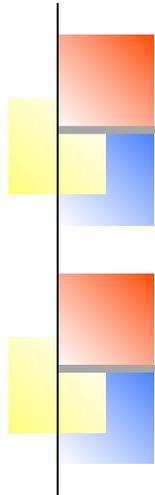


**INSTITUTO DE FÍSICA**  
Universidade Federal Fluminense

# **Física IV**



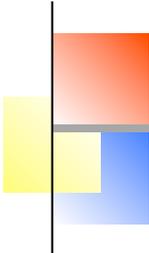
---

**Cap 42 – Física Atômica**

---

**Prof. Daniel Jonathan**

Niterói, Abril/Maio 2015



# 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

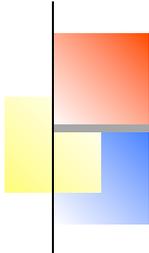
$$\psi(\vec{r}) = A\psi_1(\vec{r}) + B\psi_2(\vec{r})$$

- 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

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

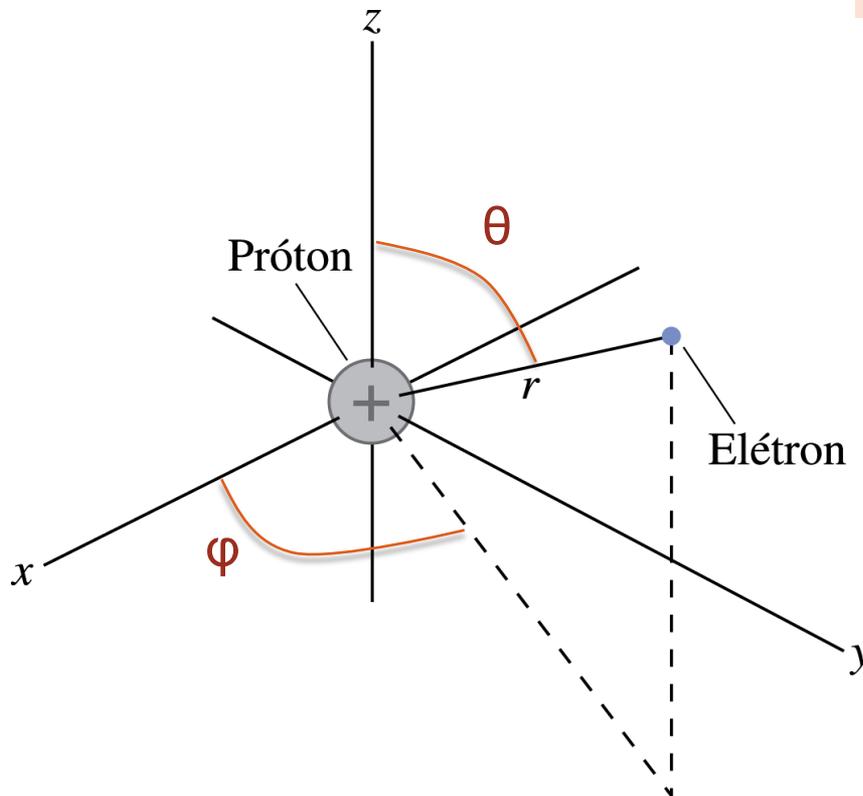
## Estratégia geral para analisar uma situação física usando esta equação

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  $\theta, \varphi$  (potencial *central*)

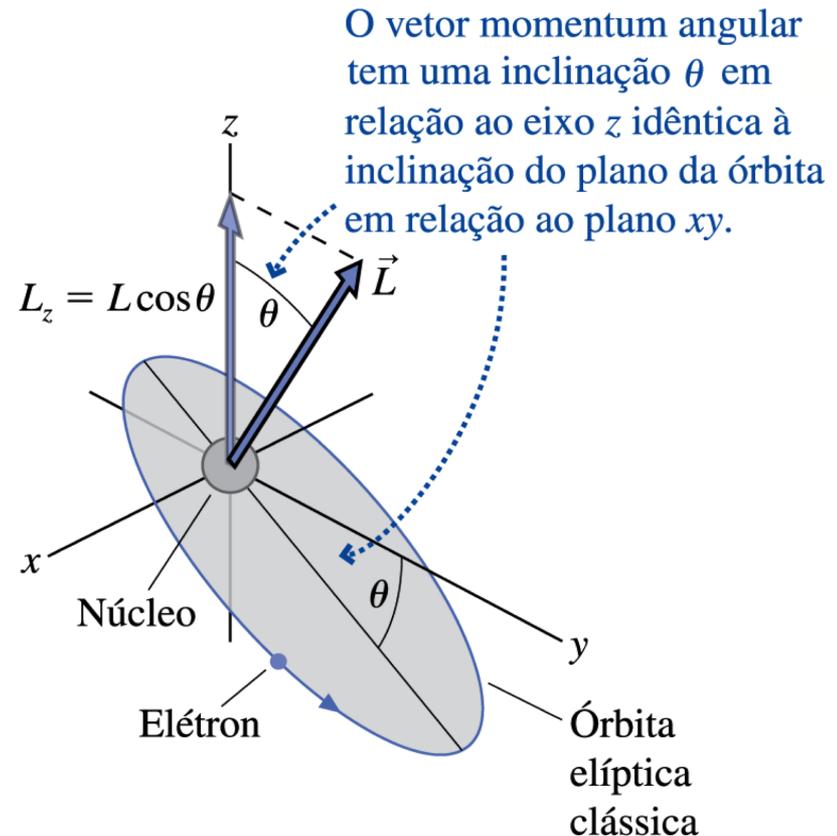
$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U(r) = -\left[\frac{\partial}{\partial r} U(r)\right] \hat{r}$$

# 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  $L_z$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \left( \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} \right) + \left( \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} \right)$$

*Note: The term  $\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p}$  is crossed out with a red line and a red '0' above it, indicating it is zero.*

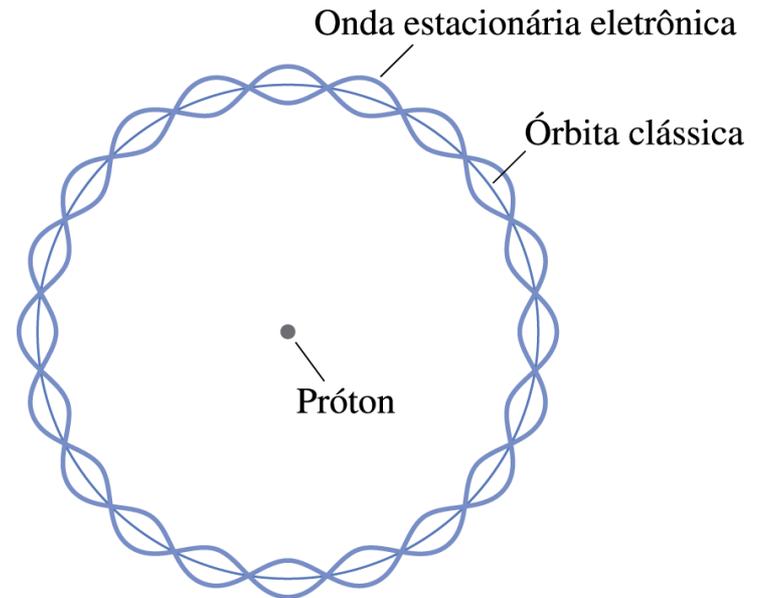


# Momento angular na MQ

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 cada uma das três componentes  $L_x, L_y, L_z$

# Momento angular na MQ

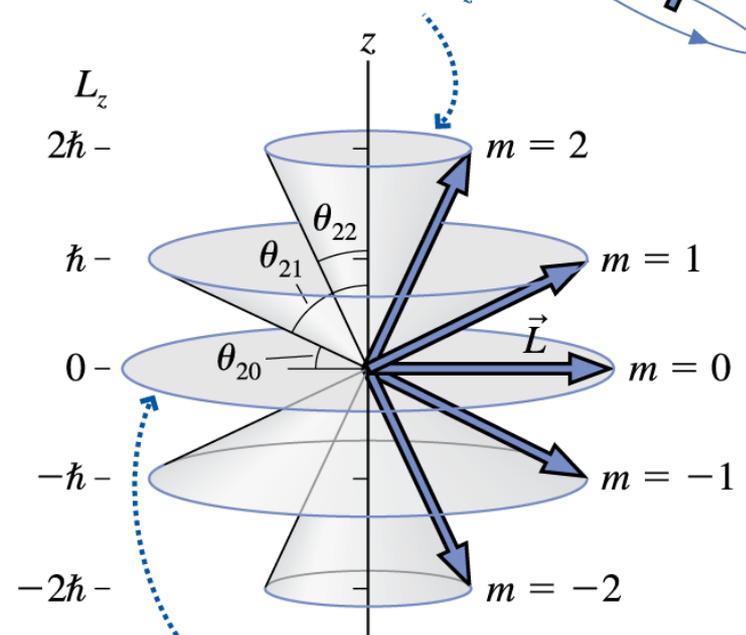
Problema: dado um certo módulo  $L$ , se fixamos um valor  $L_z = m_z \hbar$  para uma das componentes, é em geral impossível ter ao mesmo tempo valores bem-definidos  $L_x = m_x \hbar$ ;  $L_y = m_y \hbar$  para as outras duas

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

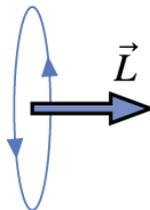
Ao invés de imaginarmos um vetor  $\mathbf{L}$  apontando numa direção específica, é mais correto pensá-lo como estando (necessariamente) em uma superposição de diversas direções, todas com mesmo  $L$  e  $L_z$ , mas com valores distintos de  $L_x$  e  $L_y$

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:  $E_n = E_{tot}(r = n^2 a_B) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 a_B}$

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

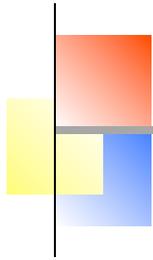
A parte *rotacional* da energia cinética do elétron é

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

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

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

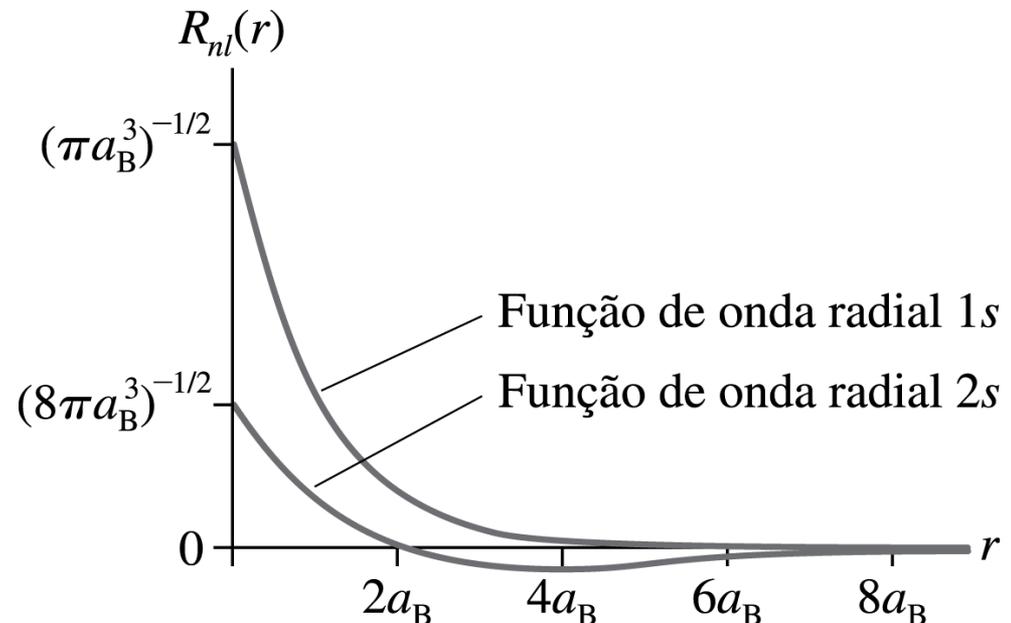
# Soluções da eq. de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio: Funções de onda radiais

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

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

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

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



# Normalização em coords esféricas

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

função de  
onda radial

função de  
onda angular

Condição de  
normalização

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

(normalização radial) (normalização angular)

Podemos escolher  
ainda

# Densidade de probabilidade radial

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

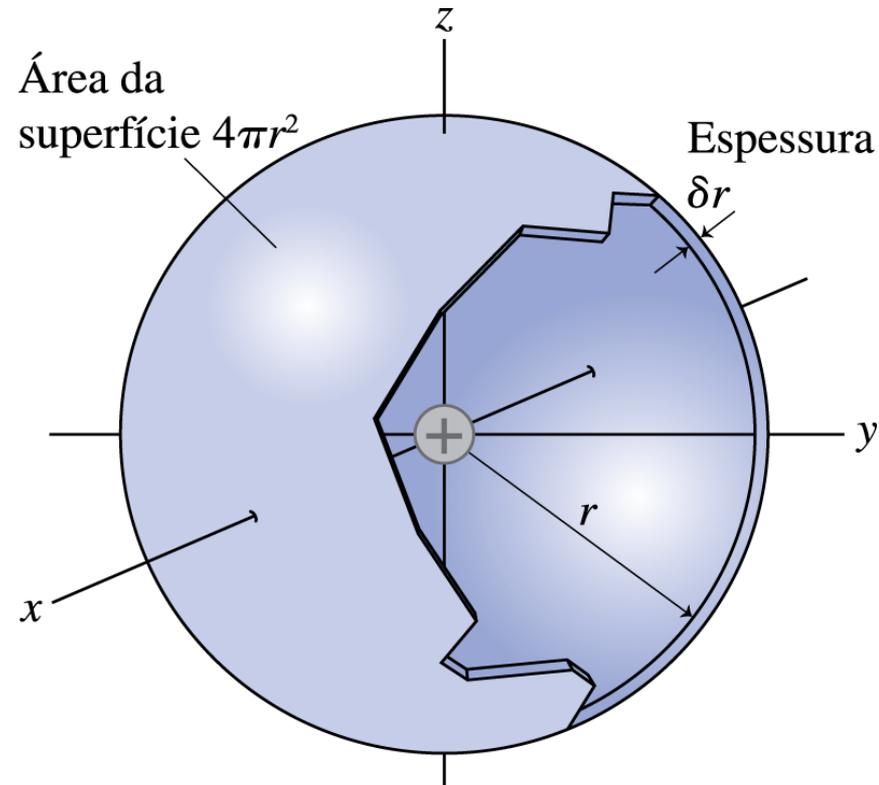
densidade de probabilidade radial, ou  $P_{\text{rad}}(r)$

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  $\delta r$ .

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



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

# Átomo de Hidrogênio

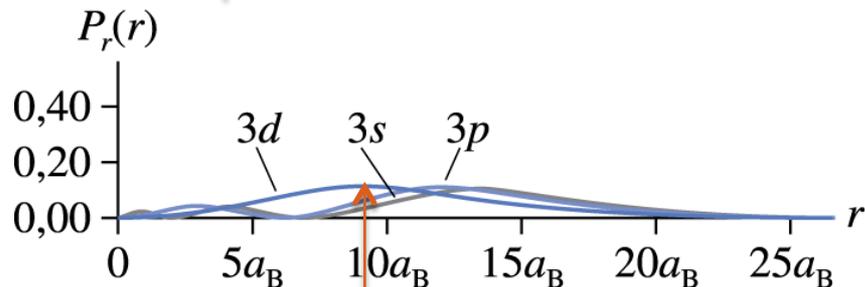
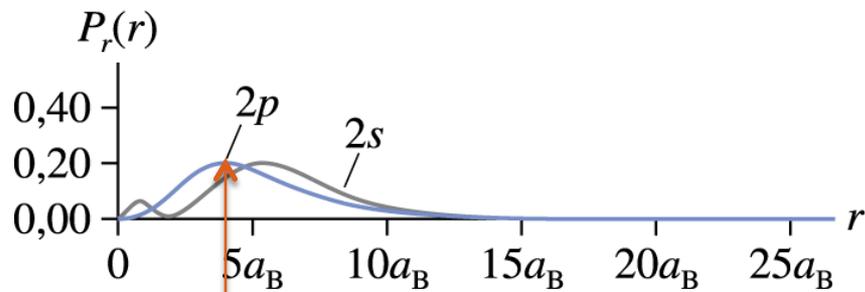
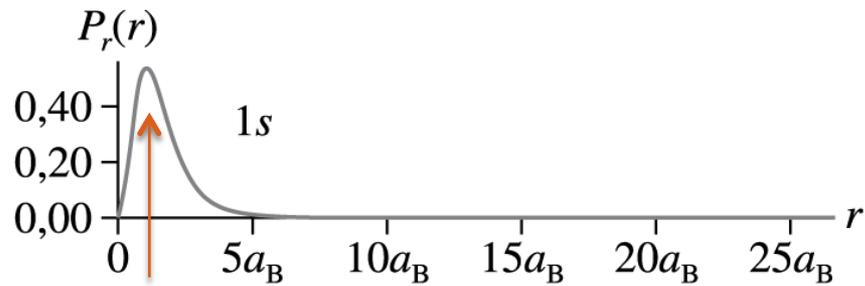
Ex. 42.3 Mostre que um elétron no estado 2p tem maior probabilidade de ser encontrado em  $r = 4a_B$ .

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

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

# Densidades de probabilidade radial

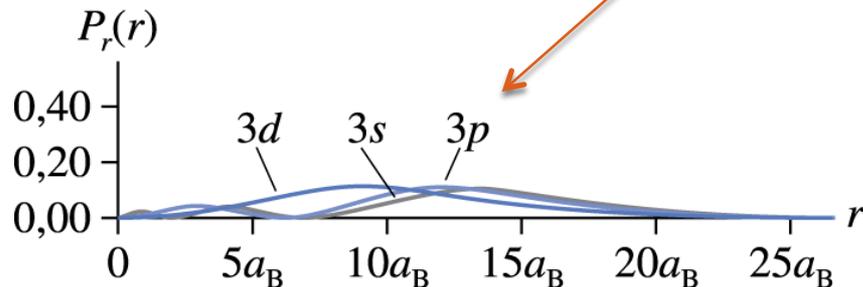
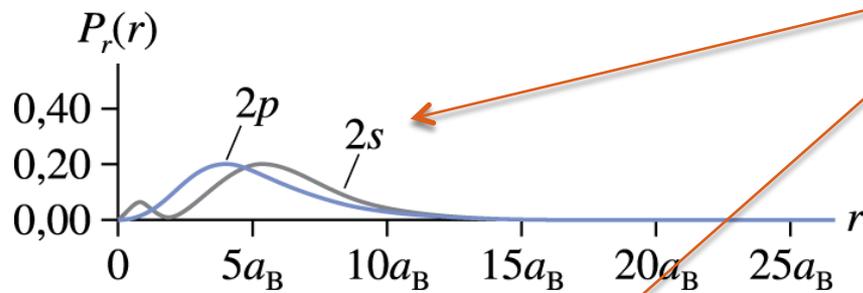
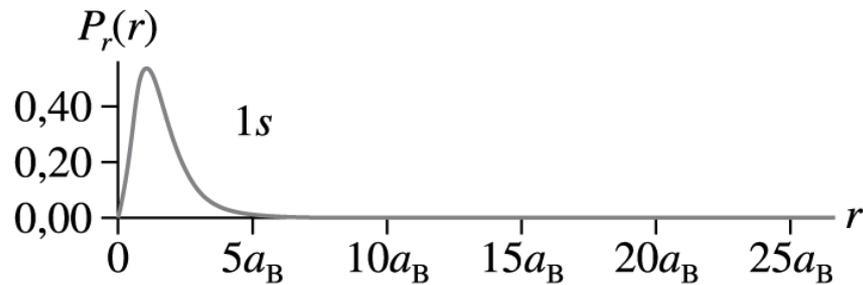
$P_{\text{rad}}(r)$  versus  $r$



- 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  $r$

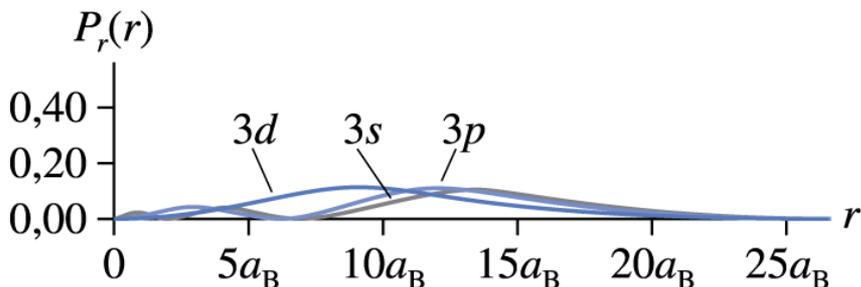
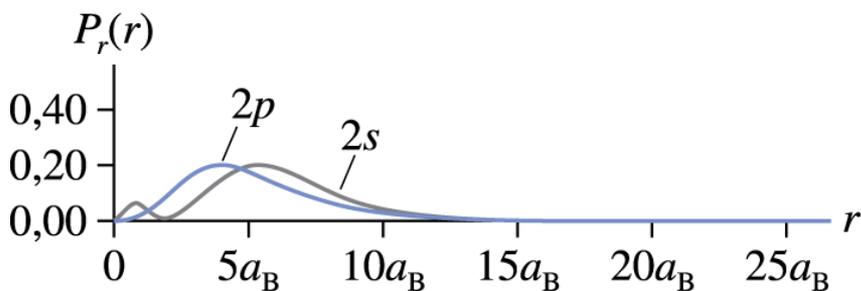
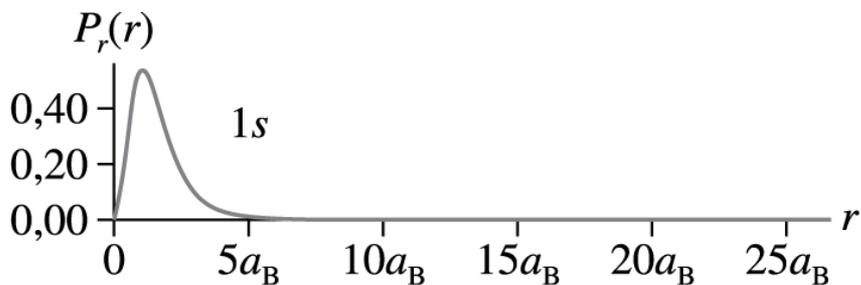


1) Estados  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d, \dots$  ( $n, l = n-1$ ) [i.e.,  $l$  máximo] têm o maior  $P_{\text{rad}}(r)$  em  $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$  (raios orbitais do modelo de Bohr).

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

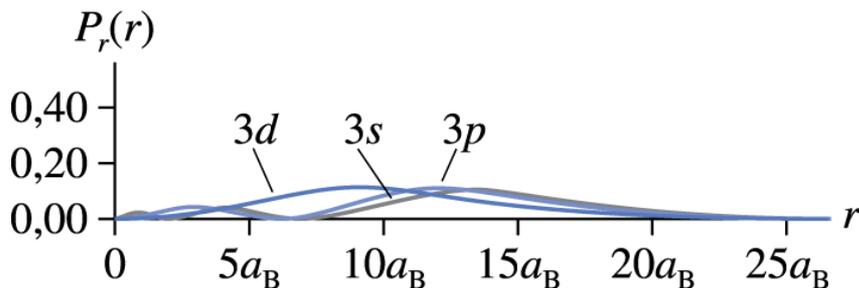
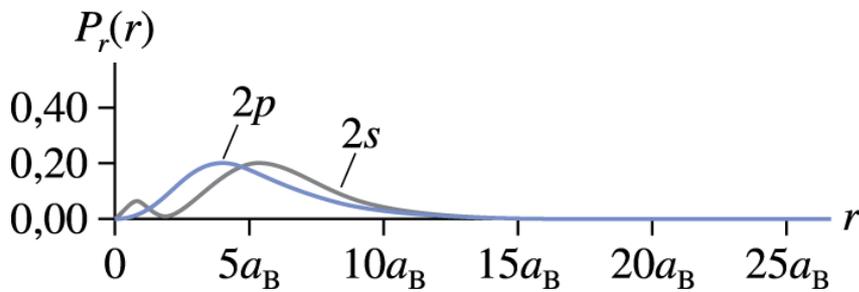
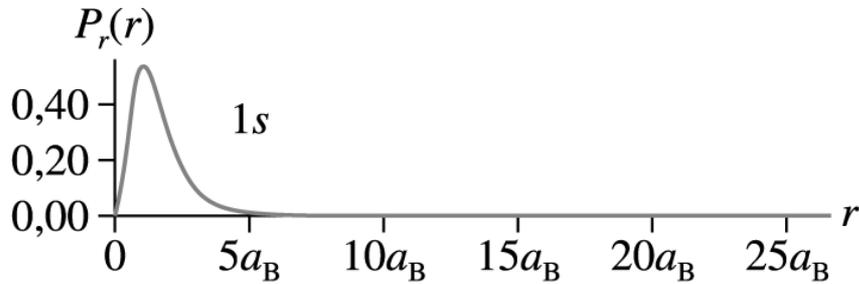
$P_{\text{rad}}(r)$  versus  $r$



- 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  $r = n^2 a_B$ .

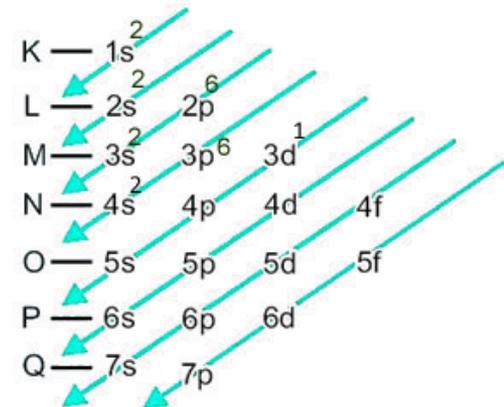
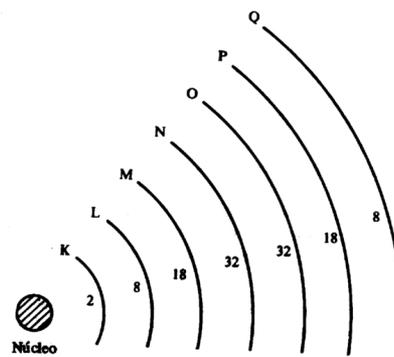
# Probabilidade radial: onde está o pico?

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



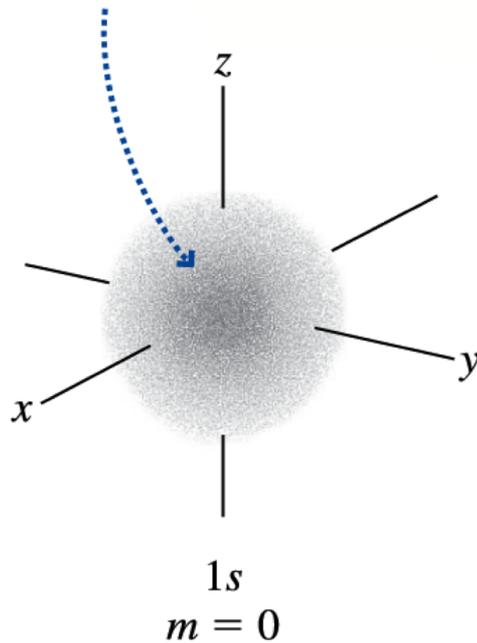
- 1) Para  $n = 1$  ;  $a_B$
- 2) Para  $n = 2$  ; entre  $3a_B$  e  $7 a_B$
- 3) Para  $n = 3$  ; entre  $8 a_B$  e  $15a_B$

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

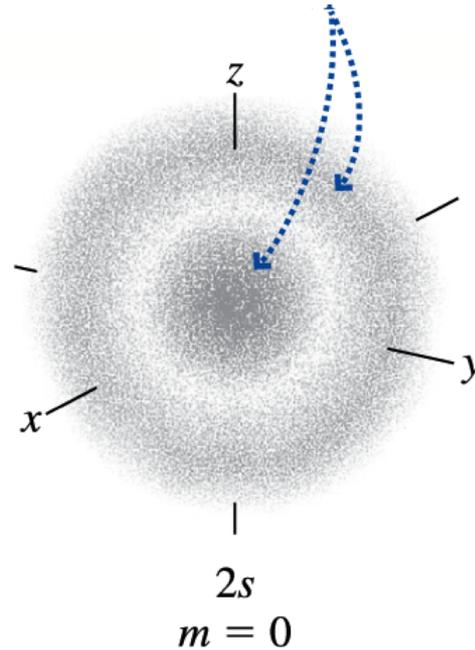


# Átomo de Hidrogênio: funções de onda tridimensionais

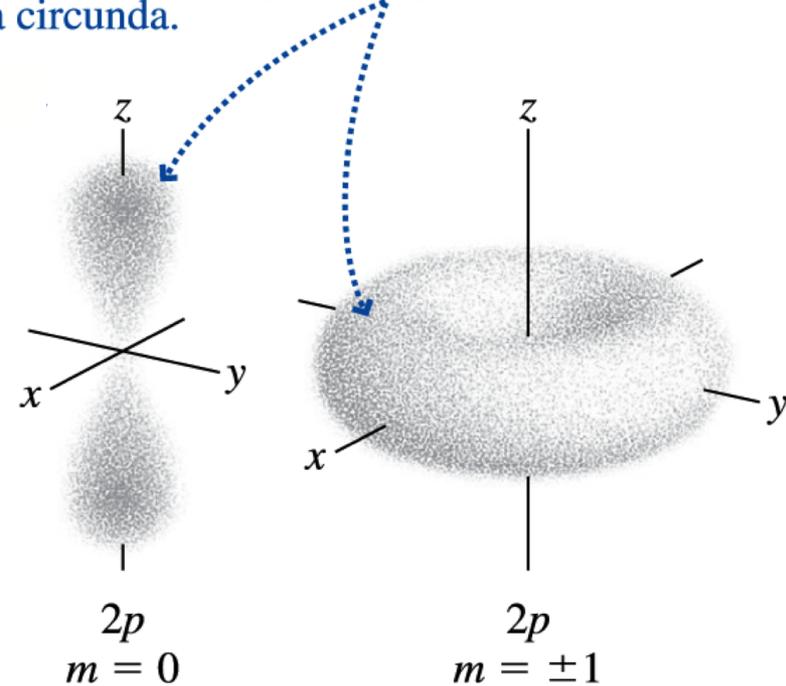
Um elétron no estado  $1s$  tem maior densidade de probabilidade de ser encontrado na origem.



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.)'

# Momento magnético orbital do elétron

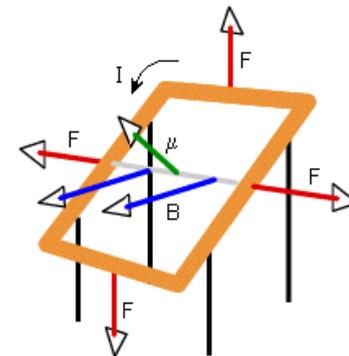
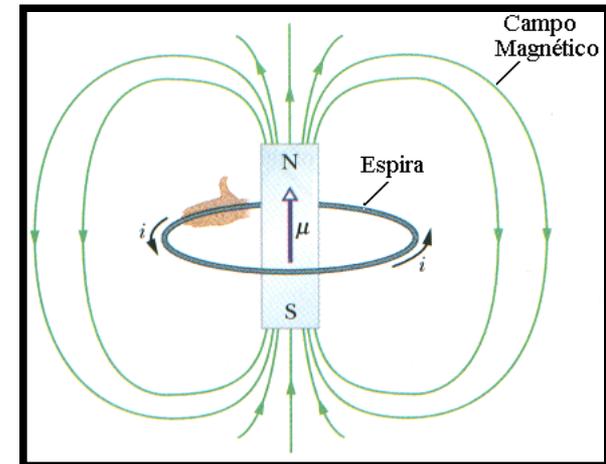
Relembre (Física II): uma *espira de fio de área  $A$*  pela qual passa *corrente  $I$*  se comporta como um *dipolo magnético (ímã)*, com momento magnético

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

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

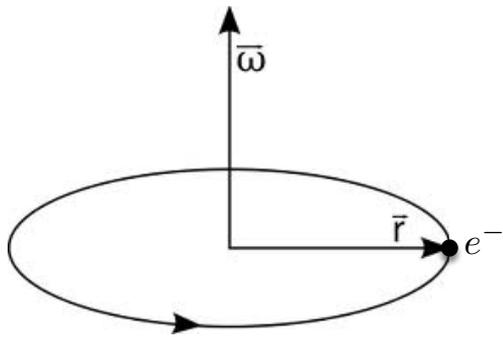
2 implicações:

- 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!



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

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

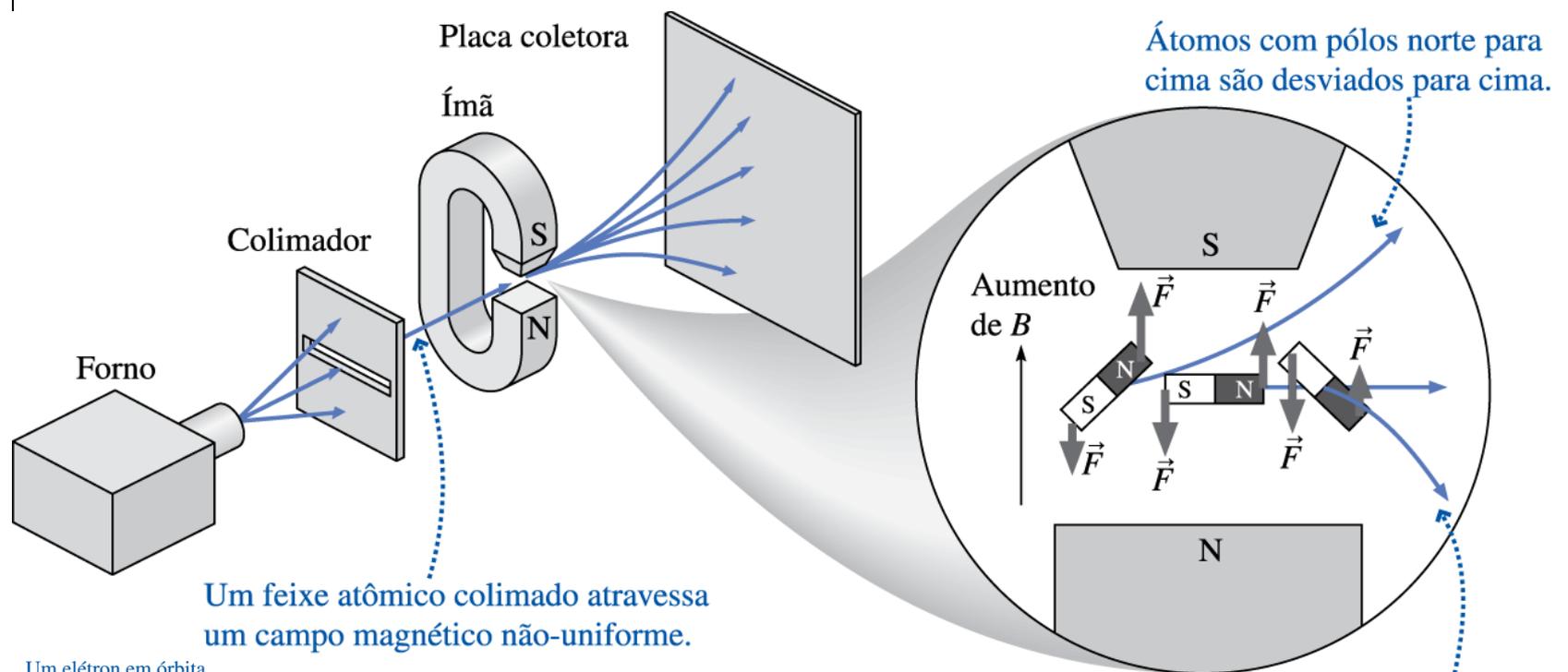
Ainda: este mom. magnético deve ser **proporcional ao mom. angular orbital**

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

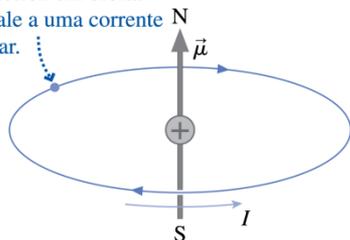
Mas como  $L$  é quantizado, o mesmo deve valer para  $\mu$ !

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

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



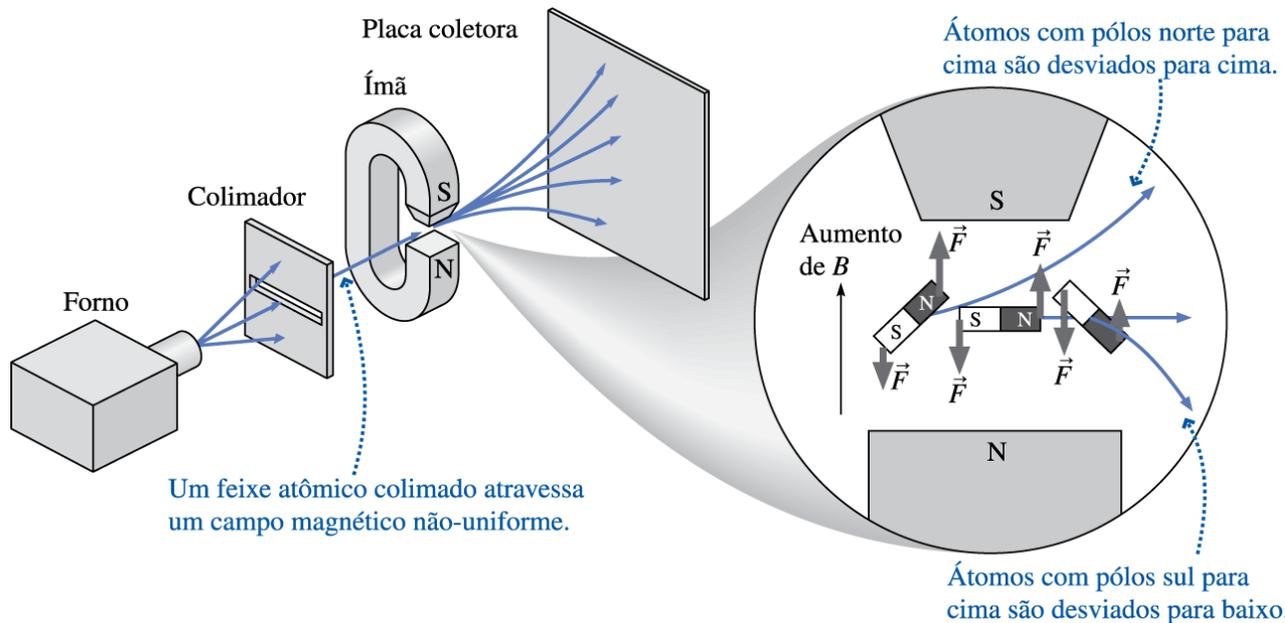
Um elétron em órbita equivale a uma corrente circular.



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

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

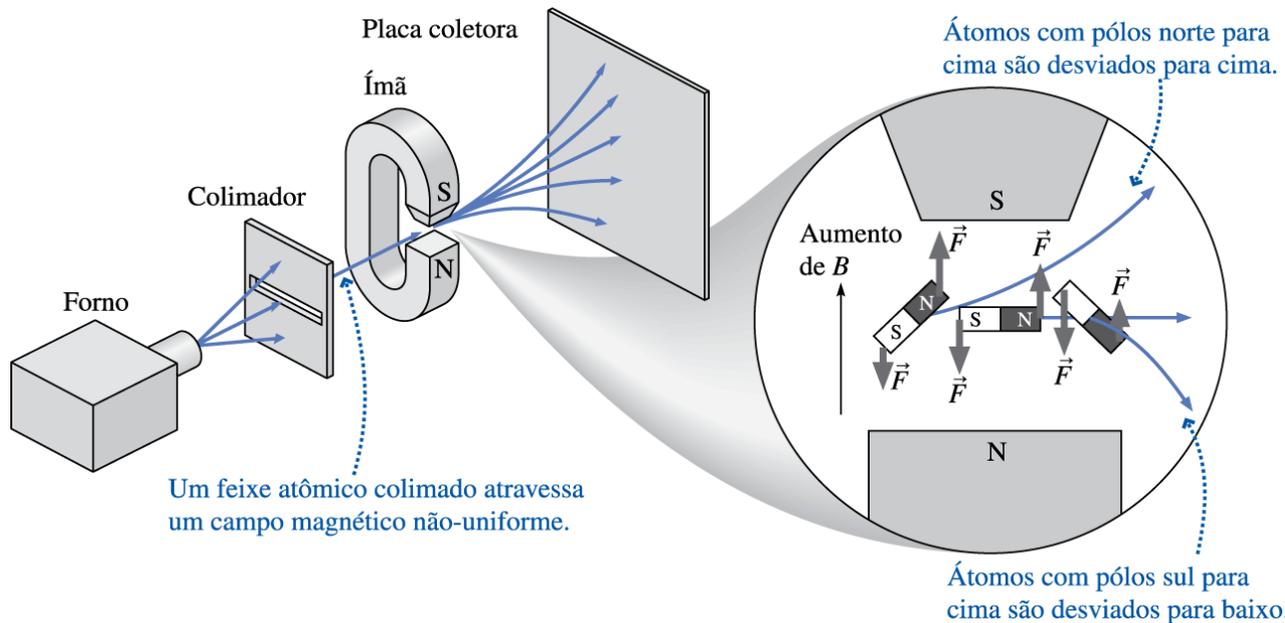
O que seria esperado segundo a física clássica?



- A) átomos chegando em uma só altura
- B) átomos chegando em 3 alturas diferentes
- C) átomos chegando em um número ímpar  $> 3$  de alturas diferentes
- D) átomos chegando em um contínuo de alturas

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

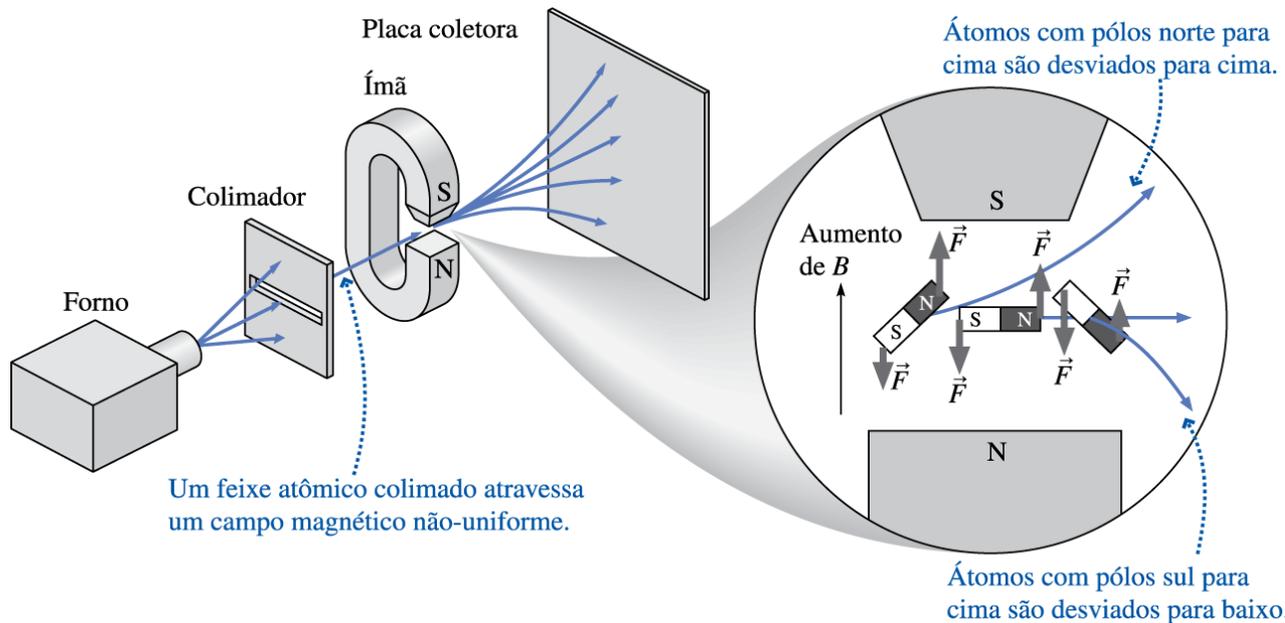
O que seria esperado segundo o modelo de Bohr?



- A) átomos chegando em uma só altura
- B) átomos chegando em 3 alturas diferentes
- C) átomos chegando em um número ímpar  $> 3$  de alturas diferentes
- D) átomos chegando em um contínuo de alturas

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

O que seria esperado segundo o modelo de Schrödinger \*?

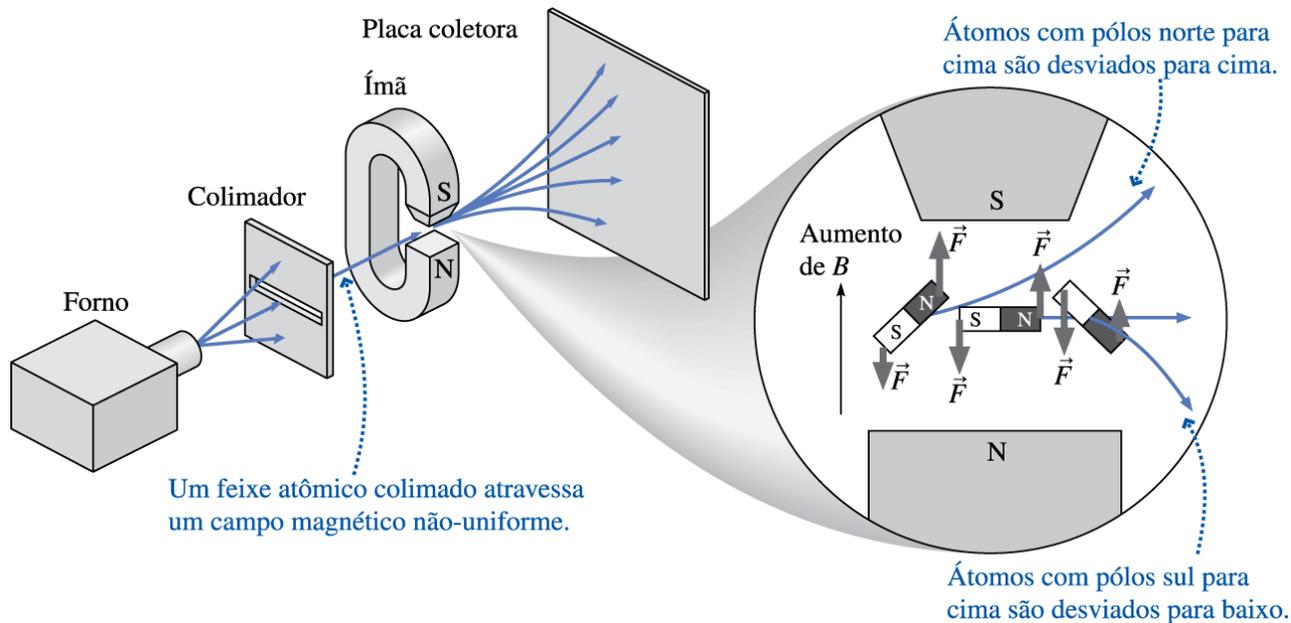


- A) átomos chegando em uma só altura
- B) átomos chegando em 3 alturas diferentes
- C) átomos chegando em um número ímpar  $> 3$  de alturas diferentes
- D) átomos chegando em um contínuo de alturas

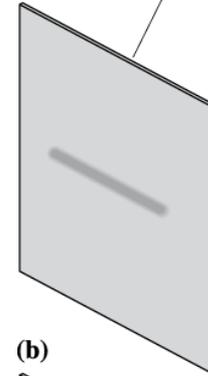
\* que ainda não tinha sido inventado em 1922...

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

## O que seria esperado?

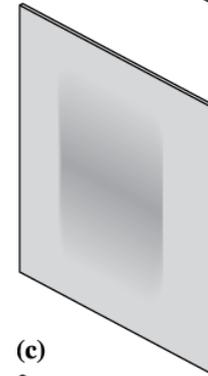


(a) Placa coletora



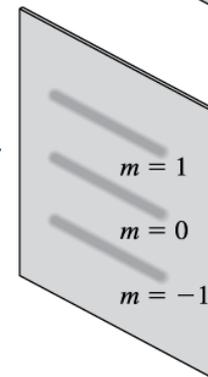
Sem campo magnético: não ocorre deflexão; todos os átomos atingem o centro.

(b)



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

(c)

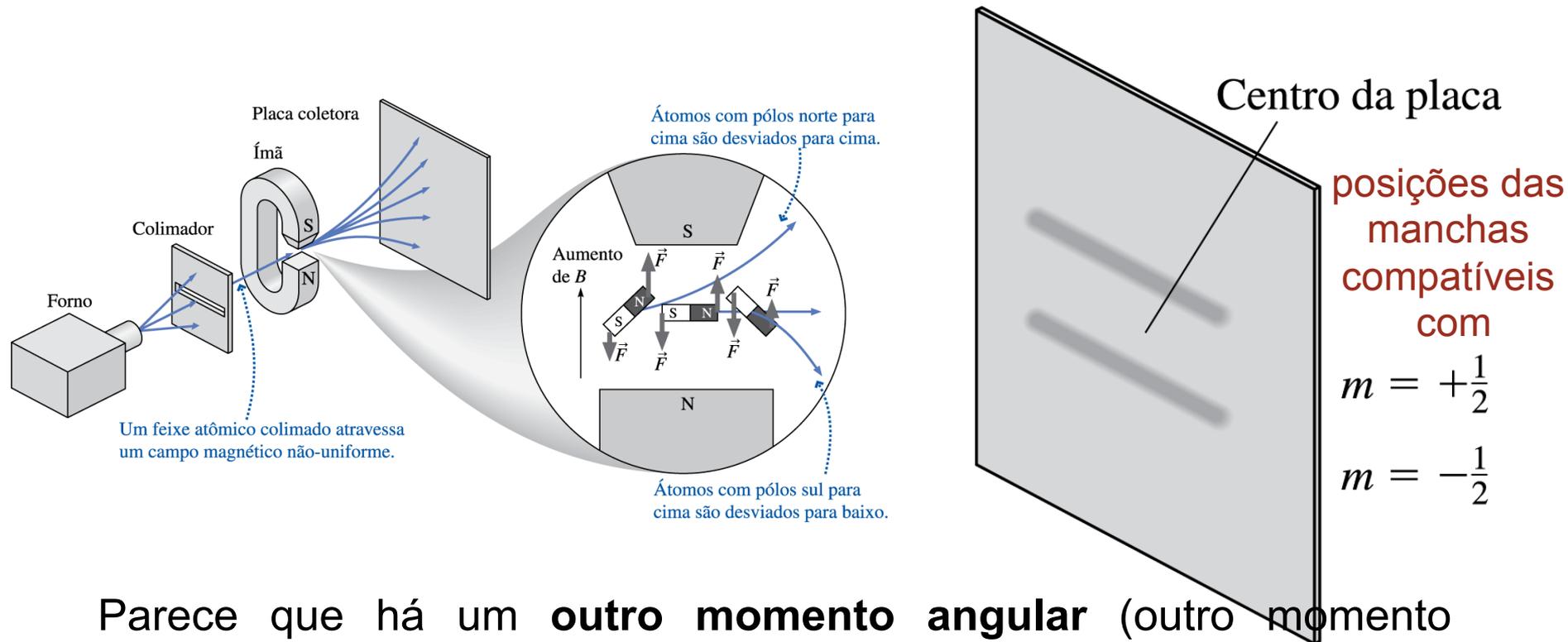


Átomos quânticos com  $l = 1$ : há três valores possíveis de  $L_z$  e, conseqüentemente, três grupos de átomos.

Detalhe: usaram átomos num estado com  $l = 0$  !

# 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 ( $2l + 1$ )

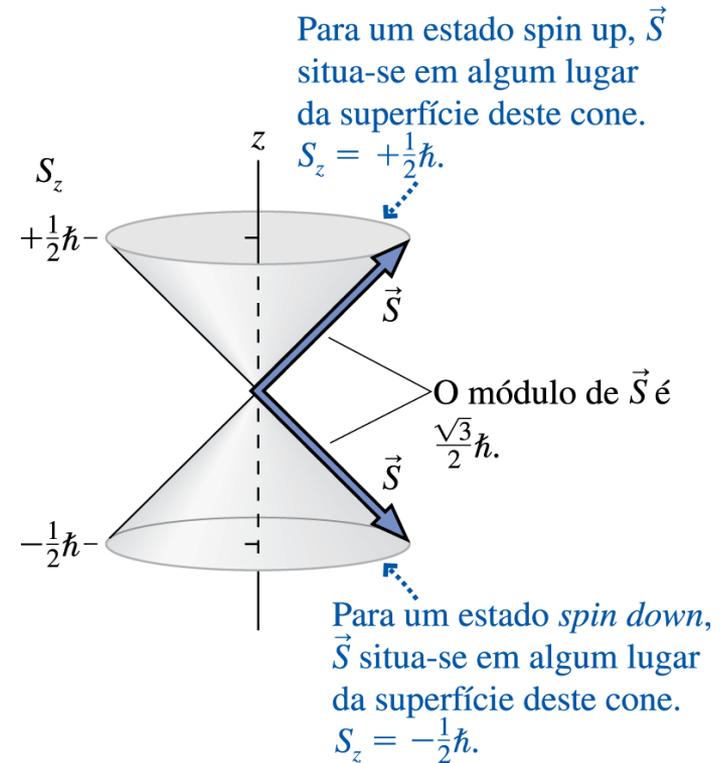
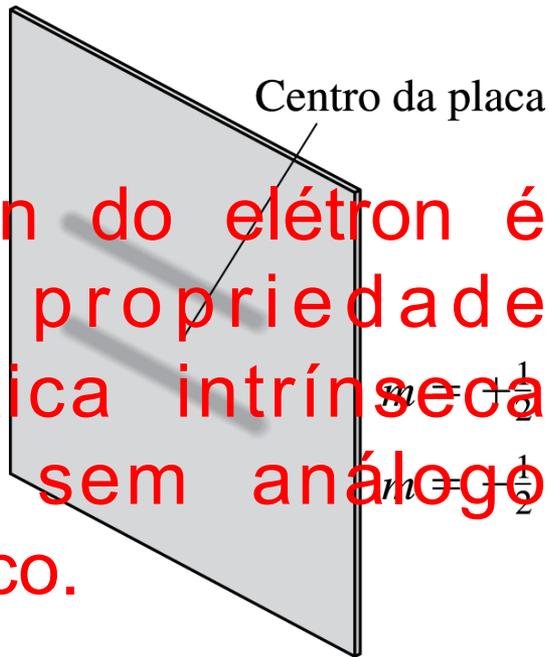


Parece que há um **outro momento angular** (outro momento magnético), além do orbital. Como ele **não pode ser devido à rotação do próprio elétron (pois  $m$  é semi-inteiro)**, concluiu-se que o elétron possui um momento magnético *intrínseco* (Spin).

# O spin do elétron

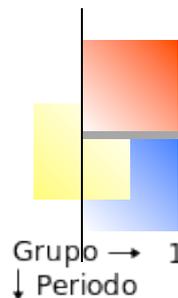
O momento angular de spin  $S$  possui uma componente  $z$  ( $S_z$ ) onde  $S_z = m_s \hbar$ , onde  $m_s$  = número quântico de spin ( $m_s = +\frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$ ).

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

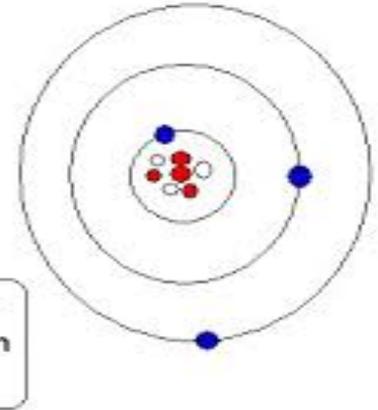


Grupo → ↓ Período	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	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)

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

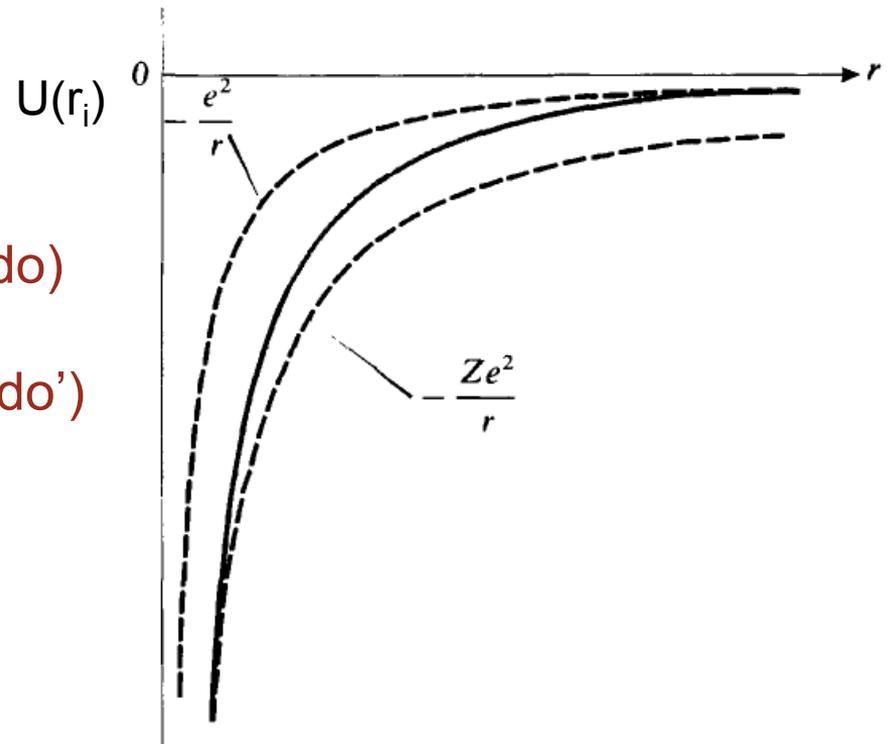
Intuitivamente: um elétron enxerga um núcleo parcialmente 'blindado' pelos outros.

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

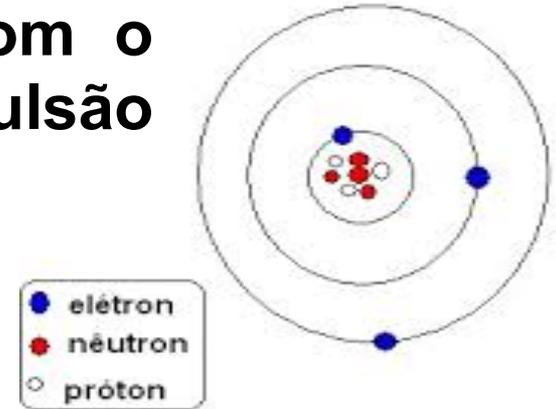
$$U(r_i) \approx -kZe^2/r_i \text{ para } r \rightarrow 0 \text{ (núcleo 'pelado')}$$



# Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

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



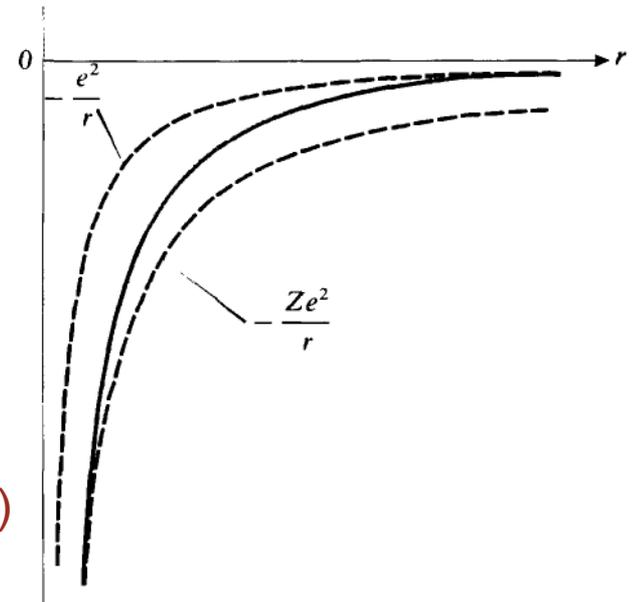
para resolver: só plugar na eq. de Schrödinger 3D...

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

... mas quem é  $U_{elet}(r_i)$ ?

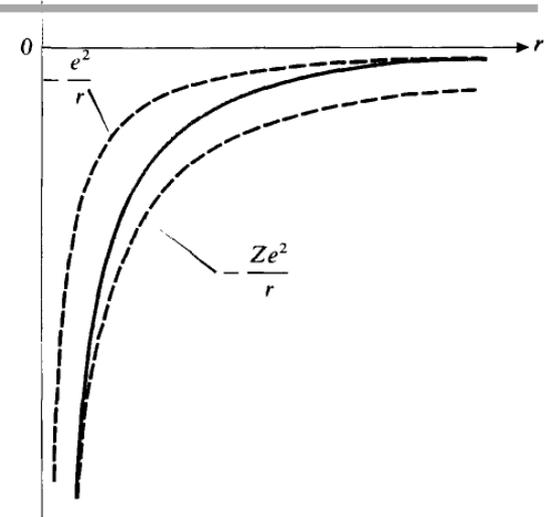
Intuitivamente:  $U(r_i) \approx -ke^2/r_i$  para  $r \rightarrow \infty$  (núcleo blindado)

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...

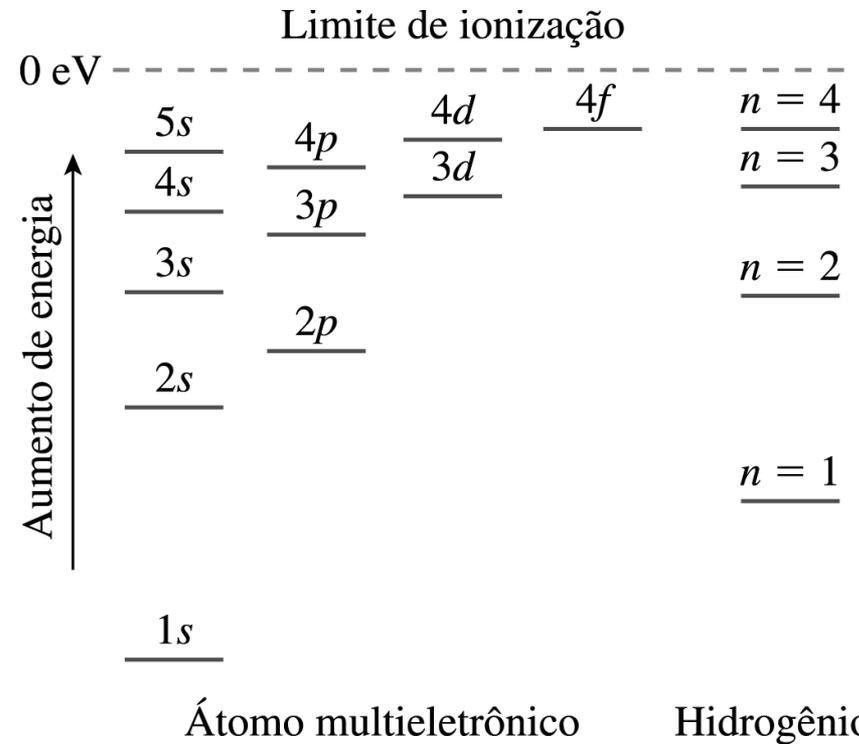
Mesmo sem fazer nada disso, podemos entender várias propriedades das soluções...

# 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  $m_s$ )

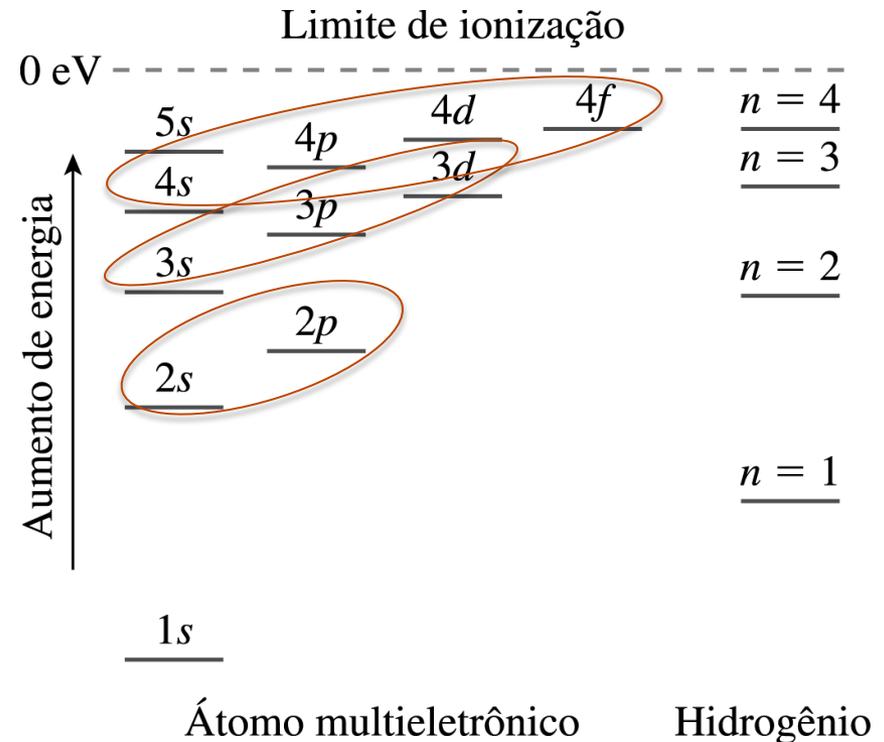


# Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

Observamos ainda que:

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

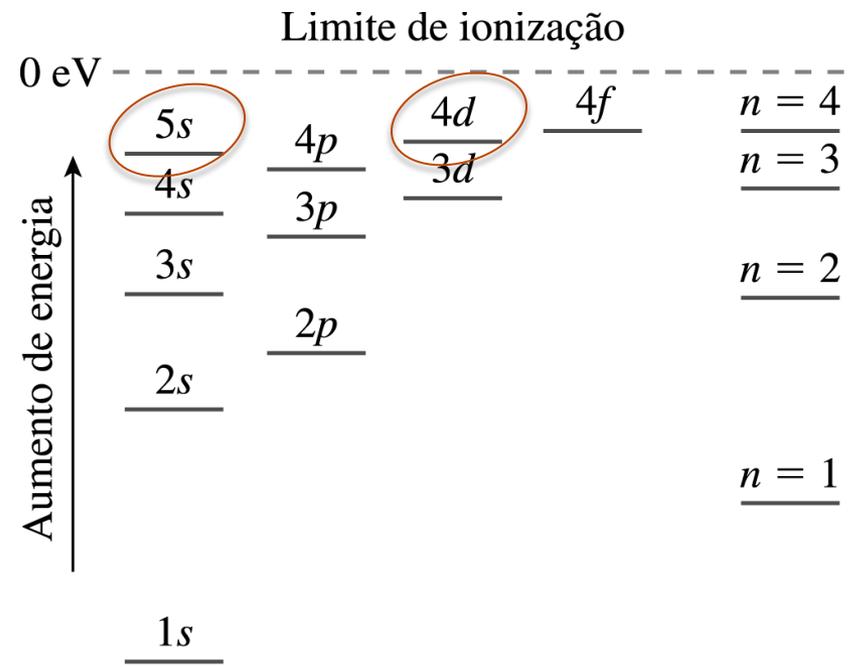


# Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

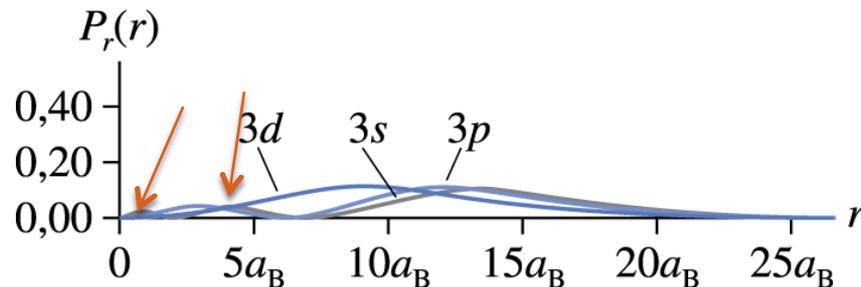
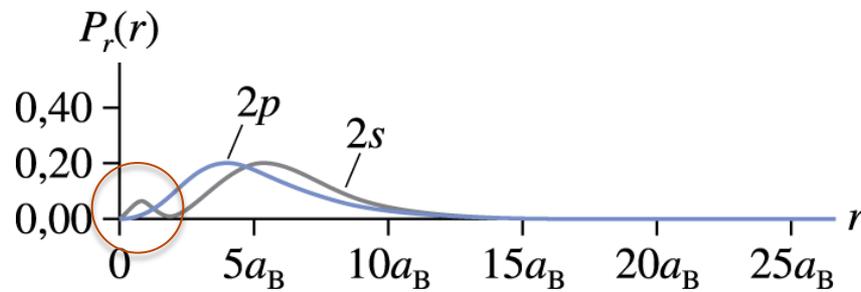
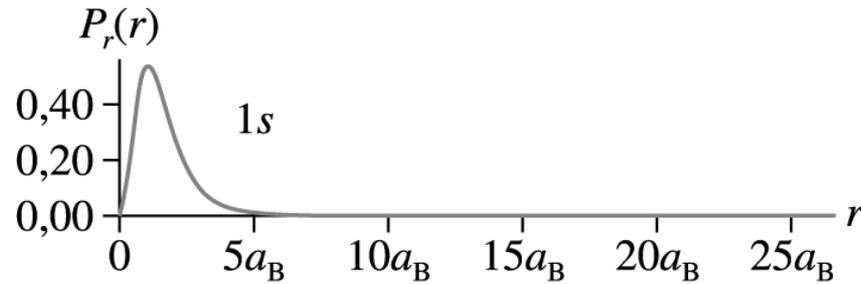
Observamos ainda que:

- 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  $r$



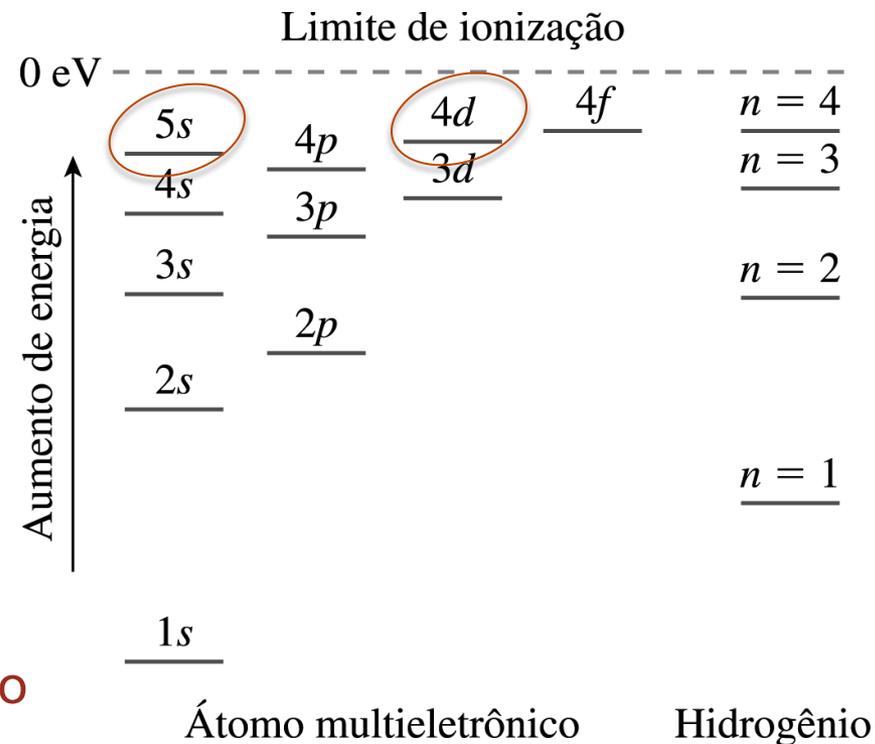
# Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

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



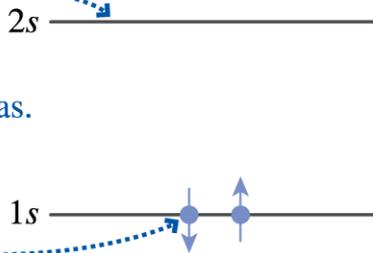
# Princípio de Exclusão de Pauli

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

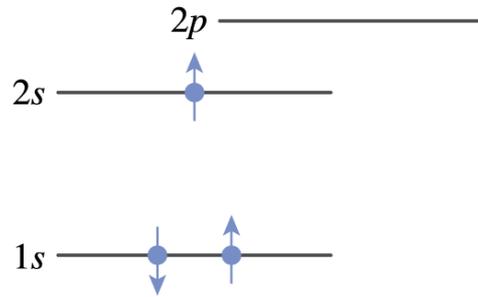
(a) Estado fundamental do He

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)

P: O que acontece quando um feixe de átomos de Hélio no seu estado fundamental é enviado através de um aparelho do tipo Stern-Gerlach?

- A) Esse feixe de átomos de Hélio também teria uma distribuição bimodal como o átomo de hidrogênio já que  $l=0$ .
- B) Irão aparecer 3 feixes distintos.
- C) O momento magnético líquido é nulo e como consequência, os átomos não sofrem deflexão.
- D) Cada átomo será defletido conforme o sinal de  $M_s$ .

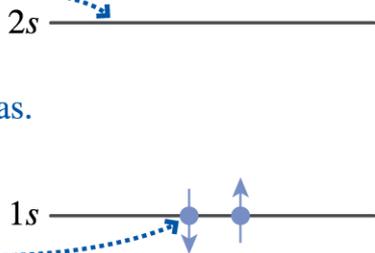
# Princípio de Exclusão de Pauli

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

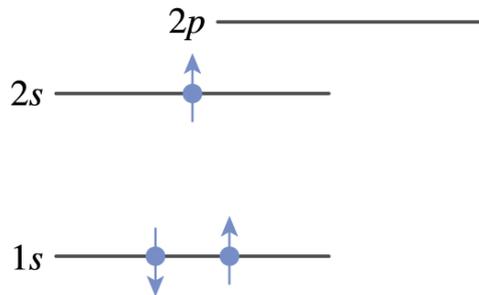
(a) Estado fundamental do He

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 mom. magnético resultante – não será atraído por um ímã (nem defletido no experimento de Stern-Gerlach).

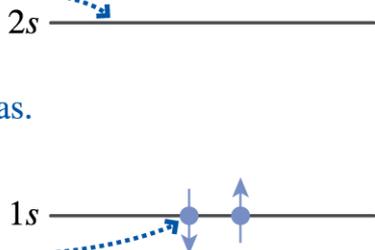
# Princípio de Exclusão de Pauli

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

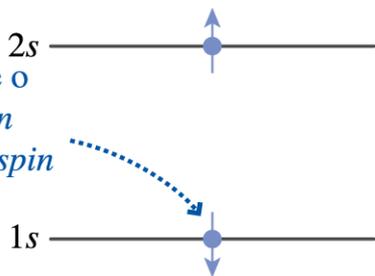
As linhas horizontais representam as energias permitidas.

Cada círculo representa um elétron naquele nível de energia.

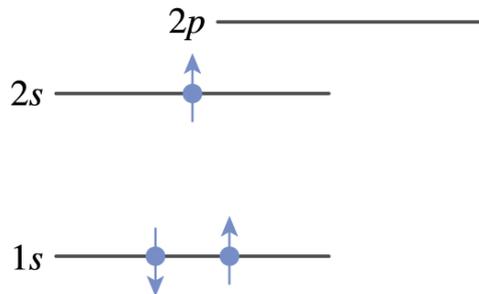


(b) Estado excitado do He

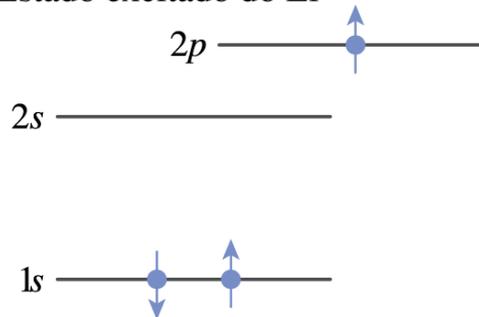
A flecha indica se o elétron possui *spin up* ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) ou *spin down* ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ).



(a) Estado fundamental do Li



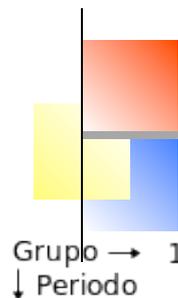
(b) Estado excitado do Li



W.Pauli (1900-1958)

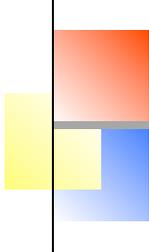
He no estado fundamental ( $1s^2$  – camada fechada): por ter  $l = 0$  e dois  $e^-$  com spin up e spin down, não possui mom. magnético resultante – não será atraído por um ímã (nem defletido no experimento de Stern-Gerlach).

# MQ e os elementos químicos



Grupo → ↓ Período	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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



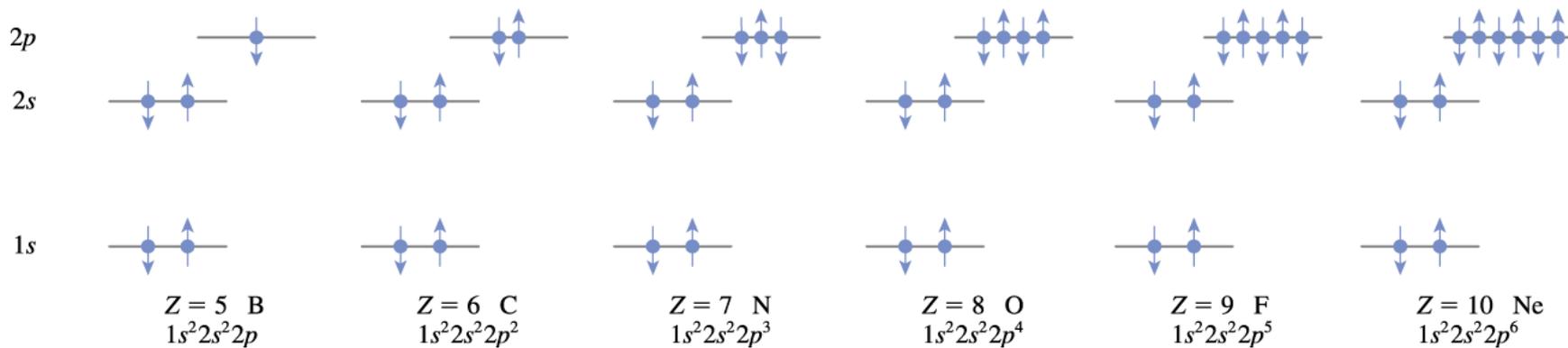
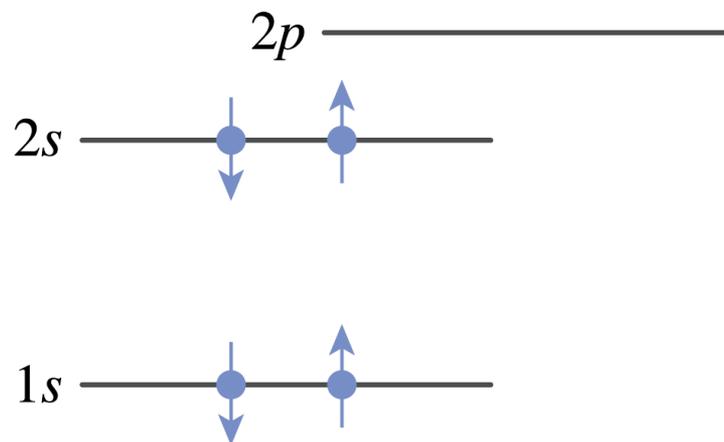
# MQ e os elementos químicos

---

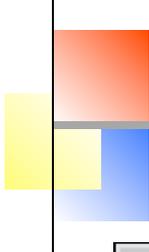
- Níveis possíveis determinados pela solução da eq. de Schrodinger, com energias indexadas por  $n$  e  $l$
- Para cada valor de  $l$  existem  $2l+1$  possíveis valores de  $m$ , e para cada um desses, 2 valores de  $m_s$ . Total:  $2(2l+1)$  **estados** para cada **nível** de energia (estados com a 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



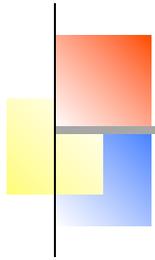
# MQ e os elementos químicos



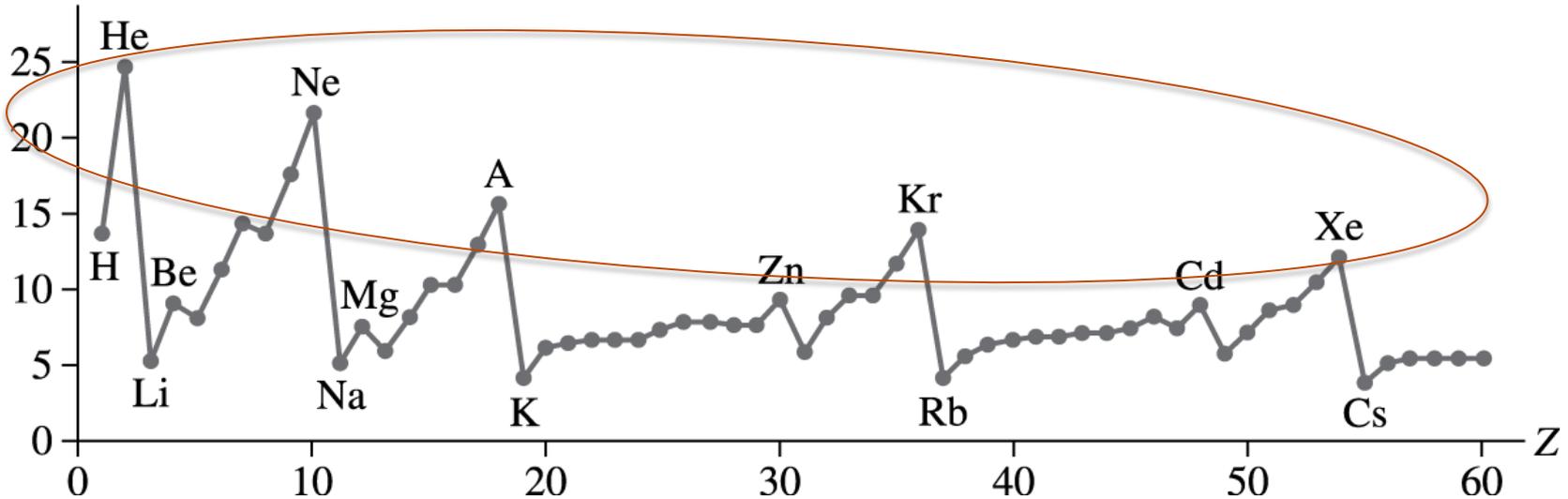
1s			1s
2s			2p
3s			3p
4s		3d	4p
5s		4d	5p
6s	*	5d	6p
7s	†	6d	

*	4f
†	5f

# Energias de ionização

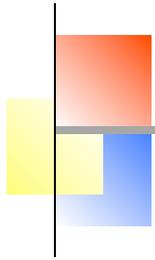


Energia de ionização (eV)

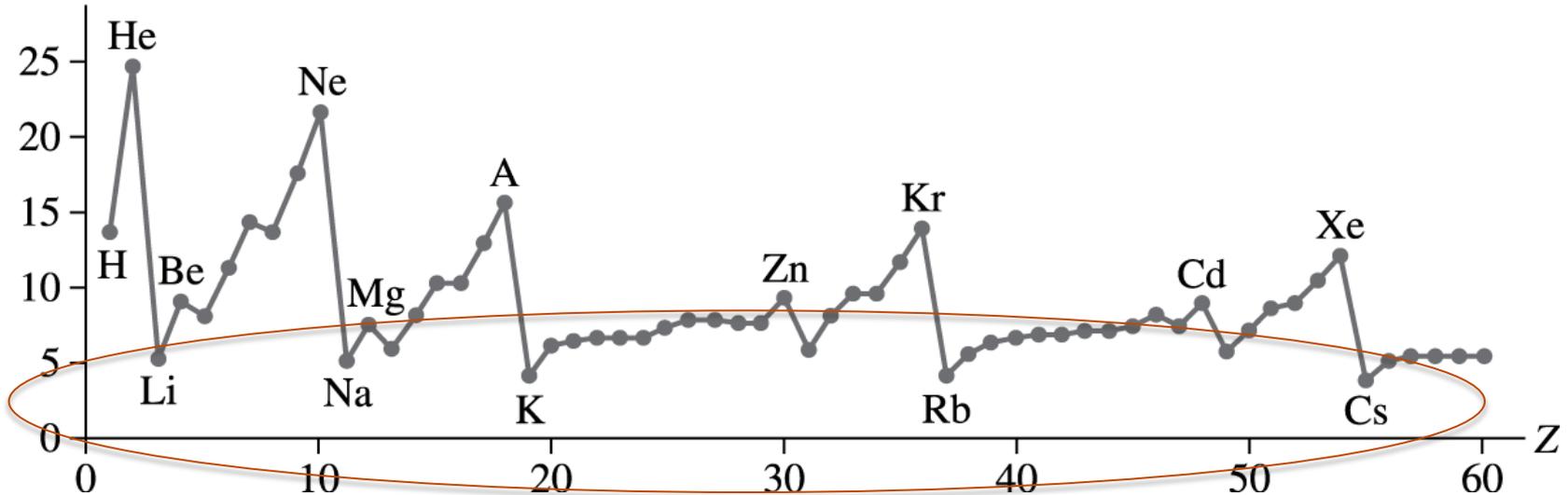


Gases nobres: último elétron completa uma subcamada completa ( $np^6$ )  
➤ relativamente difícil de ionizar

# Energias de ionização



Energia de ionização (eV)



Metais Alcalinos: último elétron externo a uma camada completa ( $ns^1$ )  
➤ relativamente fácil de ionizar



# Diagrama de níveis excitados - Na

Estado fundamental: [Ne]3s

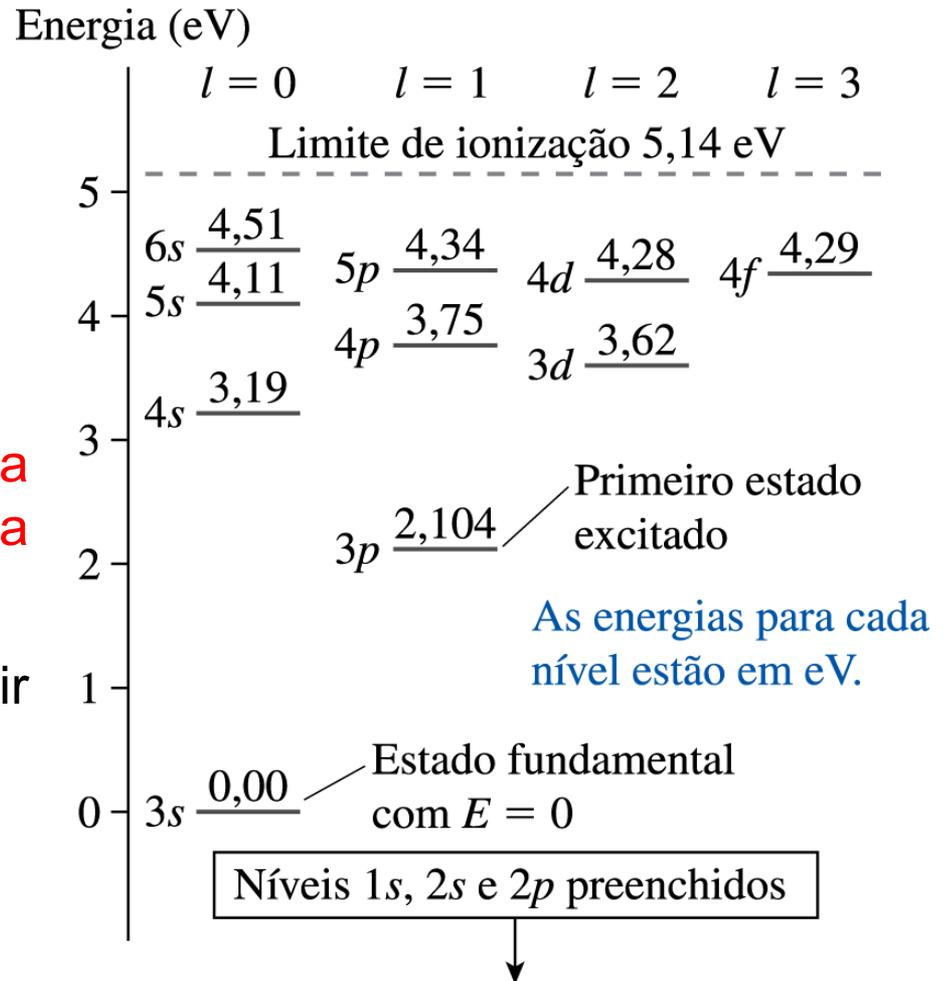
Primeiro estado excitado: [Ne]3p

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

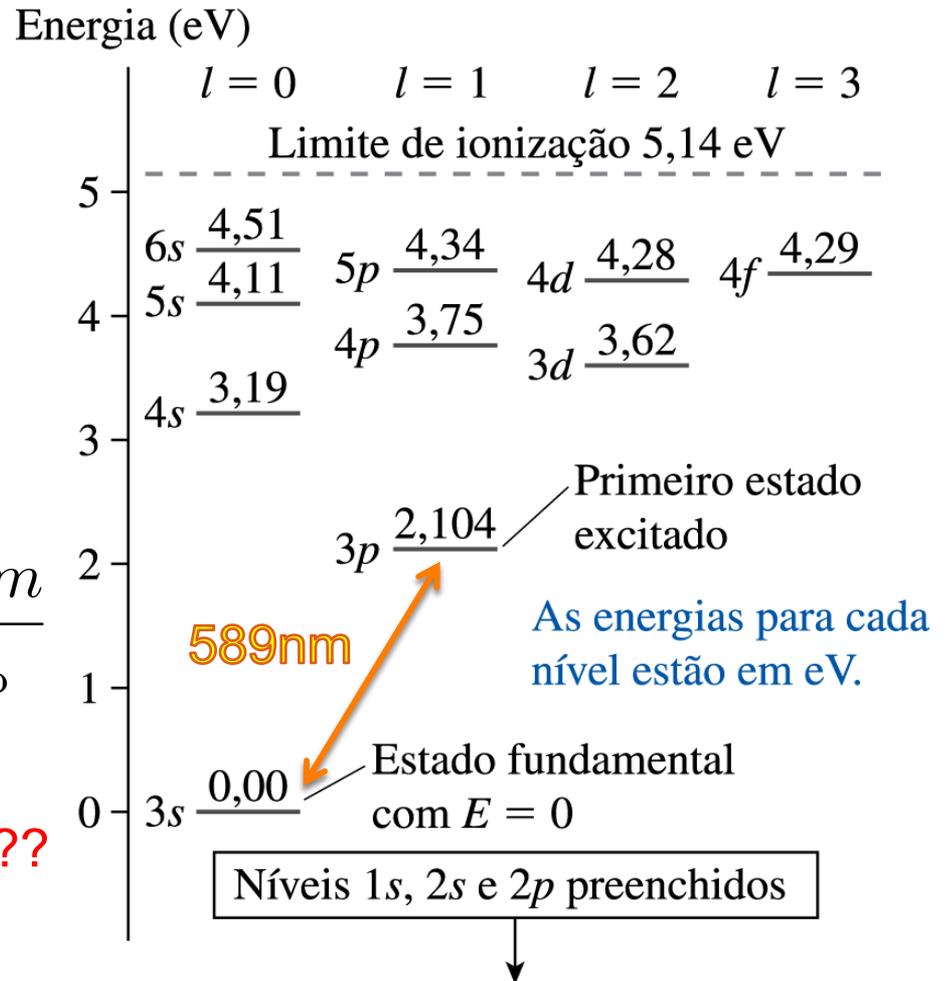
Como já vimos, um elétron pode sofrer transições envolvendo a absorção ou emissão de fótons

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

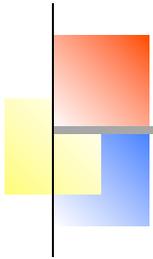
$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{\Delta E_{\text{átomo}}} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\Delta E_{\text{átomo}}}$$

P: Qualquer transição é possível??

R: Não!!



# Regras de seleção

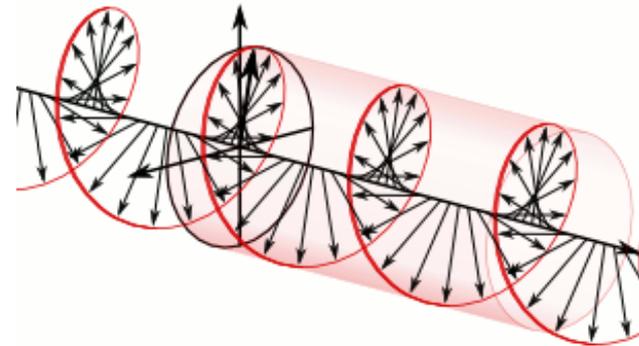


Conservação de energia:

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

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

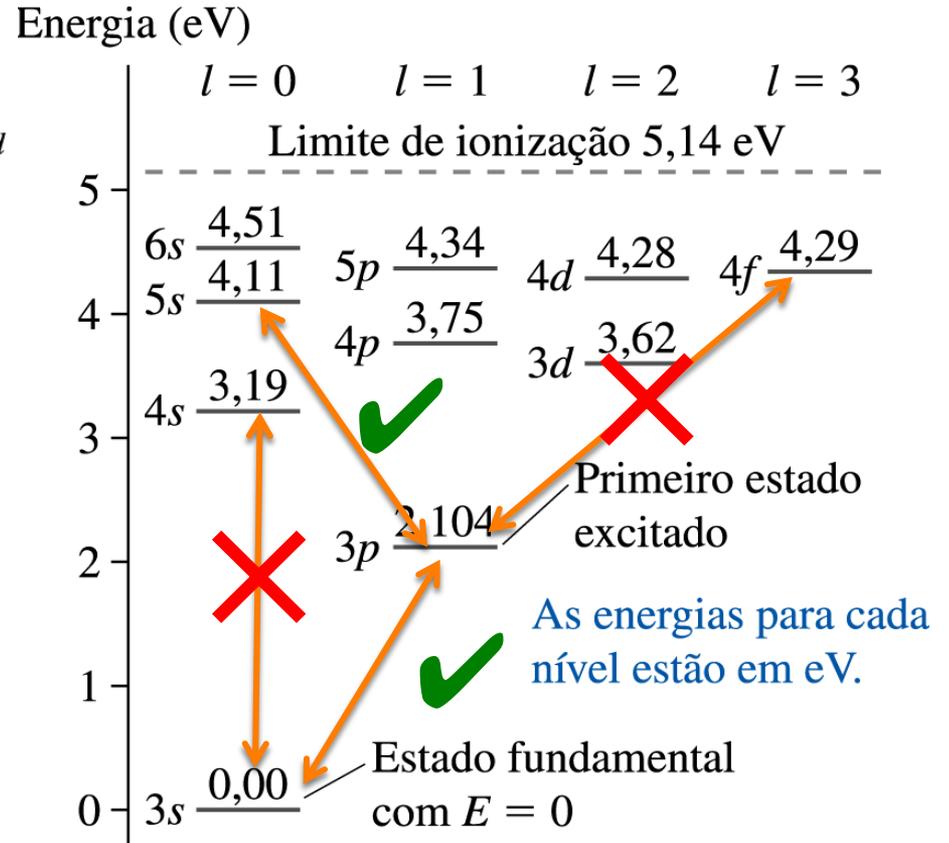
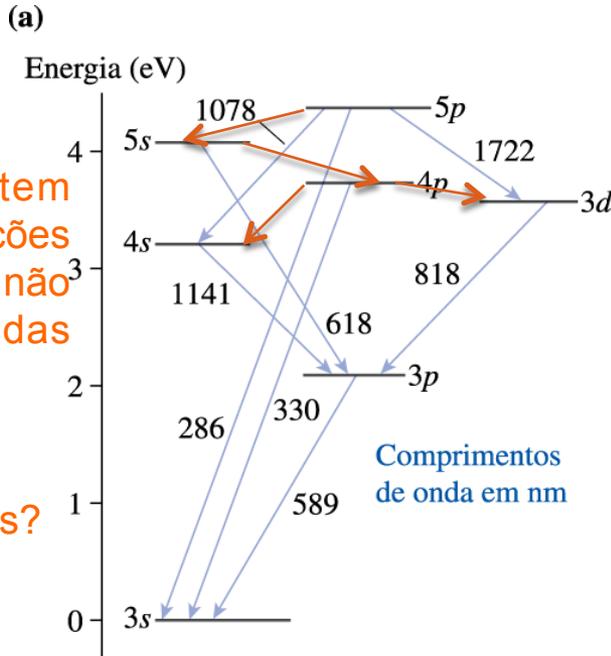
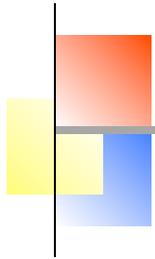
ex: em luz com *polarização circular* pl  
esq. ou direita, todos os fótons tem o  
mesmo sinal de momento angular



Regra para emissão ou absorção de fótons:

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

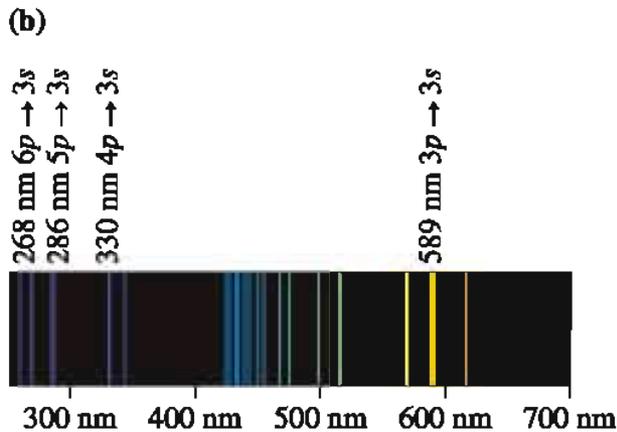
# Regras de seleção



Cuidado: existem algumas transições permitidas que não estão assinaladas na fig 42.28! (Por que não?).

Quantas são elas?

- A) 2
- B) 3
- C) 4
- D) 5

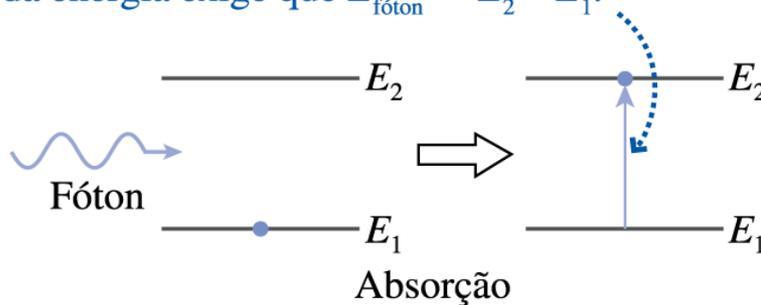


Regra de seleção para emissão ou absorção de fótons:  $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

# Regras de seleção

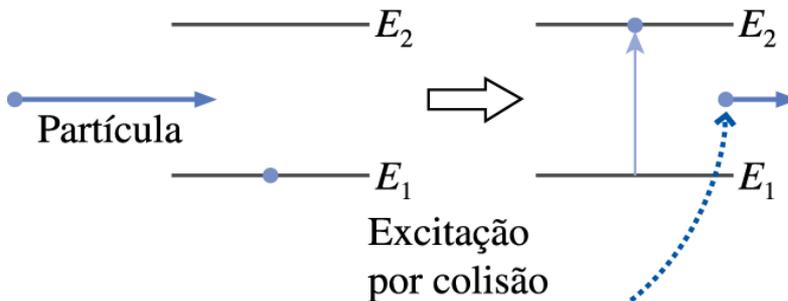
## Excitação por fótons

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



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

## Excitação por colisões

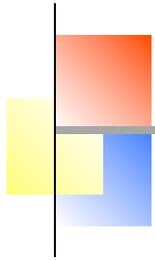


NÃO vale a regra  
 $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

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)

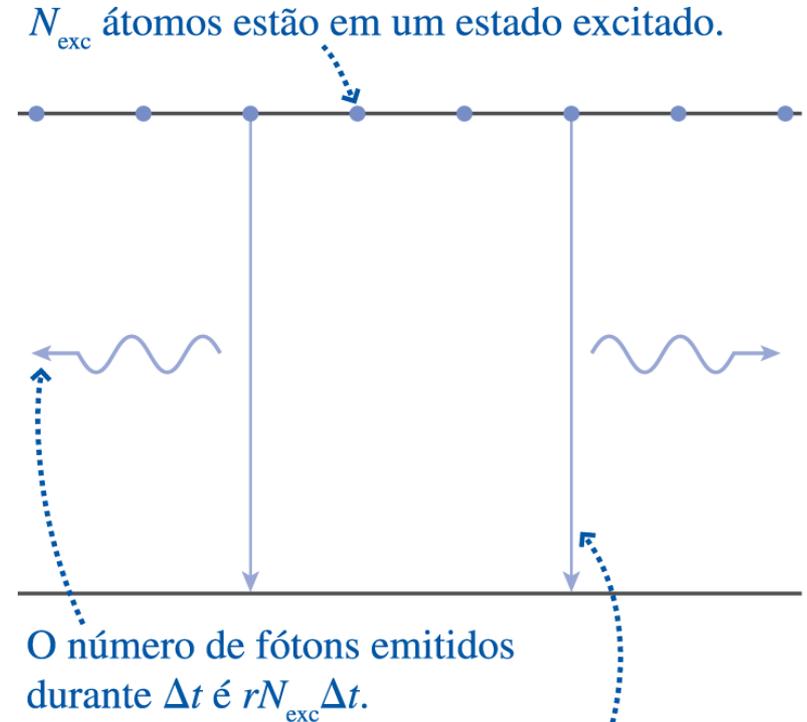
# Emissão Espontânea: vida média



- 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.

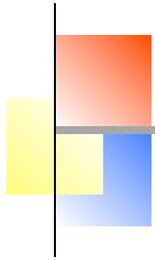
Eq. de Relaxação: 
$$N_{exc} = N_0 e^{-t/\tau}$$

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

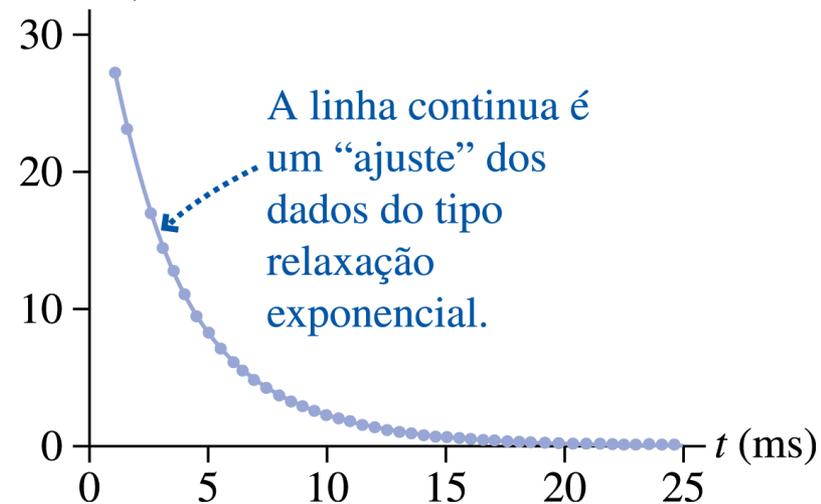


- Um átomo excitado emitirá um fóton espontaneamente, em um instante **aleatório**
- Se o átomo ainda não tiver emitido até o instante  $t$ , a **probabilidade** de emitir no intervalo  $dt$  seguinte é  $P = r dt$ , sendo  $r$  uma **taxa de relaxação** que varia de transição p/ transição.

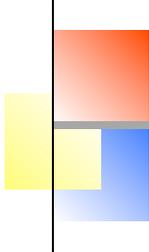
Eq. de Relaxação: 
$$N_{exc} = N_0 e^{-t/\tau}$$

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  $1 \times 10^{10}$  átomos de mercúrio são criados no estado 6s6p em  $t = 0$ , quantos fótons serão emitidos durante o primeiro 1,0 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

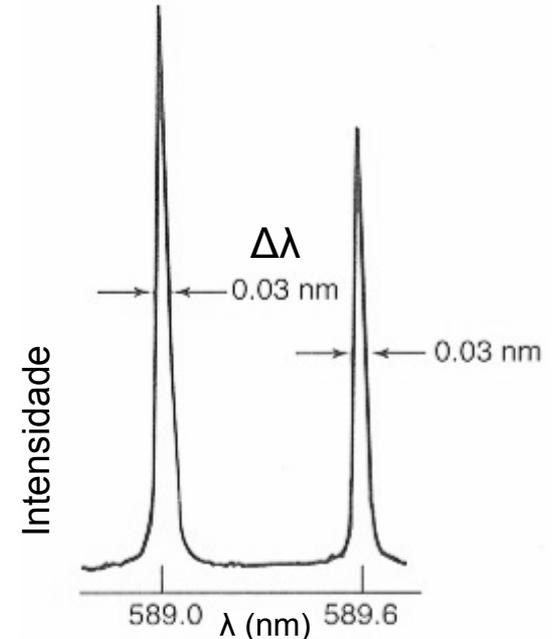
$\Delta t$  = incerteza no momento de emissão

$\sim \tau$  ('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.

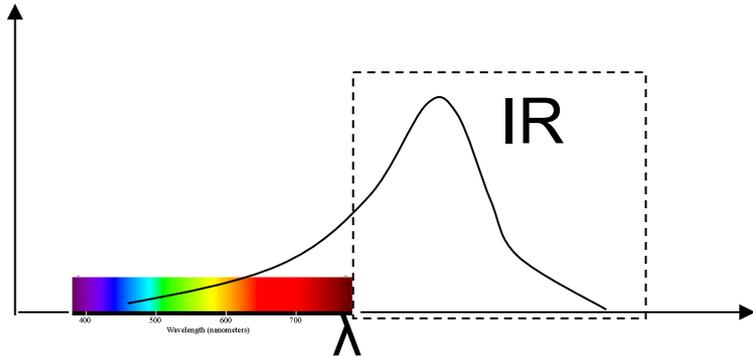
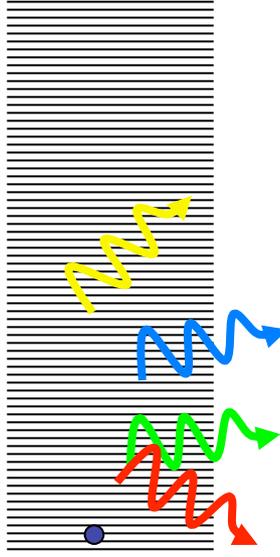


Quanto menor a vida média  $\tau$  de uma transição, mais larga é a linha espectral correspondente.

# Lâmpada Incandescente(filamento)

Temperatura = 2500-3000K

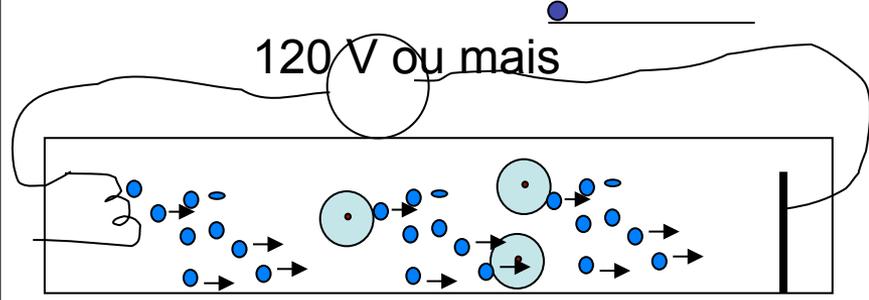
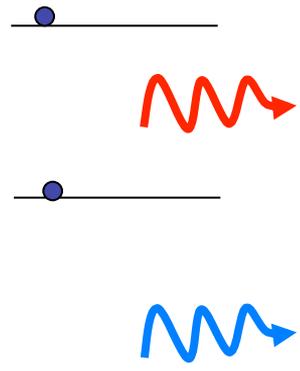
Elétrons aquecidos saltam entre muitos níveis muito próximos (sólido metálico). Produzem larga variedade de cores. Na temperatura acima, principalmente no infravermelho ( $\lambda > 680\text{nm}$ ).



Só 12% da energia sai como luz visível (útil)

# Lâmpada de descarga

- Átomos isolados são excitados e decaem
- Somente alguns comprimentos de onda produzidos

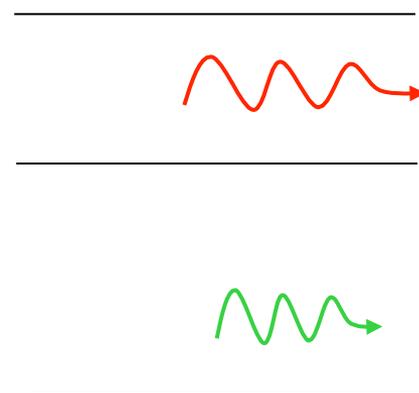
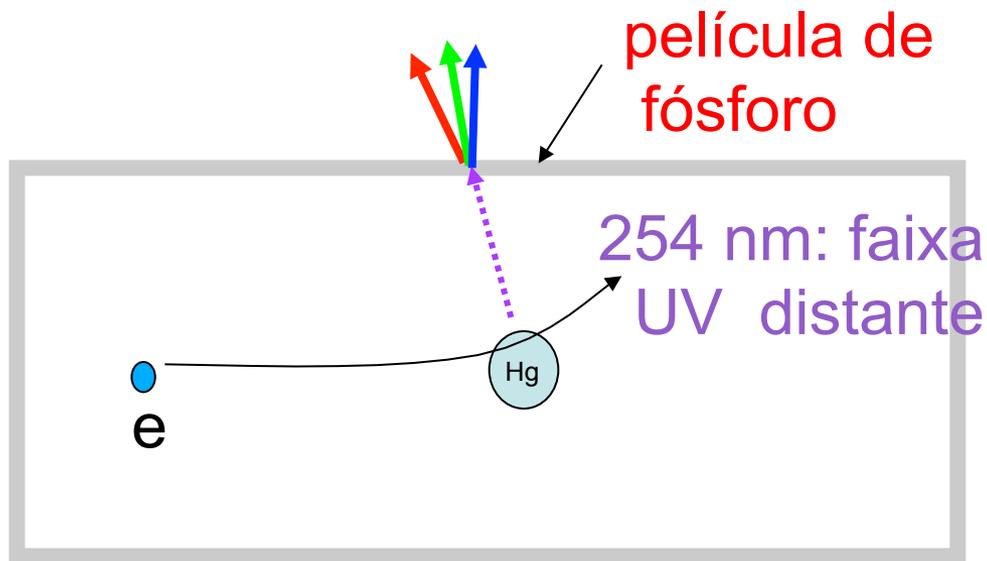


Com o átomo correto, e pressão e voltagem corretos, produz principalmente luz visível.

Luzes de rua (Na ou Hg)  
80% eficientes.

**Luz Fluorescente.** Parecido, mas um pouco mais complicado para obter luz que parece branca para o olho humano.

Luz UV é produzida no vapor de Hg, depois reabsorvida por átomos de Fósforo recobrindo o tubo, os quais por sua vez decaem em comprimentos visíveis de diversas cores.



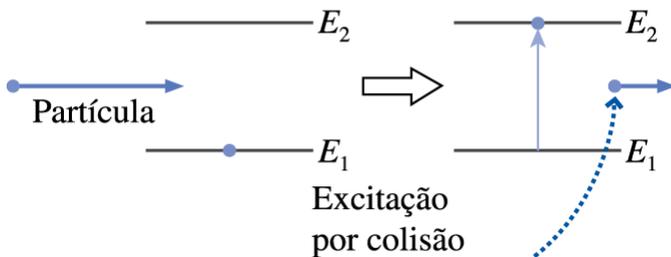
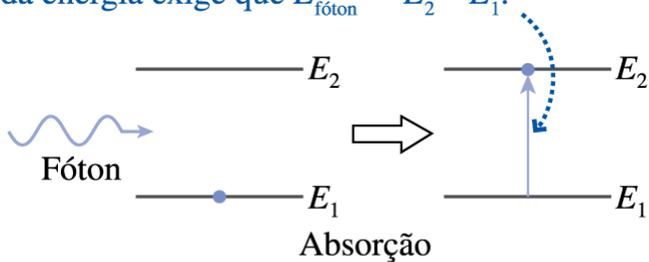
energia do eletron  
no fósforo

# Emissão estimulada e lasers

**Laser:** *Light amplification by stimulated emission of radiation*

Excitação (absorção):

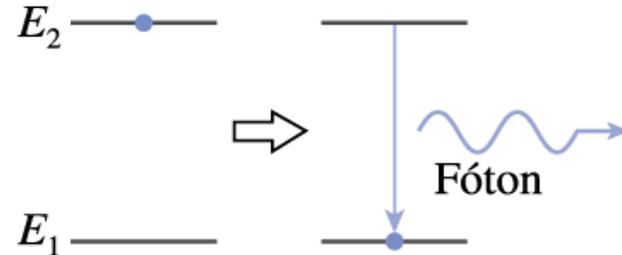
O fóton desaparece. A conservação da energia exige que  $E_{\text{fóton}} = E_2 - E_1$ .



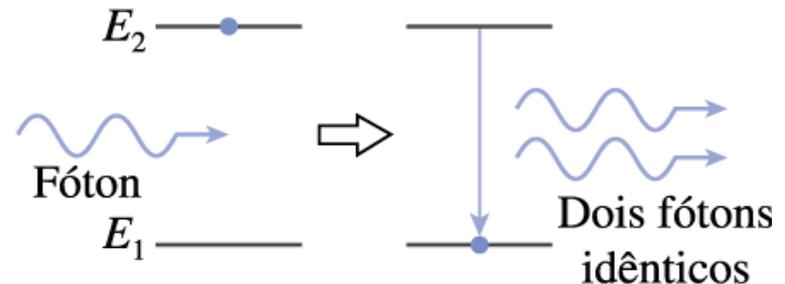
A partícula leva consigo parte da energia original. A conservação da energia exige que  $E_{\text{partícula}} \geq E_2 - E_1$ .

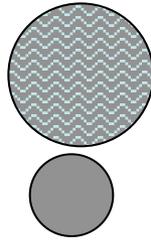
Emissão: 
$$f = \frac{\Delta E_{\text{átomo}}}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

(b) Emissão espontânea



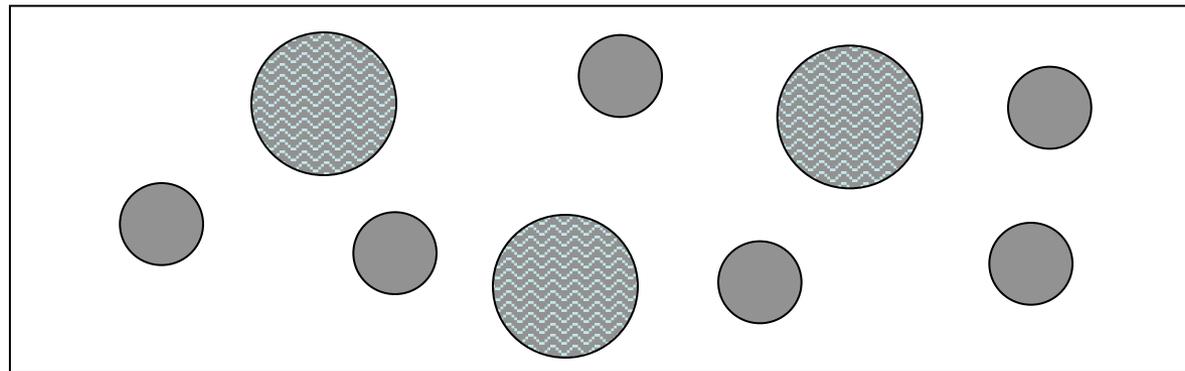
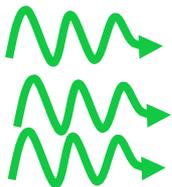
(c) Emissão estimulada





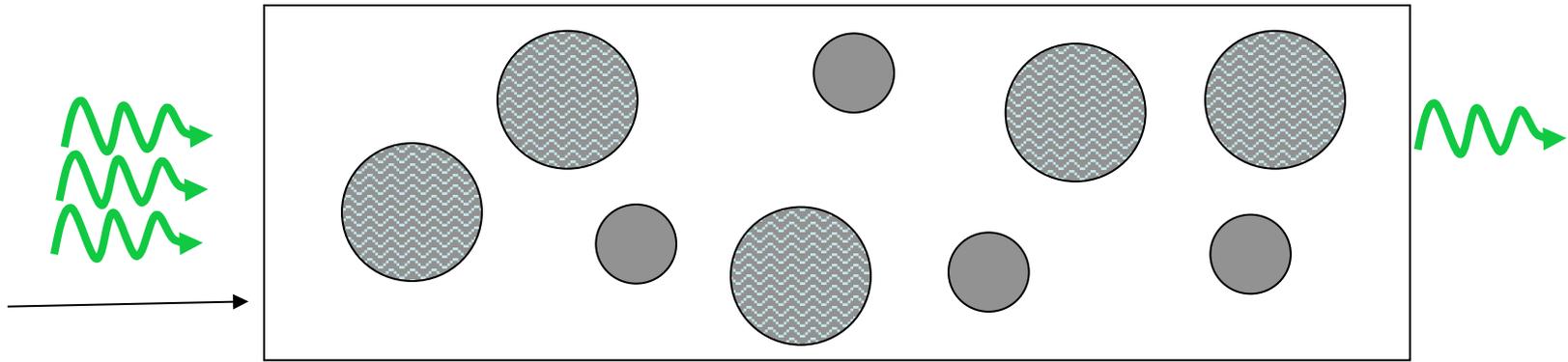
Fato crucial: A chance de emissão estimulada de um átomo excitado é **EXATAMENTE** igual à chance de absorção estimulada de um átomo no estado fundamental.

Tubo de vidro, cheio de átomos, como uma lâmpada de descarga. Alguns excitados e outros não.



Na condição acima, o que vc espera?

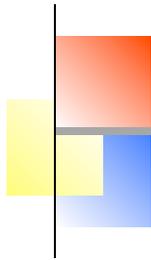
- a. Mais fótons saem do lado direito do que entram
- b. Menos fótons saem do lado direito do que entram
- c. O mesmo número sai
- d. Nenhum sai.



b. menos saem

3 átomos excitados podem emitir fótons,  
6 átomos no estado fundamental vão absorver.  
**Absorção vence.**

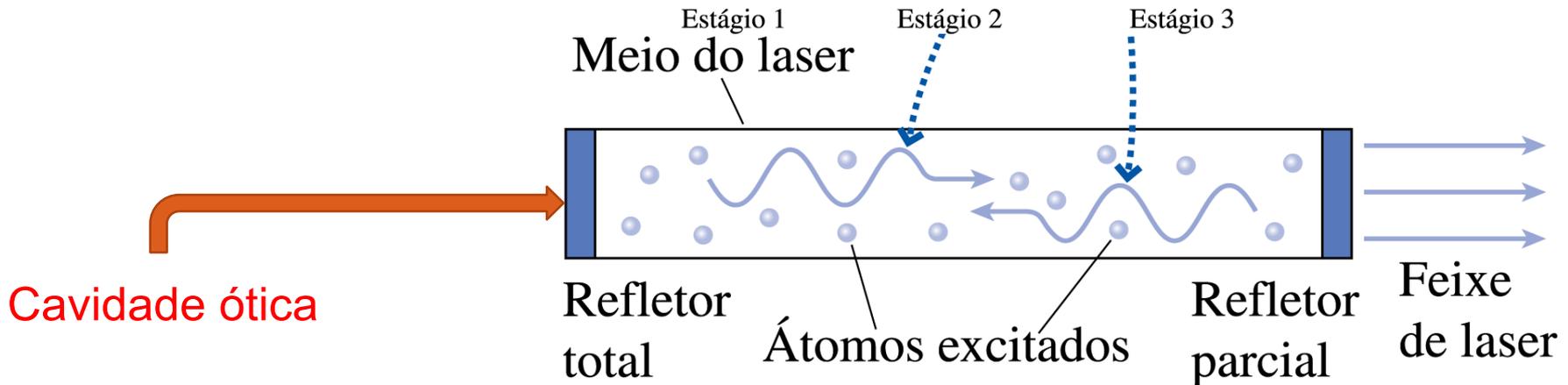
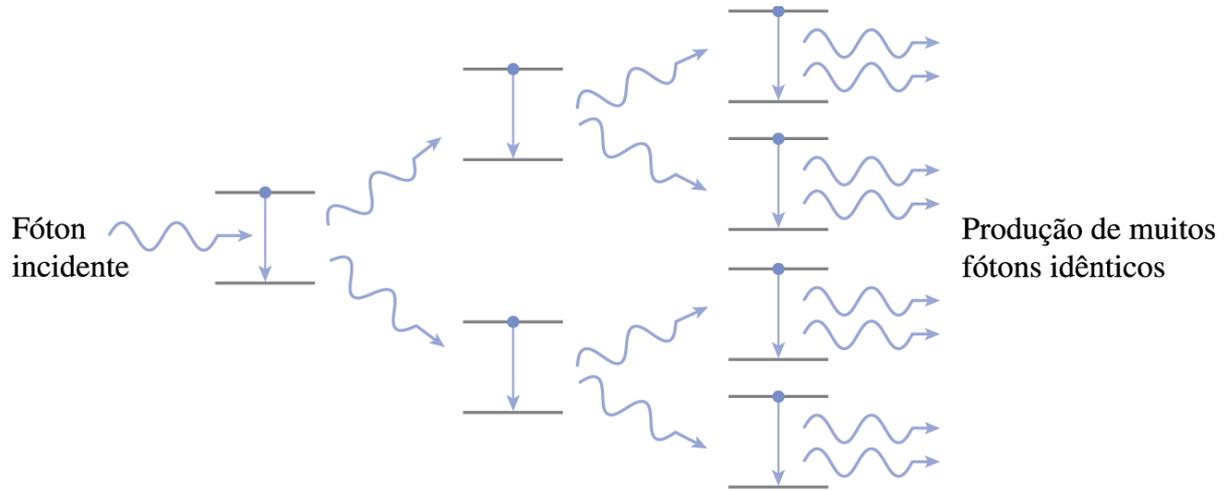
# Emissão estimulada e lasers



**Laser:** *Light amplification by stimulated emission of radiation*

Excitação:

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

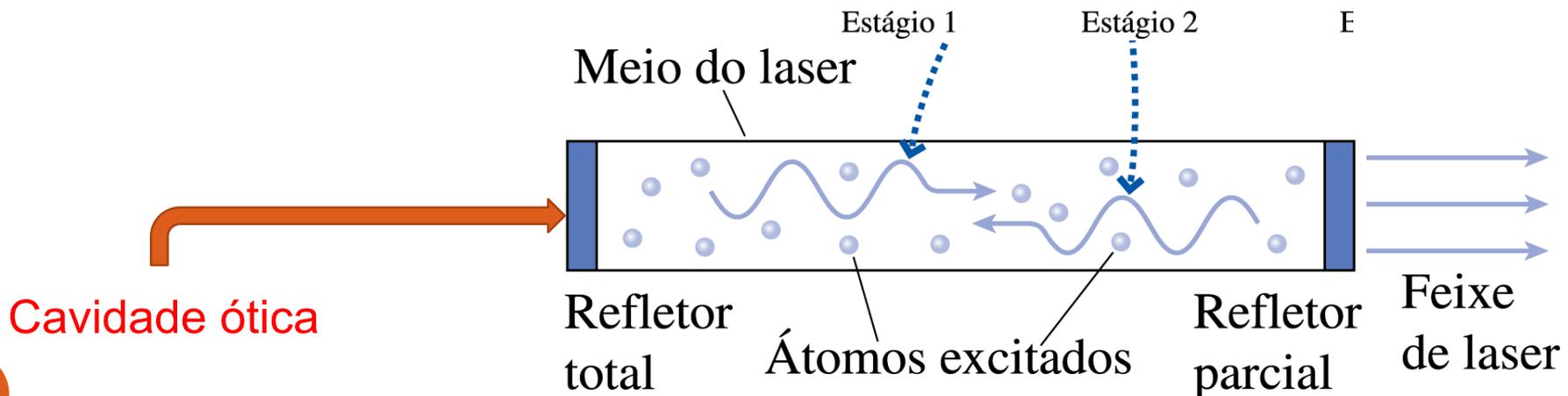
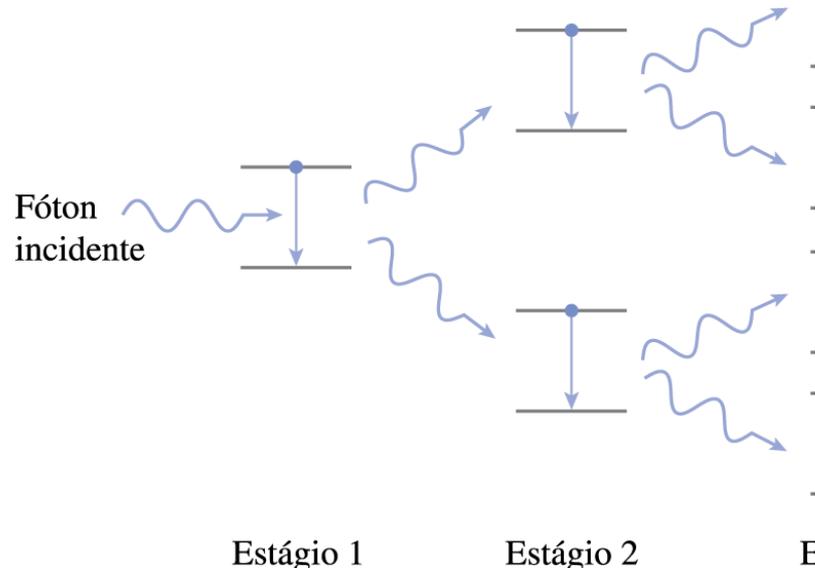


# Emissão estimulada e lasers

**Laser:** *Light amplification by stimulated emission of radiation*

Excitação:

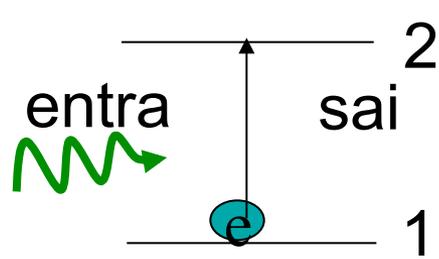
**Inversão de população:** número de átomos no estado excitado tem que ser maior que o do estado fundamental



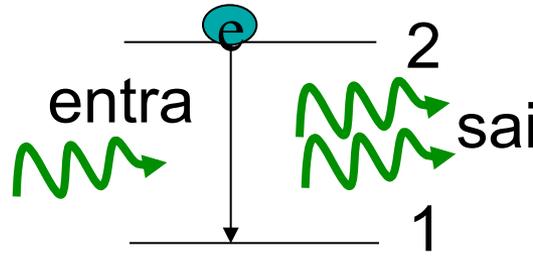
# LASER - Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Precisamos "clonar" muitos fótons!

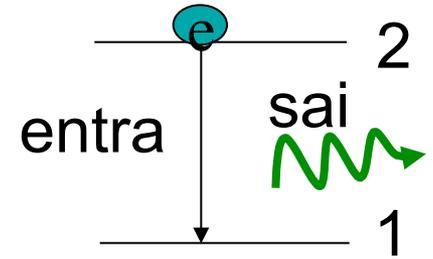
## Tres processos, todos importantes:



absorção



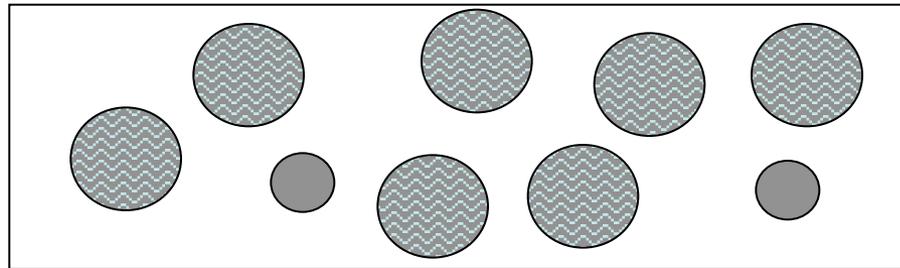
emissão  
estimulada



emissão  
espontânea

## Requerimentos básicos para um laser:

1) Mais átomos em um nível superior que em um inferior  
("Inversão de População") *(essa é a parte difícil!)*



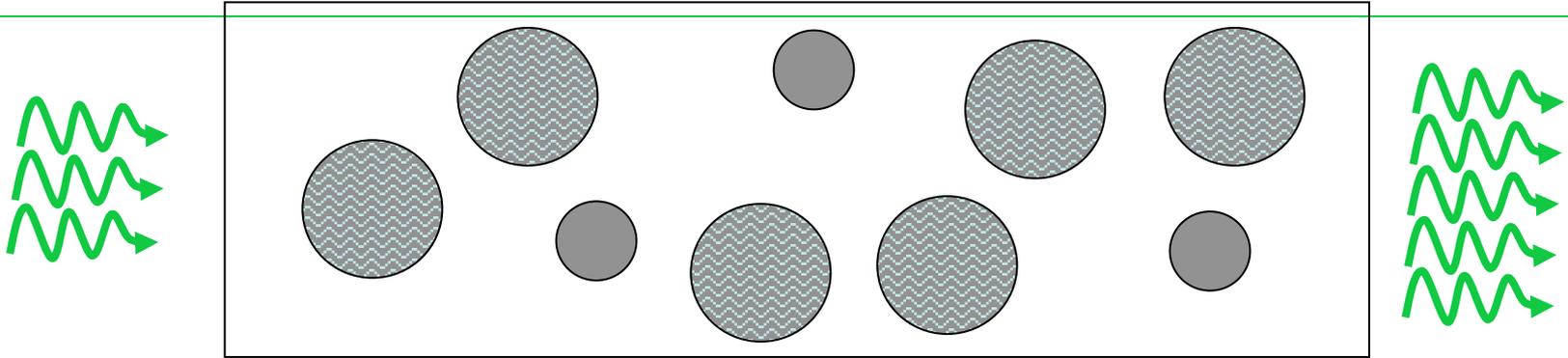
2) Um método para reciclar os fótons para produzir mais clones  
("feedback") *(espelhos)*

## Requerimentos básicos para um laser:

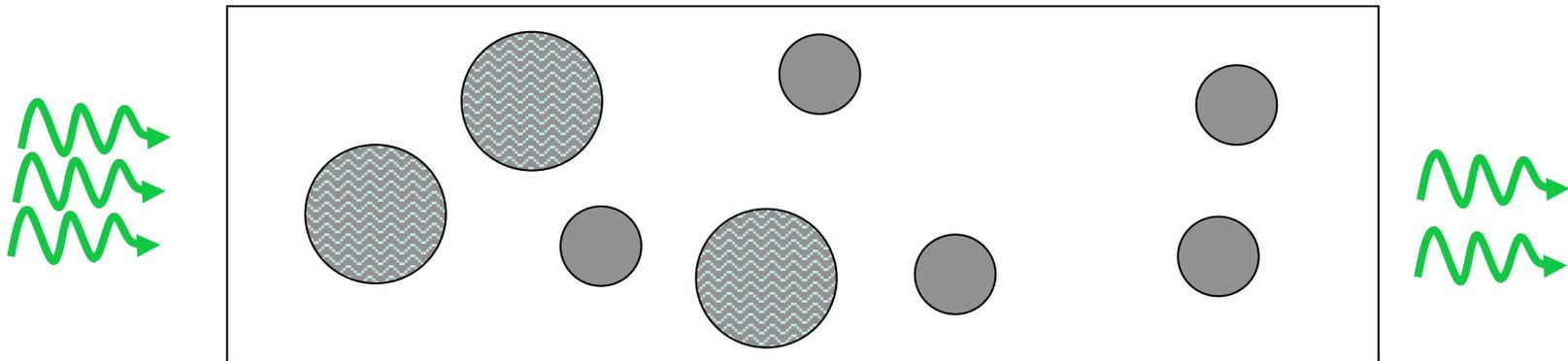
1) Mais átomos em um nível superior que em um inferior

("Inversão de População")

*(essa é a parte difícil, pois átomos decaem espontaneamente muito rápido!)*



$N_{\text{sup}} > N_{\text{inf}}$ , (mais se reproduzem do que somem)



$N_{\text{sup}} < N_{\text{inf}}$ , menos saem do que entram.

Aplicativo: vc consegue produzir uma inversão de população?

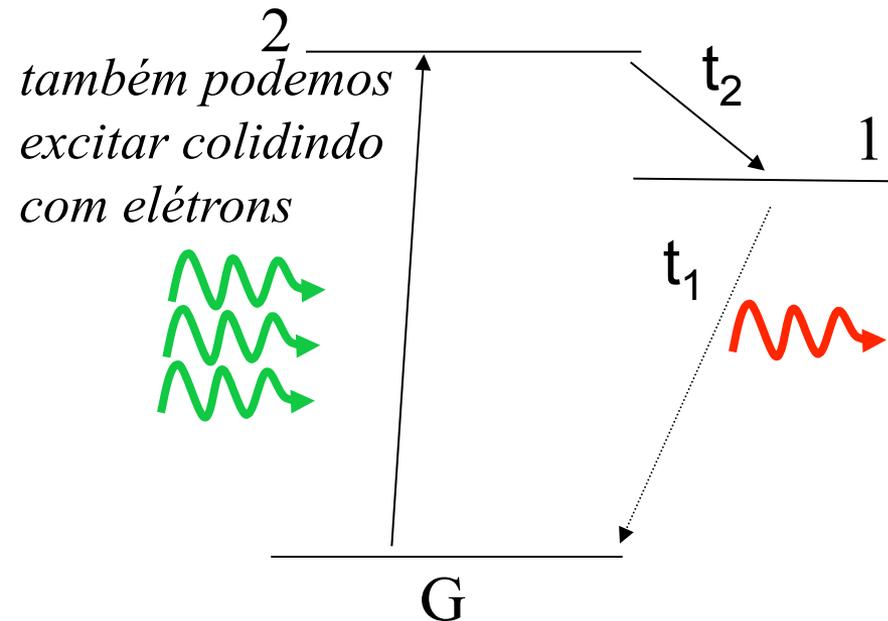
The screenshot shows the PhET Lasers (4.02) simulation window. The main area displays a laser setup with a lamp, a laser tube containing an atom (G), and a control panel. The control panel includes a 'Lamp Control' section with a slider and a color spectrum, and a 'Laser Power' section with 'Internal Power' and 'Output Power' meters. The 'Internal Power' meter shows a green 'Lasing' indicator and a red 'Danger!' indicator. The right sidebar contains a 'Configure your atom's electronic energy levels' section with a graph of Energy (eV) vs. Lifetime, showing two energy levels (G and 1) and a transition. Below the graph are 'Energy Levels' (Two and Three) and 'Options' (Enable mirrors) sections. At the bottom, there are 'View Picture of Actual Laser', 'Play', 'Pause', 'Step', and 'Help!' buttons.

<http://phet.colorado.edu/simulations/lasers/lasers.jnlp>

# Obtendo inversão de população

precisa envolver pelo menos mais um nível de energia

Truque: use uma segunda cor



“bombeamento” produz inversão de população

Para criar inversão de população entre níveis G e 1 precisa:

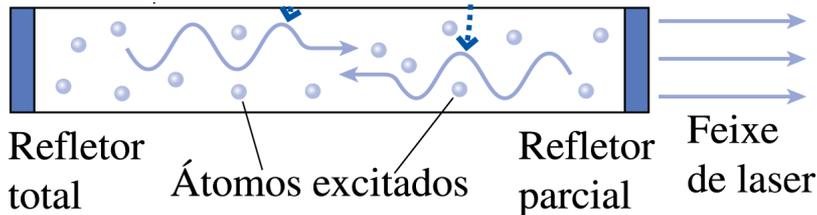
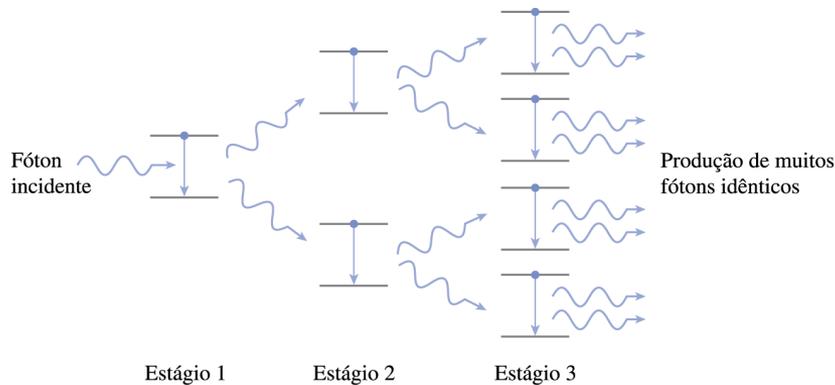
- Tempo passado no nível 2 ( $t_2$ ) antes de decair espontaneamente p/ o 1 é longo, e tempo passado no nível 1 ( $t_1$ ) antes de cair p/ G é curto.
- $t_1 = t_2$
- $t_2$  curto,  $t_1$  longo
- não importa

R. c. **checar no aplicativo**

# Emissão estimulada e lasers

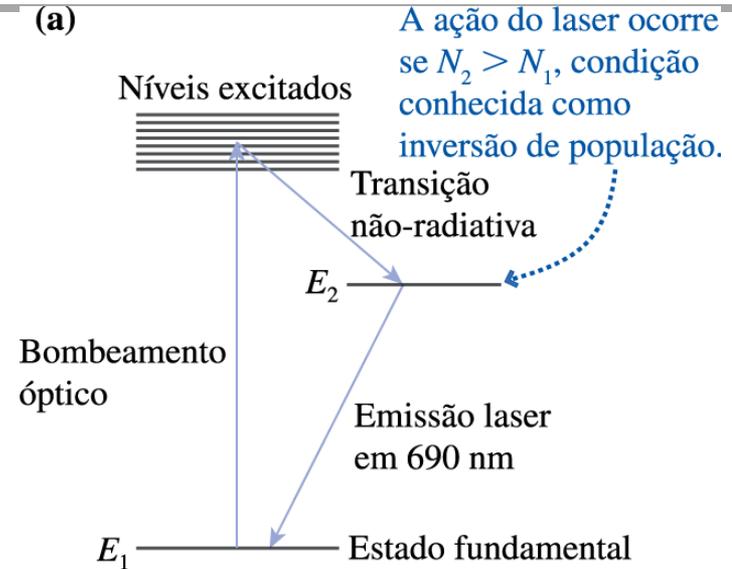
## Laser de Rubi

Laser de Rubi – Primeiro laser desenvolvido

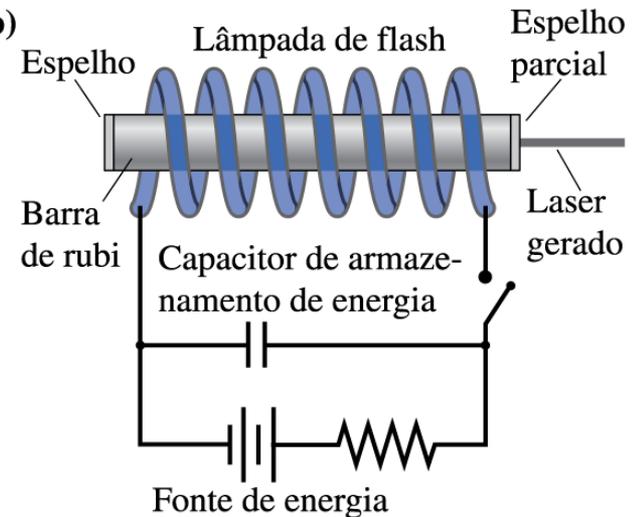


10 ns – libera 1 J de energia. Isso corresponde a 100 MW de potência. (pequena cidade)

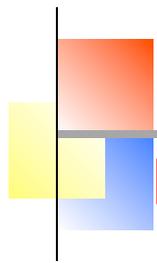
(a)



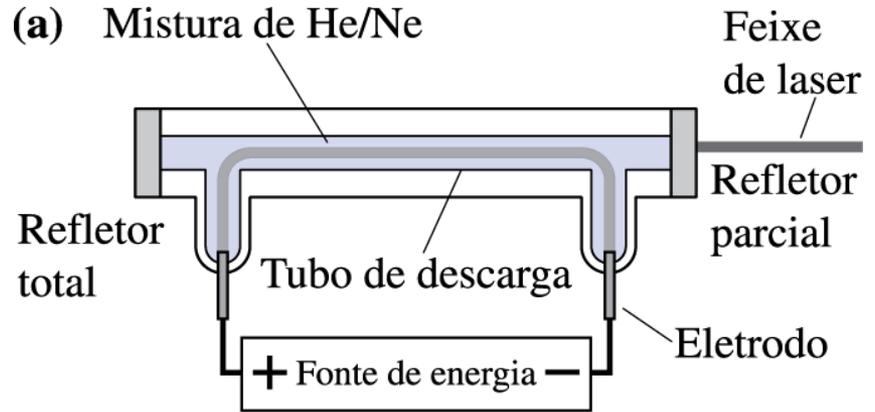
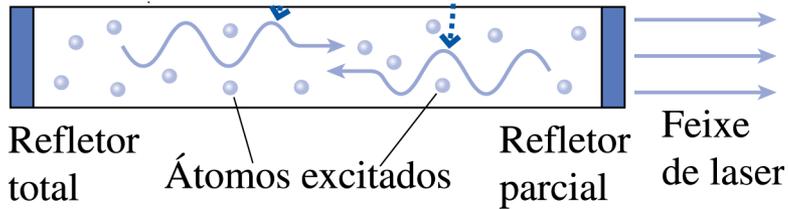
(b)



# Emissão estimulada e lasers



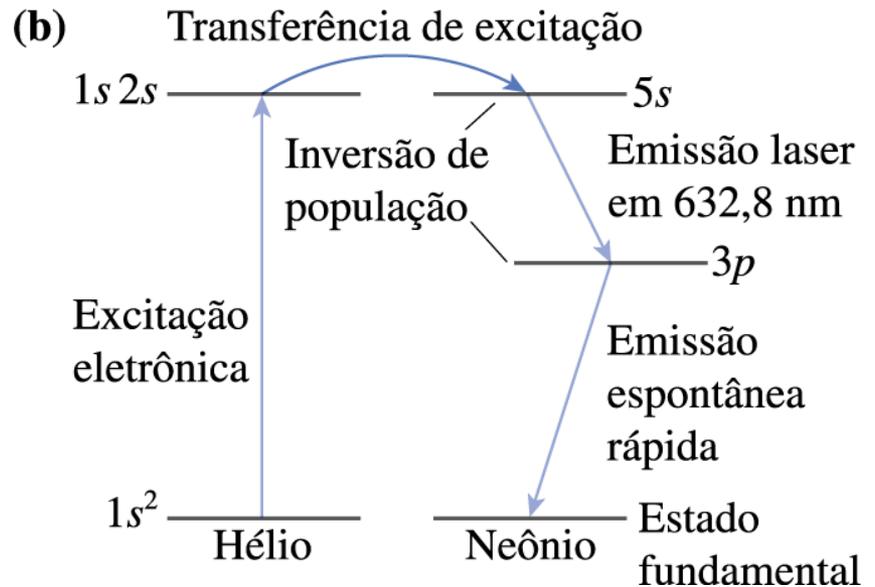
## Laser de He/Ne



**He/Ne:** 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  $\mu\text{m}$  (10 600 nm) aplicações industriais para corte.



# Emissão estimulada e lasers

## Laser para fusão nuclear. (NIF / EUA)

Potência: 500 TW ( $10^{12}$  W) para fundir uma cápsula de deutério (H com um nêutron).

