Energia potencial total (difícil demais):

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \sum_{i=1}^Z -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Aproximação (muito boa): cada elétron enxerga um potencial *efetivo*, dado pela interação com o núcleo mais um potencial central *médio* devido a todos os outros elétrons (“Aproximação de partículas independentes”)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$

Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i) \quad \dots \text{mas quem é } U_{elet}(r_i)?$$

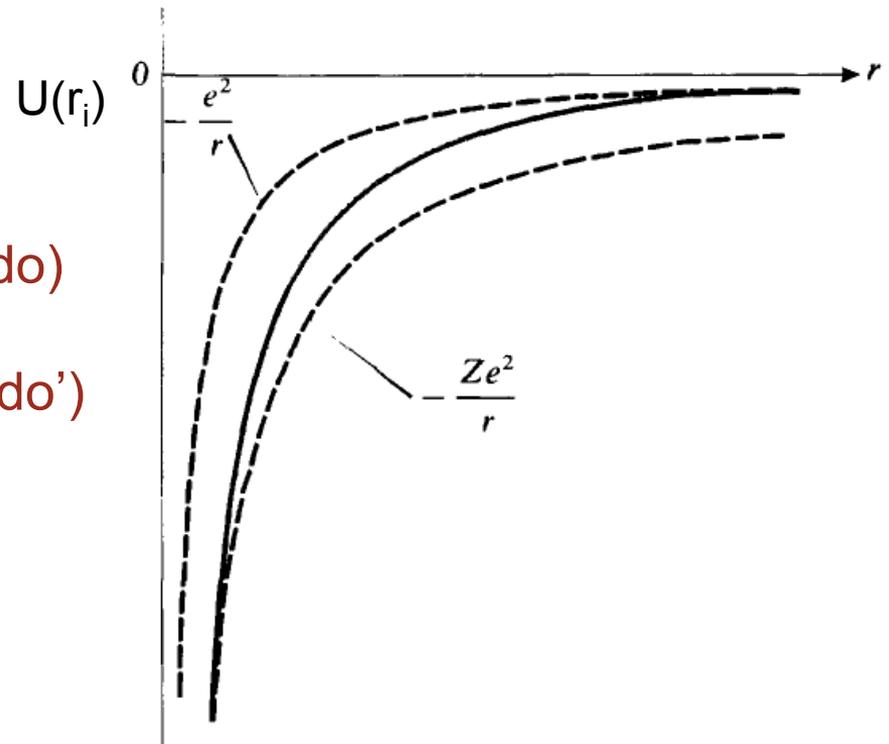
Intuitivamente: um elétron enxerga um núcleo parcialmente 'blindado' pelos outros.

Quanto mais longe do núcleo, mais 'blindado' o núcleo parecerá, e vice-versa

$$U(r_i) \approx -ke^2/r_i \text{ para } r \rightarrow \infty \text{ (núcleo blindado)}$$

e

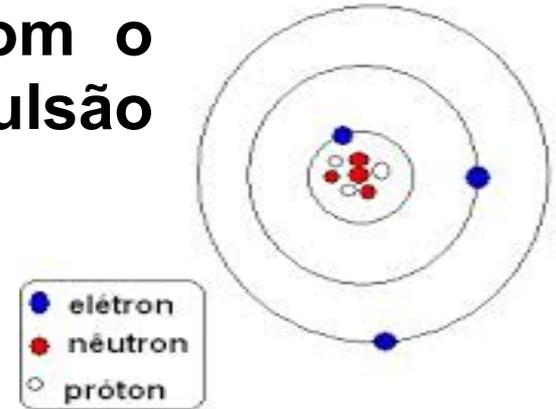
$$U(r_i) \approx -kZe^2/r_i \text{ para } r \rightarrow 0 \text{ (núcleo 'pelado')}$$



Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

Além da interação dos elétrons com o núcleo, temos agora também a repulsão elétron-elétron

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$



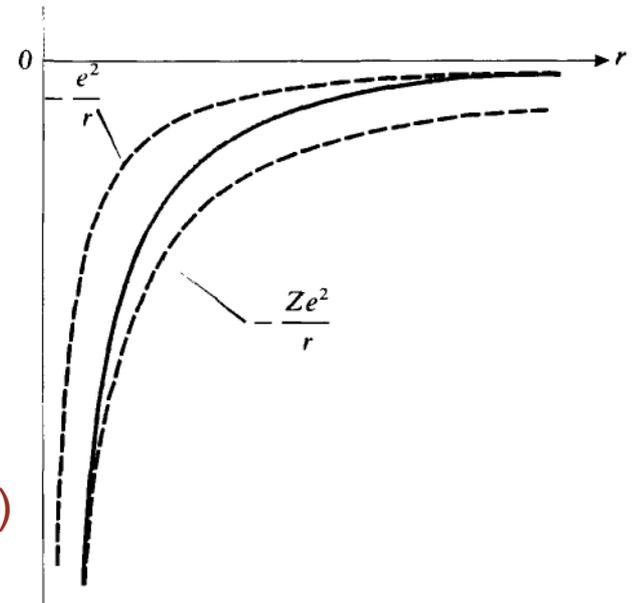
para resolver: só plugar na eq. de Schrödinger 3D...

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(\vec{r})$$

... mas quem é $U_{elet}(r_i)$?

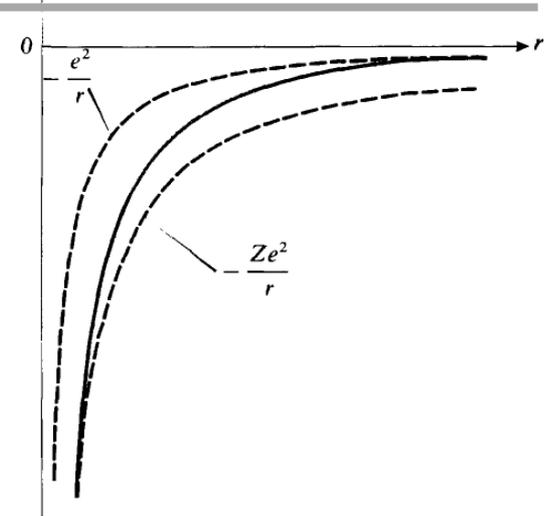
Intuitivamente: $U(r_i) \approx -ke^2/r_i$ para $r \rightarrow \infty$ (núcleo blindado)

e $U(r_i) \approx -kZe^2/r_i$ para $r \rightarrow 0$ (núcleo 'pelado')



Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$



para resolver: só plugar na eq. de Schrödinger 3D...

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(\vec{r})$$

... mas ainda não sabemos quem deve ser $U_{elet}(r_i)$, pois depende de onde estão os outros elétrons!

Solução: método iterativo (ainda difícil demais p/ este curso...):

- (i) Chutar possíveis soluções p/ $\psi(r)$,
- (ii) Calcular $U_{elet}(r)$ resultante,
- (iii) resolver no computador a eq. de Schrödinger acima,
- (iv) usar novas soluções para gerar novo $U_{elet}(r)$,
- (v) repetir várias vezes até tudo ficar auto-consistente...

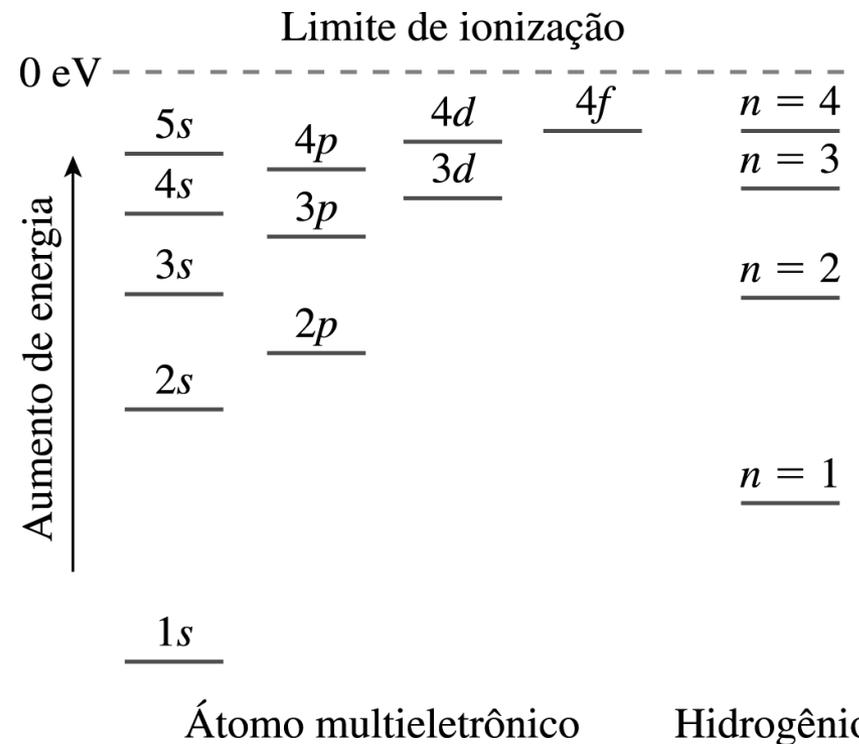
Mesmo sem fazer nada disso, podemos entender várias propriedades das soluções...

Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$

Observação-chave: como $U(r)$ é ainda um potencial central, segue valendo a conservação do momento angular L . Assim:

- Funções de onda continuam sendo indexadas pelos mesmos números quânticos n, l, m, m_s do Hidrogênio.
- Dependência angular dessas funções com l, m (forma dos orbitais) segue a mesma.
- As energias em geral dependem tanto de n como de l (mas não de m ou m_s)

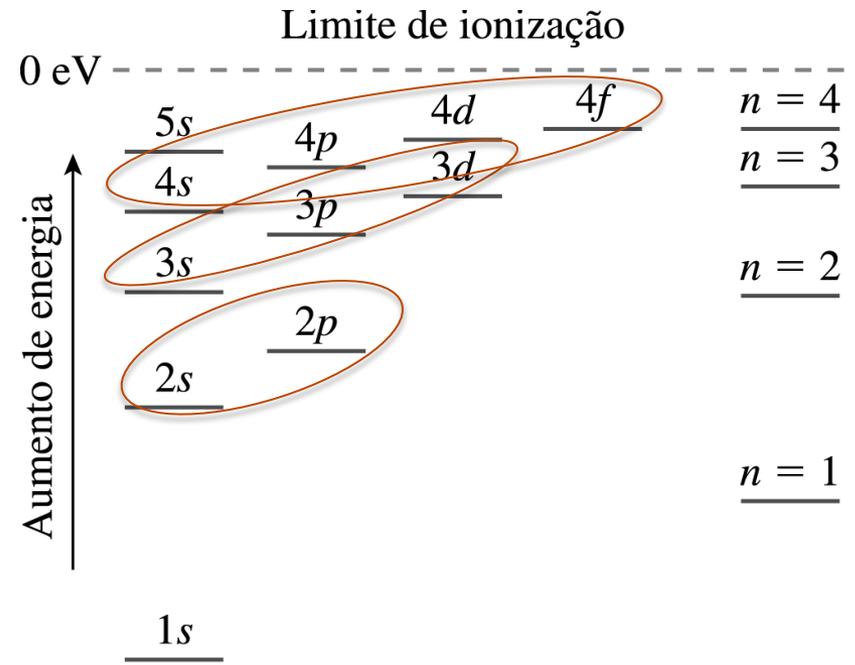


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$

Observamos ainda que:

- Para um dado n , as energias ***aumentam com l***

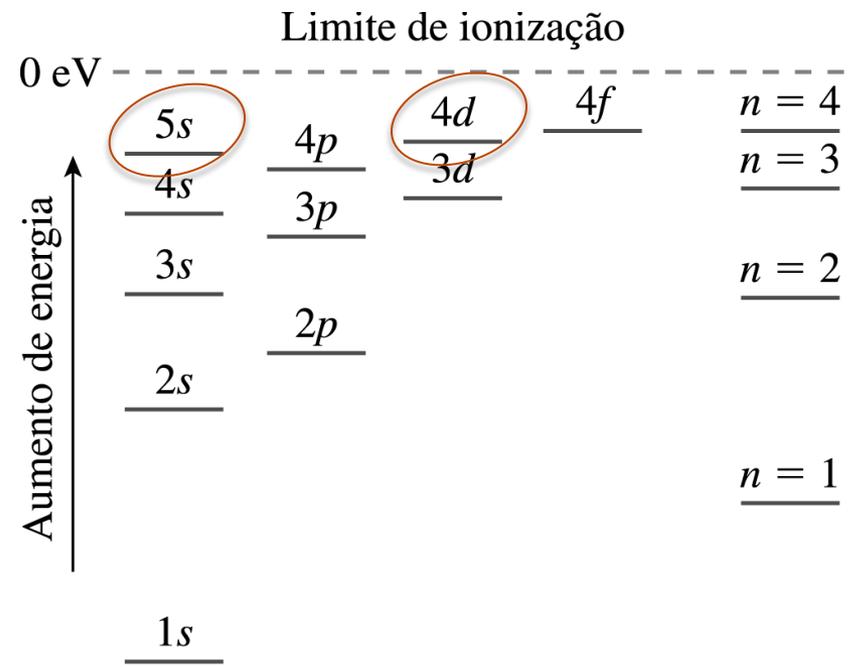


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$

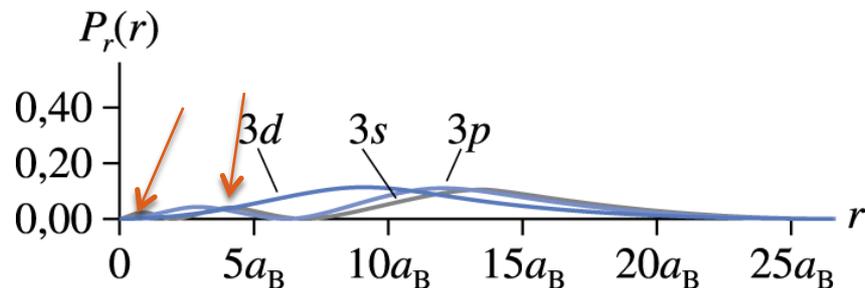
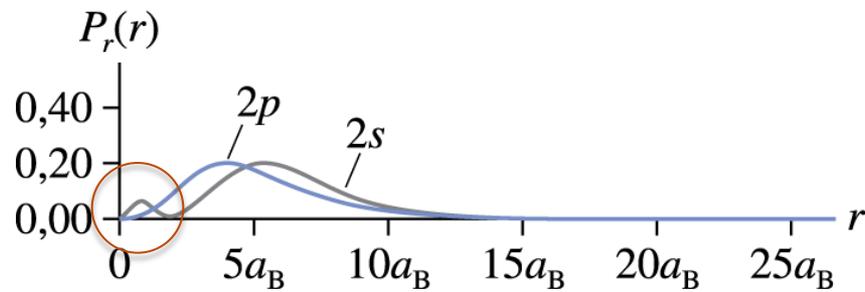
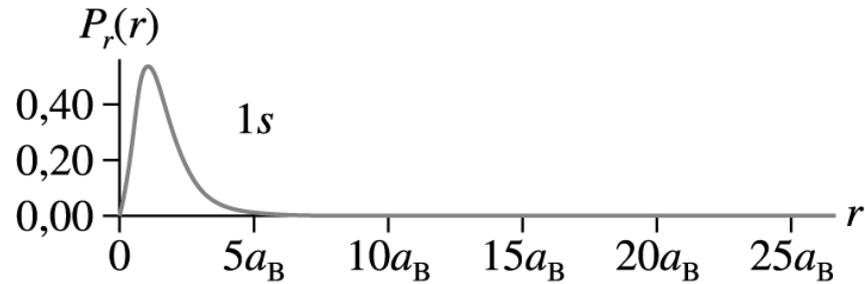
Observamos ainda que:

- Para um dado n , as energias ***aumentam com l***
- Para l suficientemente maior que l' , a energia de um nível $n l$ pode ser maior que a do nível $(n+1) l'$



Densidades de probabilidade radial (H)

$P_{\text{rad}}(r)$ versus r



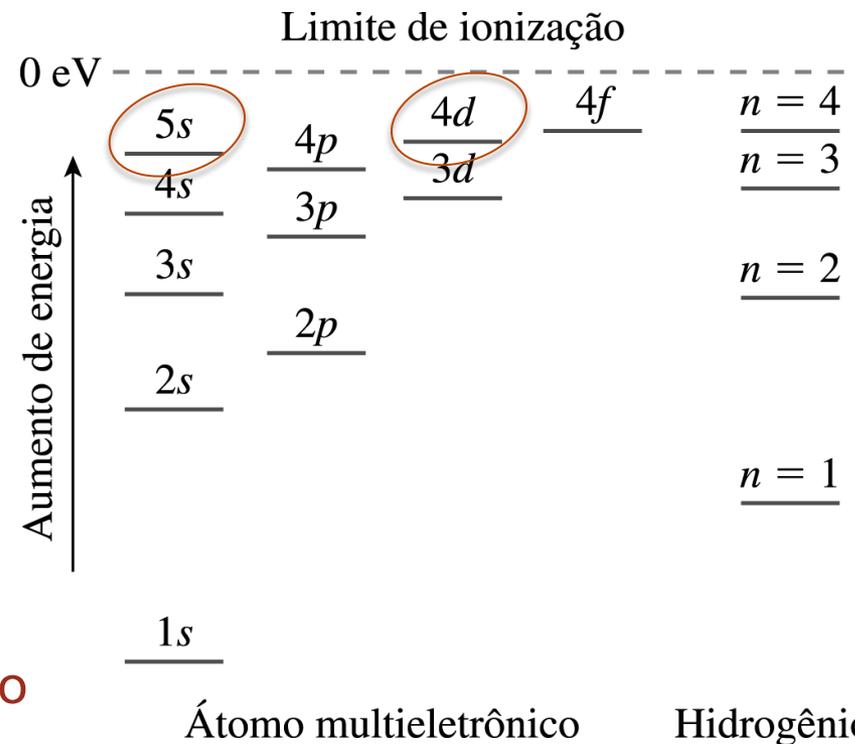
Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{elet}(r_i)$$

Observamos ainda que:

- Para um dado n , as energias **aumentam com l**
- Para l suficientemente maior que l' , a **energia de um nível $n l$ pode ser maior que a do nível $(n+1) l'$**

Motivo (para ambos): menor $l \rightarrow$ maior probabilidade de encontrar o elétron a curta distância do núcleo \rightarrow menor blindagem do núcleo pelos outros elétrons \rightarrow maior carga efetiva do núcleo \rightarrow energia menor



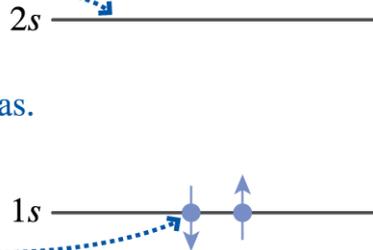
Princípio de Exclusão de Pauli

Wolfgang Pauli (1925): não pode haver dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos (n, l, m, m_s)

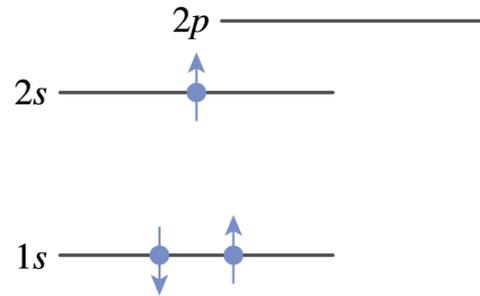
(a) Estado fundamental do He

As linhas horizontais representam as energias permitidas.

Cada círculo representa um elétron naquele nível de energia.



(a) Estado fundamental do Li



W.Pauli (1900-1958)

He no estado fundamental ($1s^2$ – camada fechada): por ter $l = 0$ e dois e^- com spin up e spin down, não possui momento magnético líquido – não será atraído por um ímã (nem defletido no experimento de Stern-Gerlach).

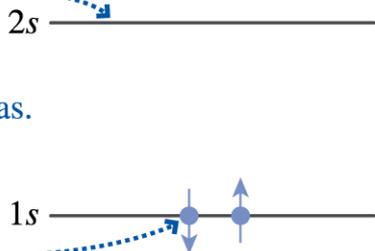
Princípio de Exclusão de Pauli

Wolfgang Pauli (1925): não pode haver dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos (n, l, m, m_s)

(a) Estado fundamental do He

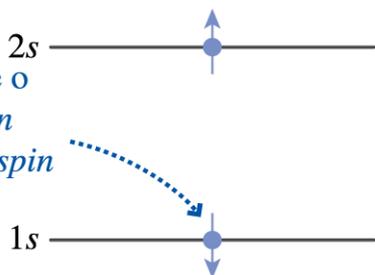
As linhas horizontais representam as energias permitidas.

Cada círculo representa um elétron naquele nível de energia.

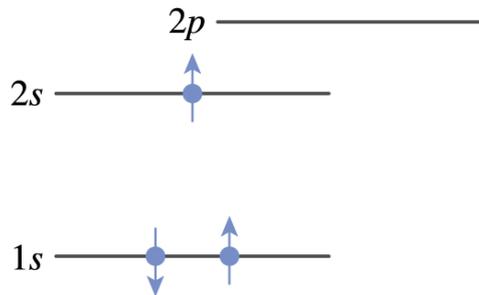


(b) Estado excitado do He

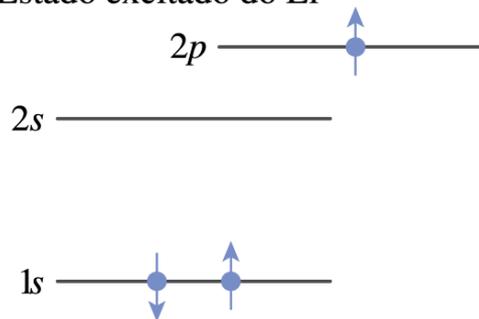
A flecha indica se o elétron possui *spin up* ($m_s = +\frac{1}{2}$) ou *spin down* ($m_s = -\frac{1}{2}$).



(a) Estado fundamental do Li



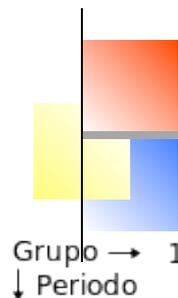
(b) Estado excitado do Li



W.Pauli (1900-1958)

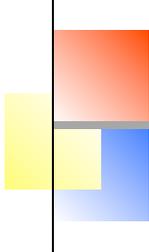
He no estado fundamental ($1s^2$ – camada fechada): por ter $l = 0$ e dois e^- com spin up e spin down, não possui momento magnético líquido – não será atraído por um ímã (nem defletido no experimento de Stern-Gerlach).

MQ e os elementos químicos



Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

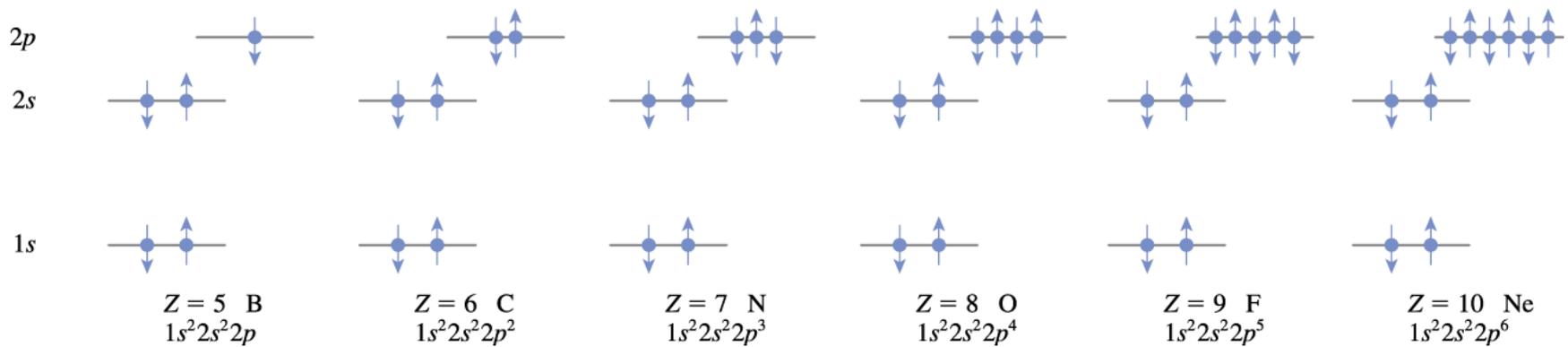
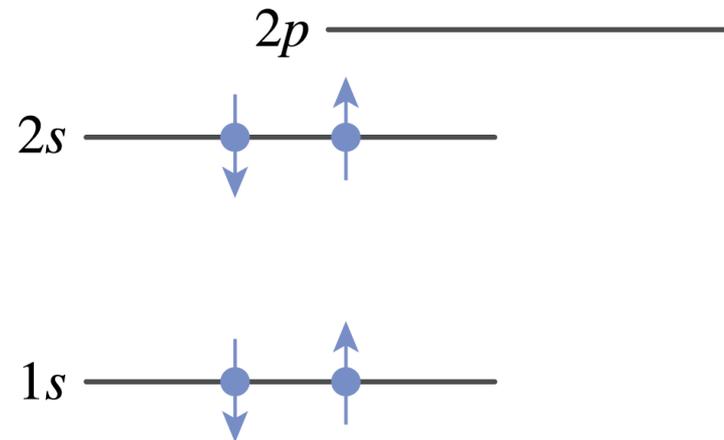


MQ e os elementos químicos

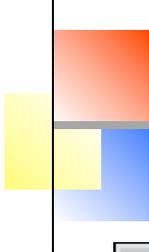
- Níveis possíveis determinados pela solução da eq. de Schrodinger, com energias indexadas por n e l
- Para cada valor de l existem $2l+1$ possíveis valores de m , e para cada um desses, 2 valores de m_s . Total: $2(2l+1)$ **estados** para cada **nível** de energia (estados com a mesma energia formam uma **subcamada**). Subcamadas com o mesmo n formam uma **camada**.
- O estado fundamental de cada átomo é sua configuração eletrônica de mais baixa energia, compatível com o princípio de Pauli

MQ e os elementos químicos

Estado fundamental do Be



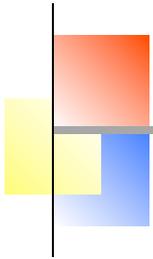
MQ e os elementos químicos



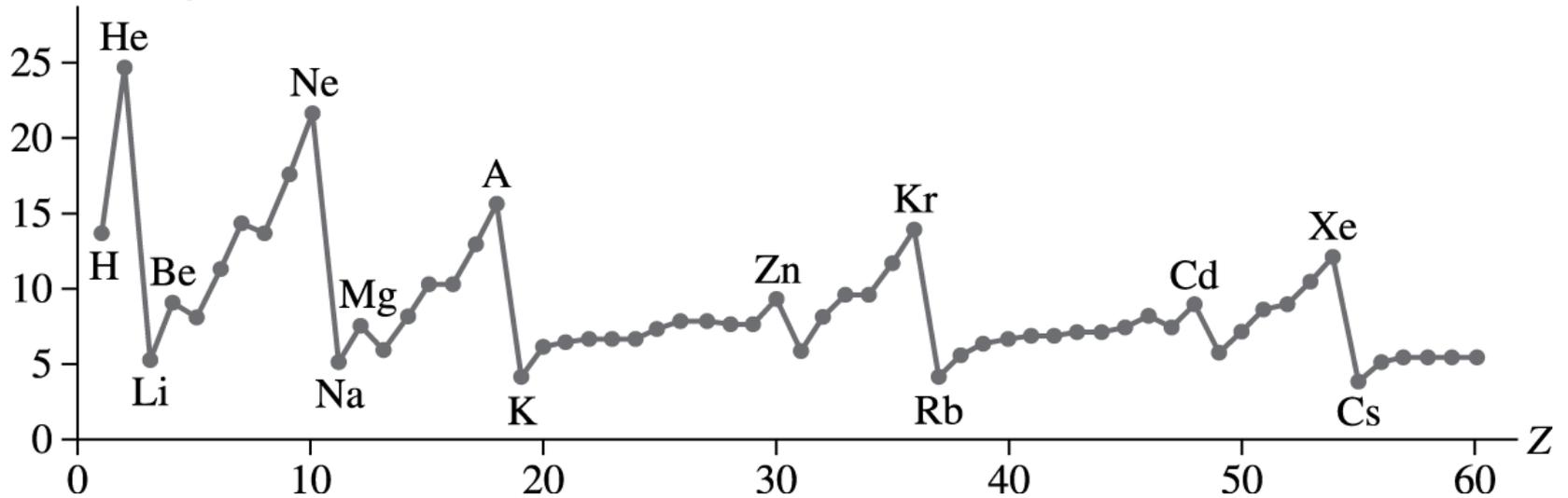
1s				1s
2s				2p
3s				3p
4s		3d		4p
5s		4d		5p
6s	*	5d		6p
7s	†	6d		

*	4f
†	5f

Energias de ionização



Energia de ionização (eV)



Estados Excitados e espectros

Tabela periódica: mostra *apenas o estado fundamental* de cada elemento

Ex: Neônio (Ne), Z=10: $1s^2 2s^2 2p^6$
(camada completa)

Sódio (Na), Z=11: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Estado fundamental: **[Ne]3s**
caroço

Primeiro estado excitado: **[Ne]3p**

1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lantanídeos

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Actinídeos

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Diagrama de níveis excitados - Na

Estado fundamental: $[\text{Ne}]3s$

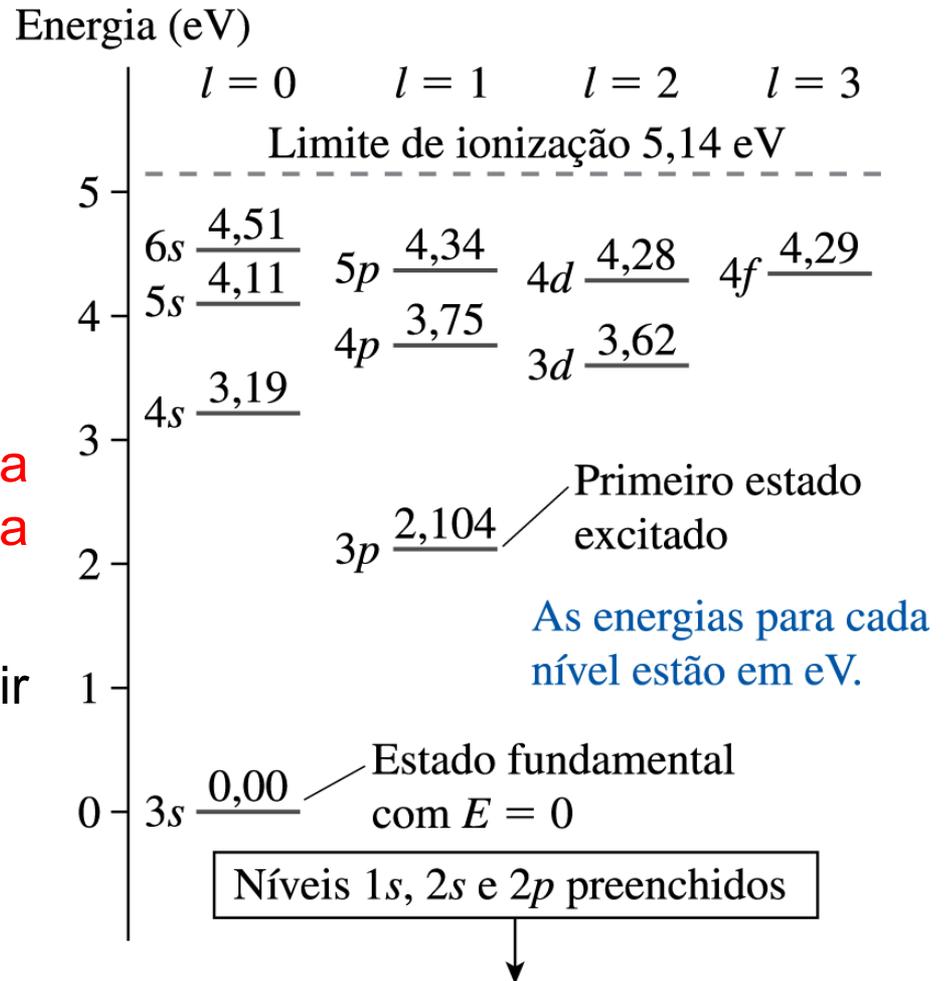
Primeiro estado excitado: $[\text{Ne}]3p$

Convenção:

Redefinimos o zero de energia para que o estado fundamental $3s$ tenha $E = 0$

(útil para estudar excitação a partir do estado fundamental)

Para $n \rightarrow \infty$, $E \rightarrow E_{\text{ionização}}$



Transições eletrônicas

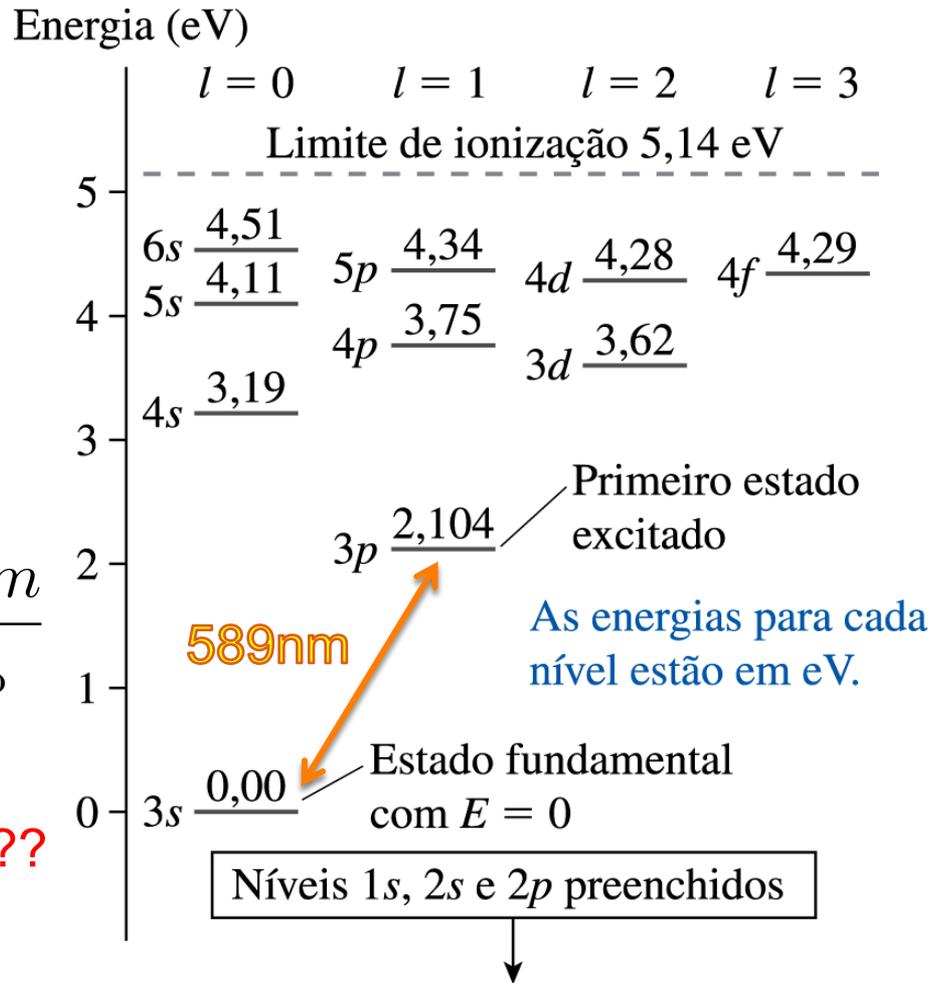
Como já vimos, um elétron pode sofrer transições envolvendo a absorção ou emissão de fótons

$$f = \frac{\Delta E_{\text{átomo}}}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

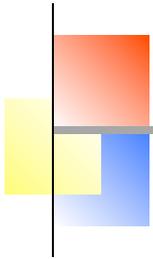
$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{\Delta E_{\text{átomo}}} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\Delta E_{\text{átomo}}}$$

P: Qualquer transição é possível??

R: Não!!



Regras de seleção

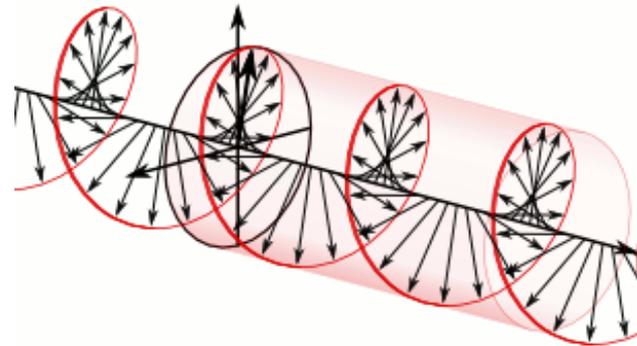


Conservação de energia:

$$f = \frac{\Delta E_{\text{átomo}}}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Conservação de **momento angular**: cada fóton carrega momento angular $\pm \hbar$

ex: em luz com *polarização circular* pl
esq. ou direita, todos os fótons tem o
mesmo sinal de momento angular

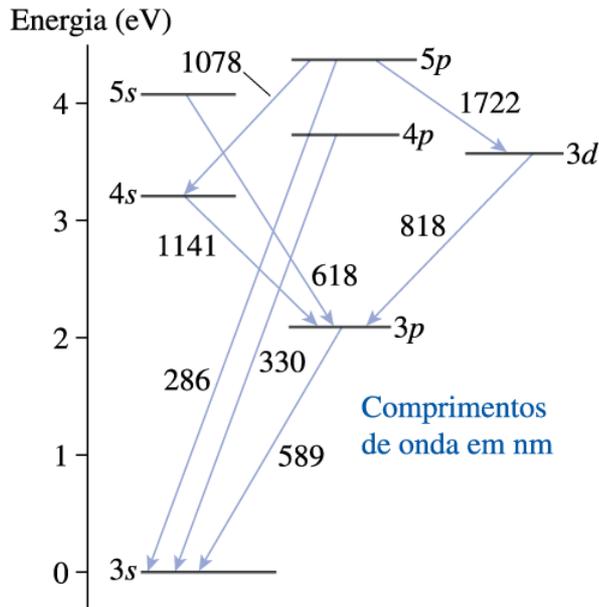


Regra para emissão ou absorção de fótons:

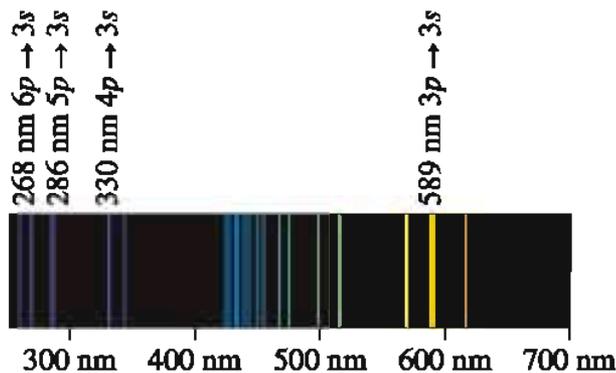
$$\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$$

Regras de seleção

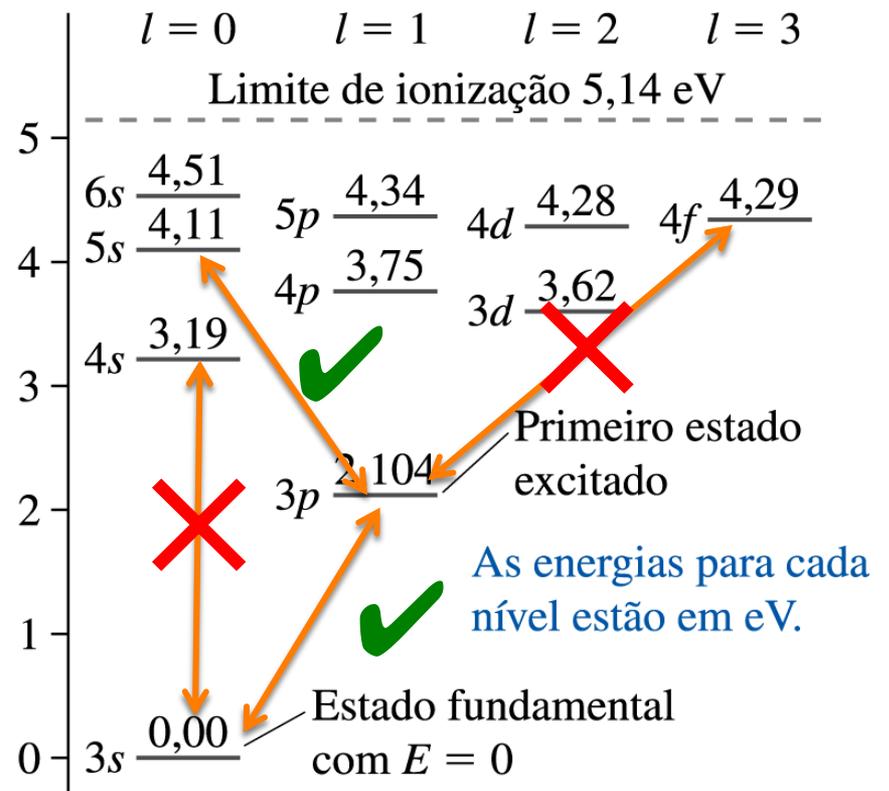
(a)



(b)

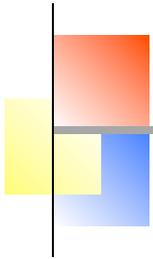


Energia (eV)



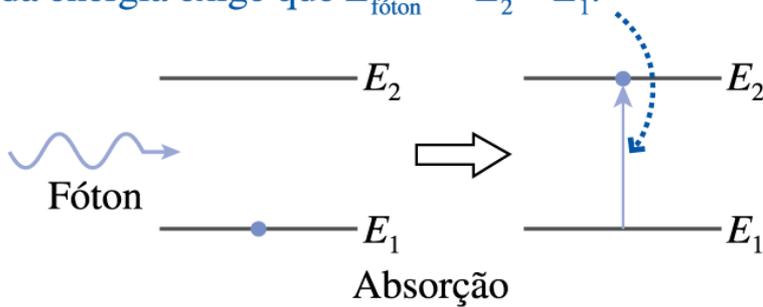
Regra de seleção para emissão ou absorção de fótons: $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

Regras de seleção



Excitação por fótons

O fóton desaparece. A conservação da energia exige que $E_{\text{fóton}} = E_2 - E_1$.

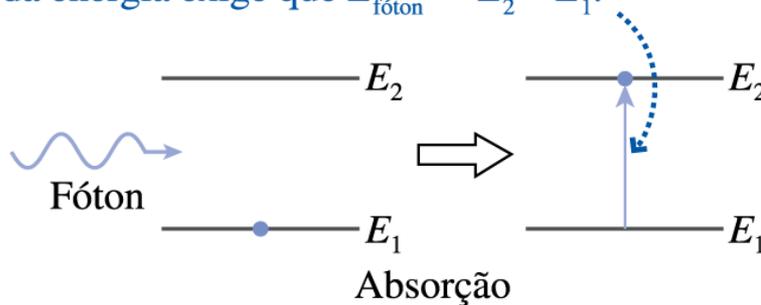


Vale a regra
 $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

Regras de seleção

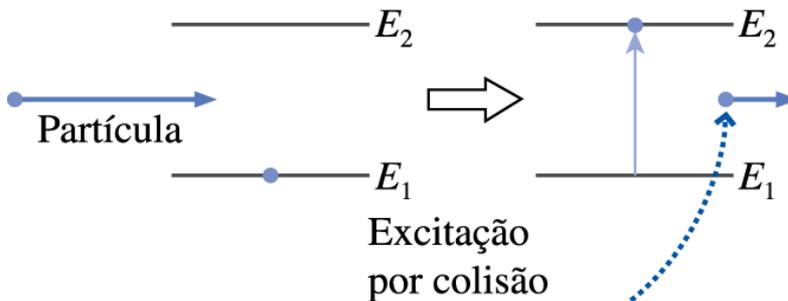
Excitação por fótons

O fóton desaparece. A conservação da energia exige que $E_{\text{fóton}} = E_2 - E_1$.



Vale a regra
 $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

Excitação por colisões

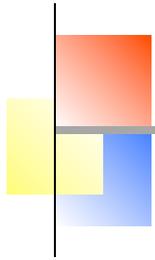


NÃO vale a regra
 $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

A partícula leva consigo parte da energia original. A conservação da energia exige que $E_{\text{partícula}} \geq E_2 - E_1$.

(pois a partícula incidente pode ganhar/perder outros valores de mom. angular)

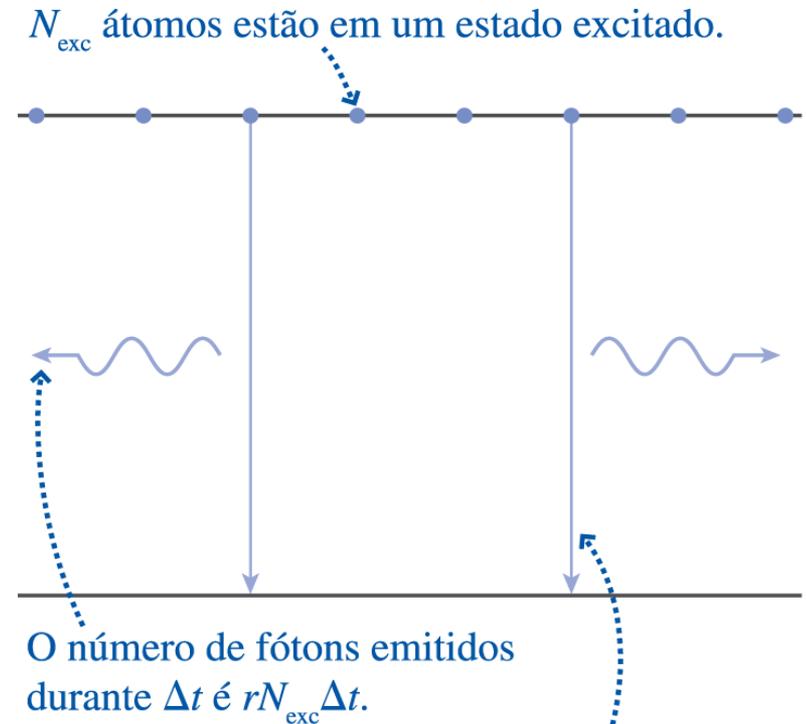
Emissão Espontânea: vida média



- Um átomo excitado emitirá um fóton espontaneamente, em um instante **aleatório**
- Se o átomo ainda não tiver emitido até o instante t , a **probabilidade** de emitir no intervalo dt seguinte é $\mathbf{P} = r dt$, sendo r uma **taxa de relaxação** que varia de transição p/ transição.

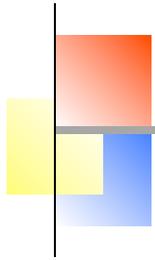
Eq. de Relaxação:
$$N_{exc} = N_0 e^{-t/\tau}$$

onde $\tau = \frac{1}{r}$



Cada fóton emitido representa a perda de 1 átomo excitado. Portanto, $\Delta N_{exc} = -rN_{exc} \Delta t$.

Emissão Espontânea: vida média

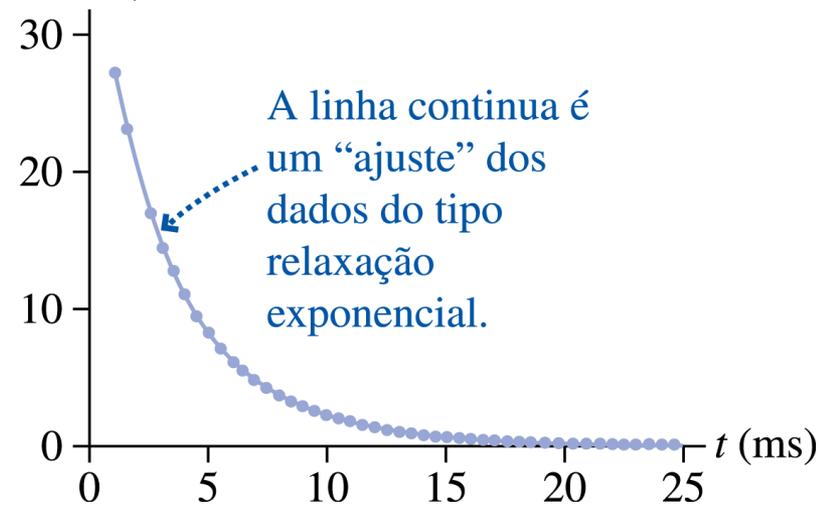


- Um átomo excitado emitirá um fóton espontaneamente, em um instante **aleatório**
- Se o átomo ainda não tiver emitido até o instante t , a **probabilidade** de emitir no intervalo dt seguinte é $P = r dt$, sendo r uma **taxa de relaxação** que varia de transição p/ transição.

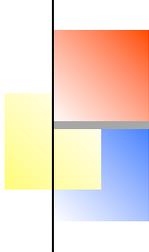
Eq. de Relaxação:
$$N_{exc} = N_0 e^{-t/\tau}$$

onde $\tau = \frac{1}{r}$ = tempo de vida **médio** do estado excitado

Número de fótons
(milhares)



tipicamente: desde ms até ns.



Emissão Espontânea: vida média

$$N_{exc} = N_0 e^{-t/\tau}$$

Ex. 42.8 - Tempo de vida médio de um estado excitado do mercúrio:

O átomo de mercúrio possui dois elétrons de valência. Um deles está sempre no estado $6s$, o outro pode ser excitado para um estado com outros números quânticos (nl). Um dos estados excitados? do mercúrio é designado com $6s6p$. A taxa de relaxação desse estado é de $7,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

- a) Qual é o tempo de vida médio desse estado?
- b) Se 1×10^{10} átomos de mercúrio são criados no estado $6s6p$ em $t = 0$, quantos fótons serão emitidos durante o primeiro $1,0 \text{ ns}$ posterior

Vida média e largura de linhas espectrais

Recordando cap 40: p/ qq pacote de onda no tempo vale $\Delta t \Delta f \gtrsim 1$

Para emissão de fótons:

$\Delta E = h \Delta f$ = incerteza na energia

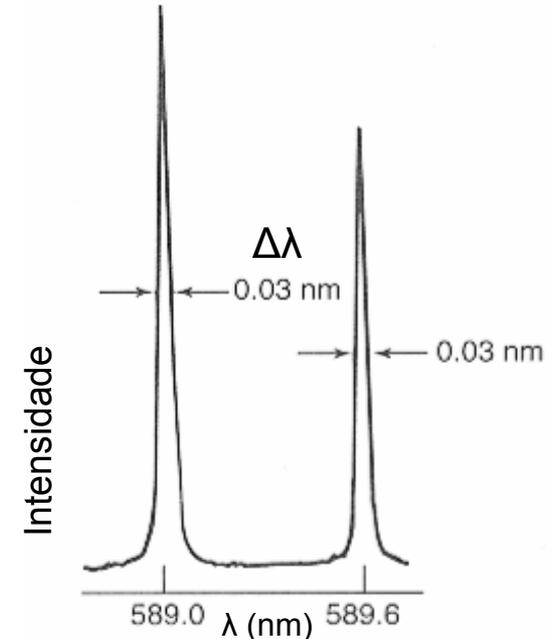
Δt = incerteza no momento de emissão

$\sim \tau$ ('largura' da exponencial)

$$\Delta E \gtrsim h/\tau$$

Interpretação: “**largura**” de níveis.

Um fóton emitido numa transição atômica do nível E_i para o E_f pode ter um valor de energia **próximo** (não necessariamente idêntico) a $E_i - E_f$, dentro de uma faixa com largura $\sim h/\tau$. O mesmo vale para absorção.



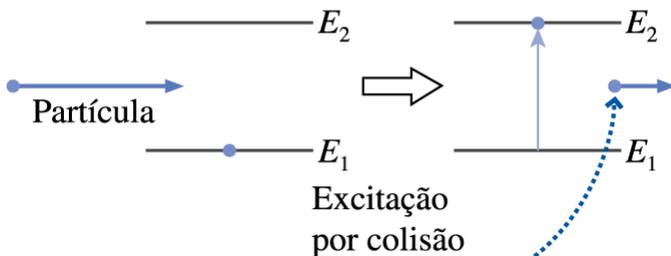
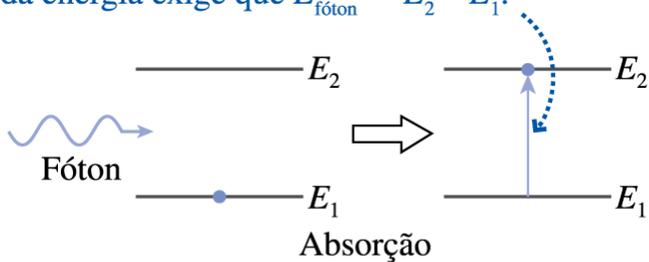
Quanto maior a vida média τ de uma transição, mais larga é a linha espectral correspondente, e vice-versa.

Emissão estimulada e lasers

Laser: *L*ight *a*mplification by *s*timulated *e*mission of *r*adiation

Excitação (absorção):

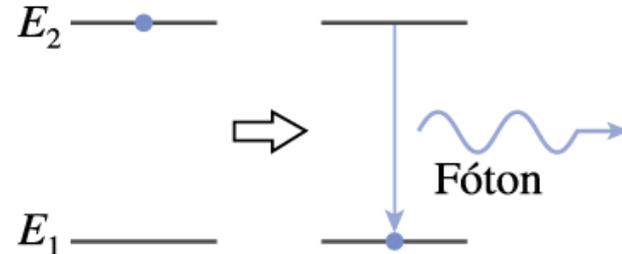
O fóton desaparece. A conservação da energia exige que $E_{\text{fóton}} = E_2 - E_1$.



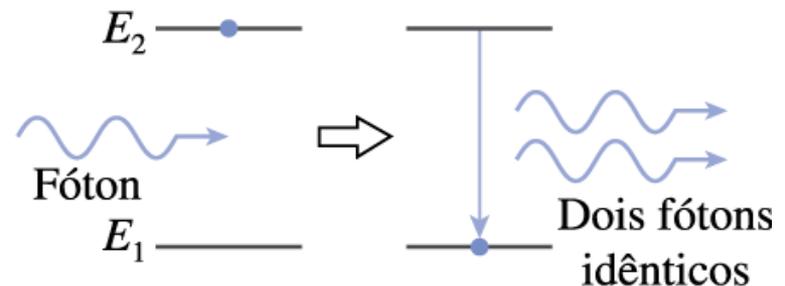
A partícula leva consigo parte da energia original. A conservação da energia exige que $E_{\text{partícula}} \geq E_2 - E_1$.

Emissão:
$$f = \frac{\Delta E_{\text{átomo}}}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

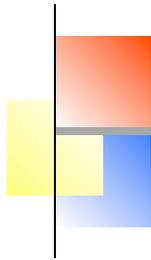
(b) Emissão espontânea



(c) Emissão estimulada



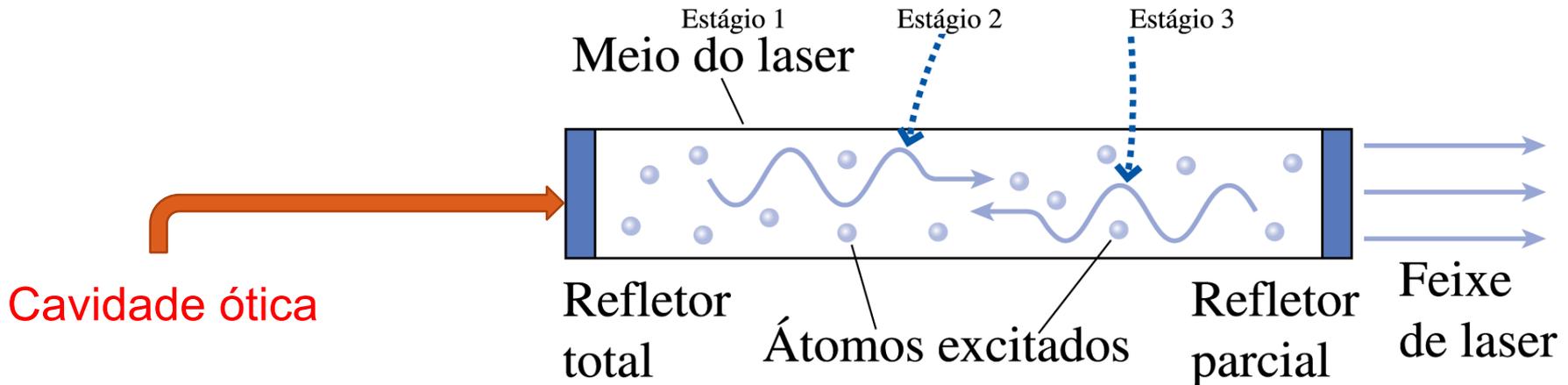
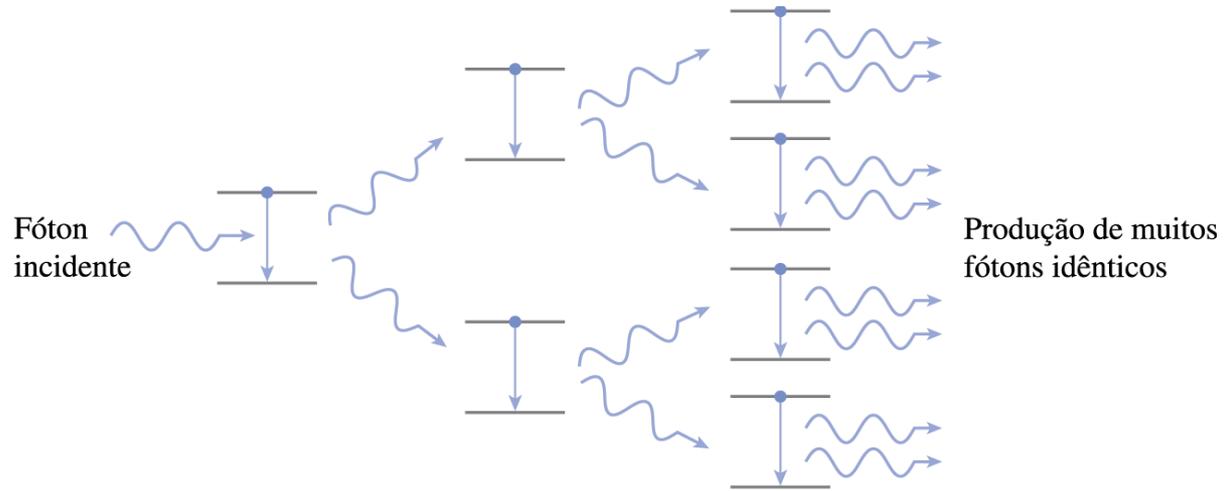
Emissão estimulada e lasers



Laser: *Light amplification by stimulated emission of radiation*

Excitação:

Luz coerente: ondas eletromagnéticas com mesma fase, amplitude e sentido de propagação.

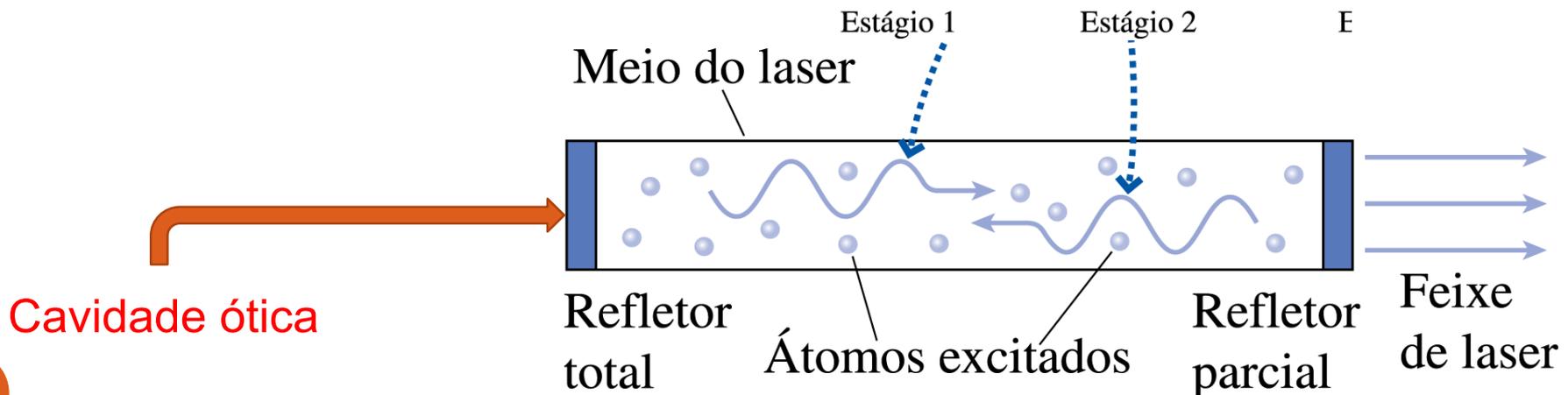
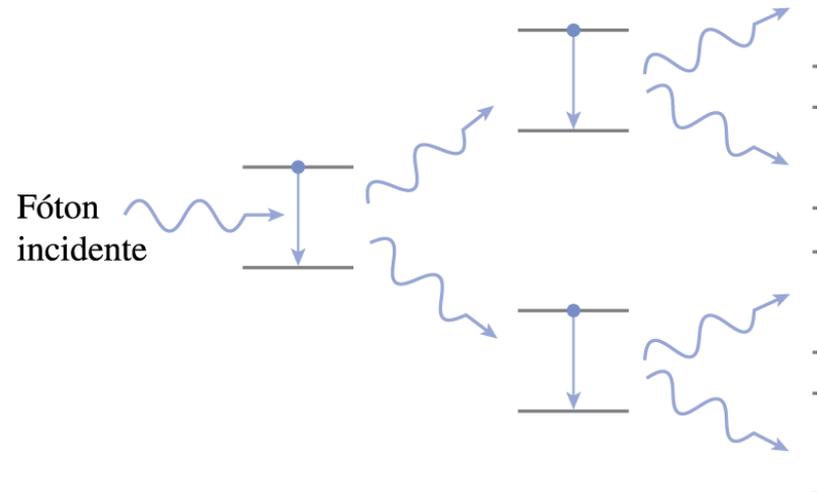


Emissão estimulada e lasers

Laser: *L*ight *a*mplification by *s*timulated *e*mission of *r*adiation

Excitação:

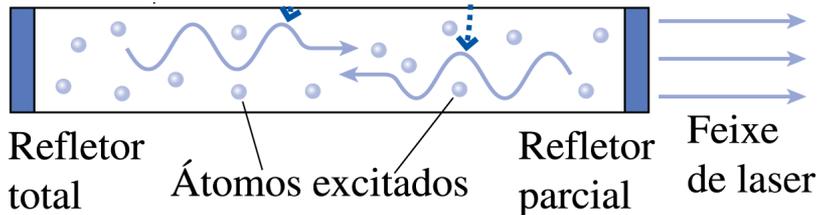
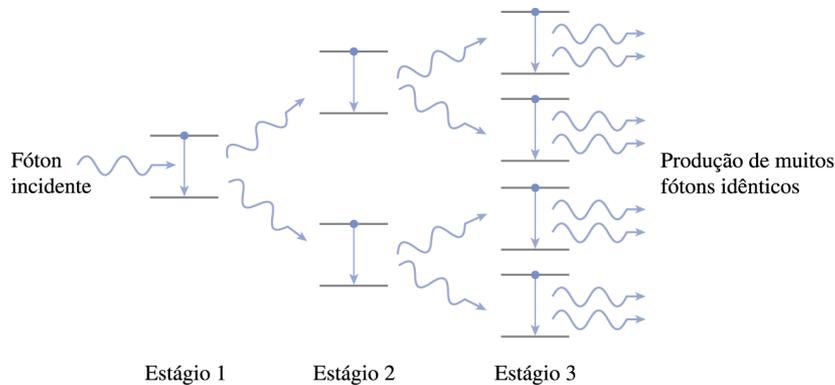
Inversão de população: número de átomos no estado excitado tem que ser maior que o do estado fundamental



Emissão estimulada e lasers

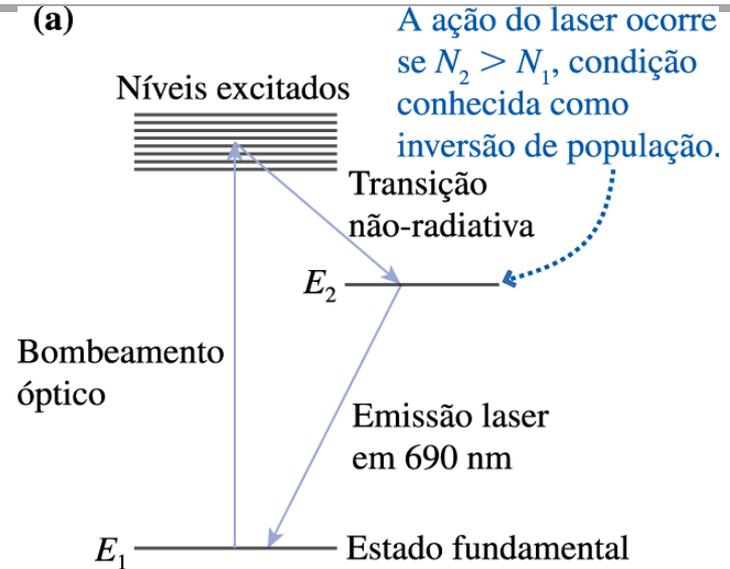
Laser de Rubi

Laser de Rubi – Primeiro laser desenvolvido



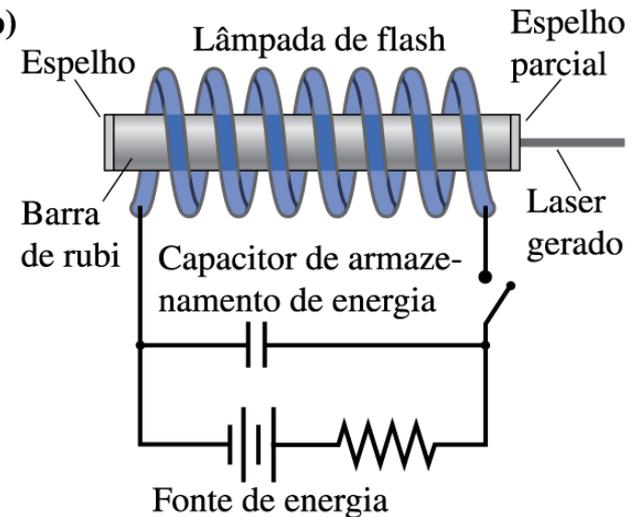
10 ns – libera 1 J de energia. Isso corresponde a 100 MW de potência. (pequena cidade)

(a)

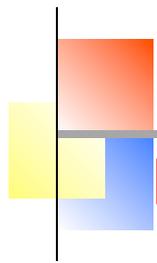


A ação do laser ocorre se $N_2 > N_1$, condição conhecida como inversão de população.

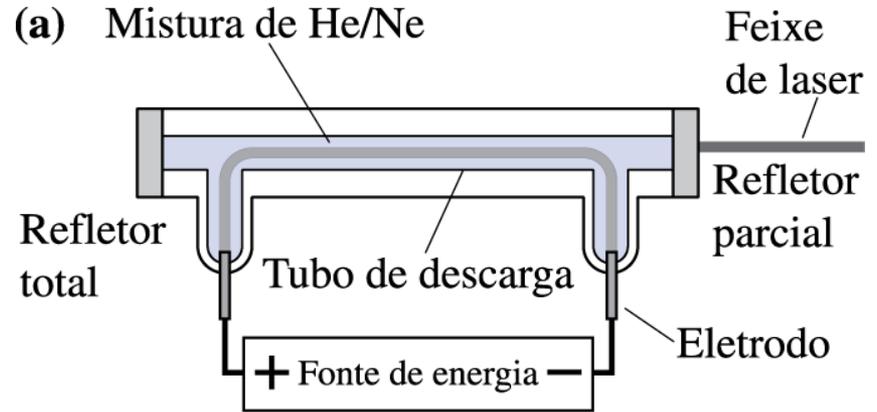
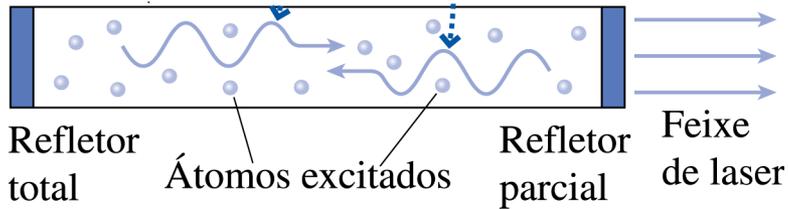
(b)



Emissão estimulada e lasers



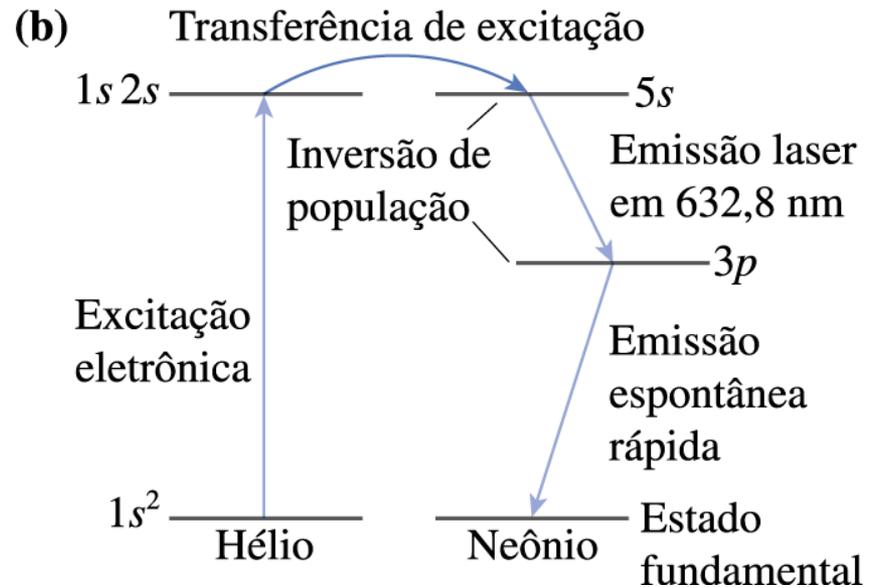
Laser de He/Ne



Rubi: 632,8 nm libera 1 mW de potência.

Laser de argônio: azul e verde com potência de 20 W.

Laser de dióxido de carbono: 1000 W em 10,6 μm (10 600 nm) aplicações industriais para corte.



Emissão estimulada e lasers

Laser para fusão nuclear.

Potência: 500 TW (10^{12} W)
para fundir uma cápsula de
deutério.

