

Física IV

Cap 42

Física Atômica

Prof. ANDREA LATGÉ

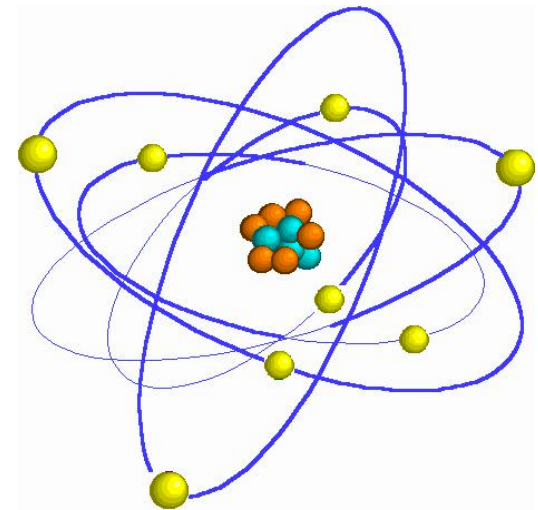
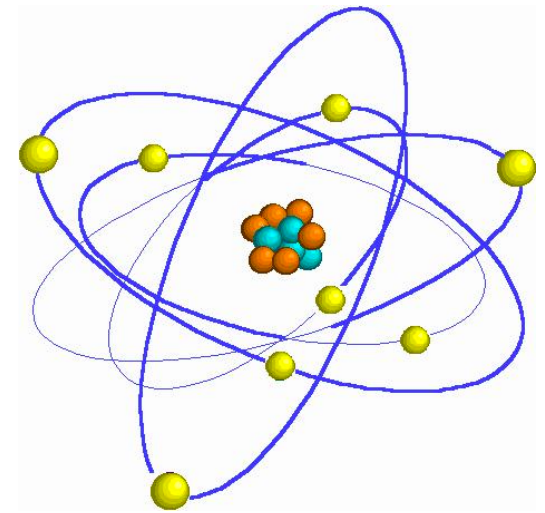


OBJETIVO DO CAPÍTULO:

Estudar a estrutura e as propriedades dos átomos

COMO FAZER ISSO?

- ✓ Usar um modelo quântico do átomo de H
- ✓ Compreender o conceito de SPIN
- ✓ Aplicar a teoria de Scrodinger a átomos de muitos elétrons
- ✓ Interpretar os espectros atômicos
- ✓ Compreender o funcionamento dos lasers.



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

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

QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA: 3 números quânticos



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

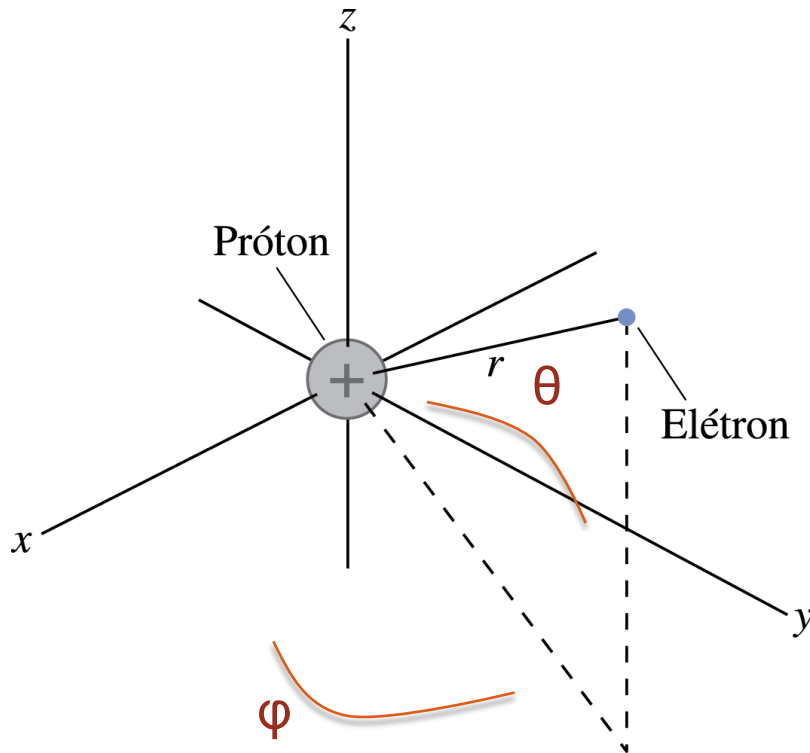
1. Proponha/chute um potencial $U(\vec{r})$ que sirva de **modelo** para a situação de interesse.
2. Encontre a solução geral para a equação de Schrödinger
3. Imponha as condições de contorno apropriadas, e descubra para quais valores de E existe uma solução que as obedece. Esses serão os níveis de energia 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:

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



$U(r)$: só depende da distância r até o centro.
- não depende dos ângulos θ e ϕ (potencial *central*)

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



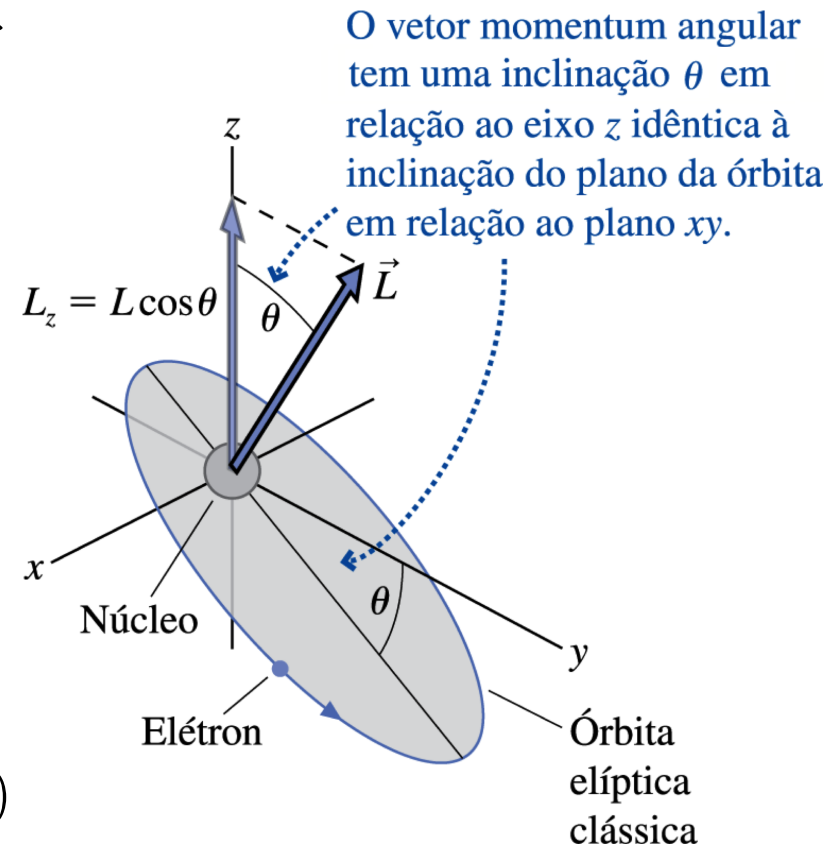
Momento angular: física clássica

Órbita de um elétron descrita pela física clássica: elipse – como uma órbita de um planeta

Plano da órbita pode não coincidir com o plano xy (órbita clássica inclinada de um ângulo θ)

- momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$
- vetor perpendicular ao plano da órbita
- **conservado** durante todo o movimento.
- módulo L e sua componente L_z podem ter qualquer valor, bem

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

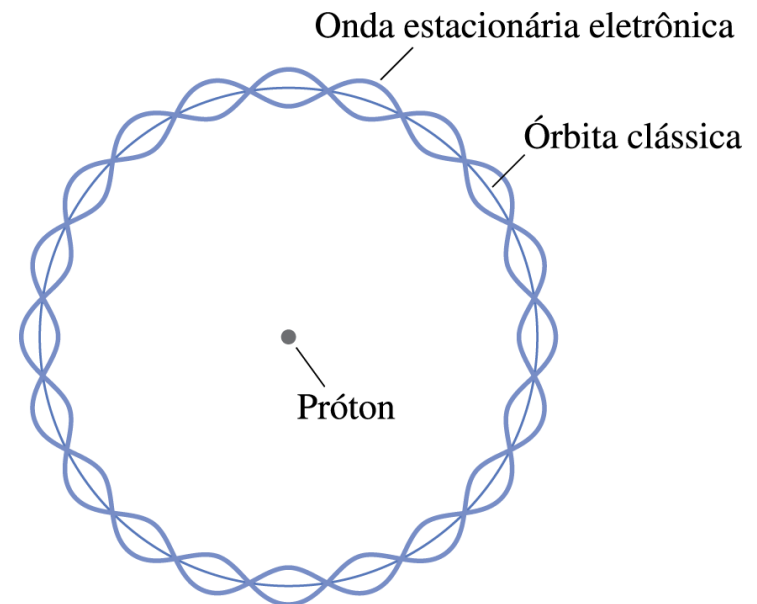


Momento angular na MQ

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.

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

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



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

Analogia com ser impossível haver valores simultâneos de x e p bem-definidos para uma partícula

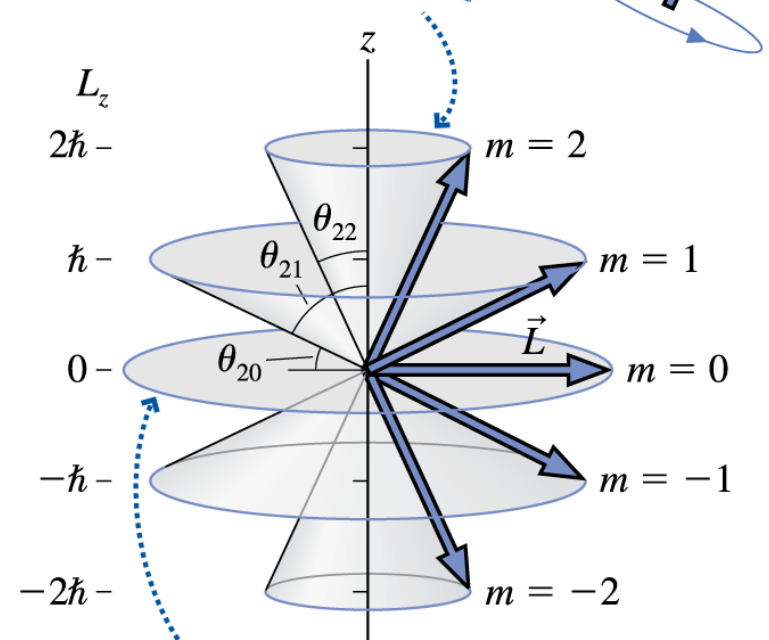
Ao invés de imaginarmos um vetor $\mathbf{L}$ apontando numa direção específica, é mais correto pensar que o $\mathbf{L}$ é uma superposição de diversas direções, todas com mesmo L e L_z , mas com valores distintos de L_x e L_y

Pode-se mostrar que isto leva L a só poder assumir valores da forma

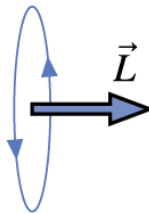
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad \text{onde } l \text{ é inteiro}$$

Exemplo : $l = 2$

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.



O átomo de Hidrogênio

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

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

- ✓ 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 $0 \leq l \leq n-1 \quad \text{e} \quad -l \leq m \leq l$

pois, dada uma energia total E_n , há um limite para o quão rápido o elétron pode estar girando ao redor do núcleo

$$L_z^2 < (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) \\ = L^2$$



Derivação semiclássica de $l \leq n - 1$

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

$$K(r) = mv^2/r = e^2/8\pi\epsilon_0 r \qquad E_{tot}(r) = K(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

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

A parte *rotacional da energia cinética* do elétron é

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

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

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



Cada estado estacionário do átomo de H é dado por 3 números quânticos: **n, l, e ml**

Energia do átomo

$$E_n = -13.6 \text{ eV}/n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

número principal

Momento angular da órbita do elétron deve assumir um dos valores dados por:

$$L = (l(l+1))^{1/2} \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

número quântico orbital

A componente z de L, L_z , deve assumir um dos valores dados por:

$$L_z = m \hbar \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

número quântico magnético

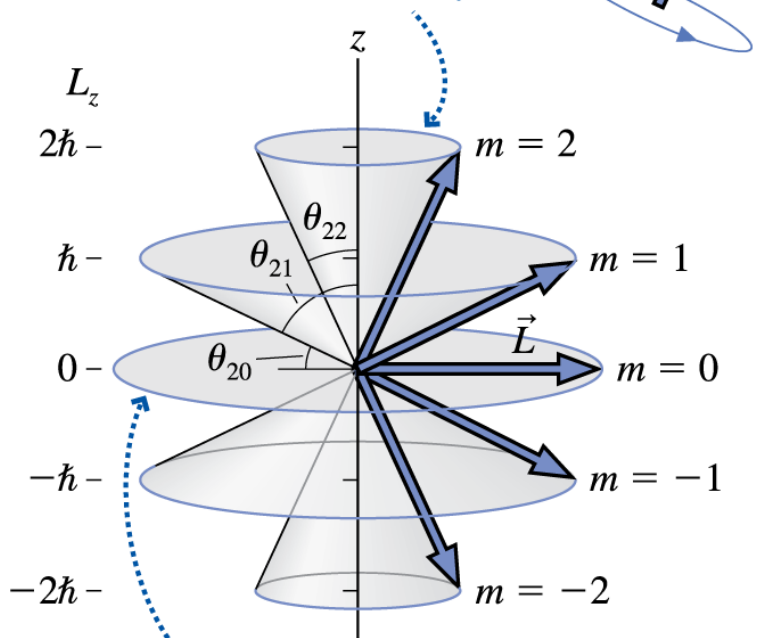
Vimos que $l \leq n-1$

l	0	1	2	3
	s	p	d	f

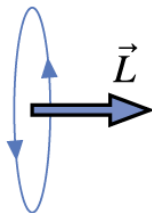


Exemplo : $l = 2$

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.



Módulo de $L = (l(l+1))^{1/2}\hbar$

$$L = \sqrt{6}\hbar = 2.45\hbar$$

Este vetor deve apontar numa direção tal que $L_z = m\hbar$

Lembre que $m = -2, -1, 0, 1, 2$

CONCLUSÃO: L aponta apenas em determinadas direções.

Quando $m=2$ L situa-se num cone de altura $2\hbar$, que tem comprimento $2.45\hbar$

NOTA: L não pode apontar na direção z ($L_z < L$)



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
n	Limite de ionização			
4	$E = 0 \text{ eV}$	$4s$	$4p$	$4d$
3	$-0,85 \text{ eV}$	$3s$	$3p$	$3d$
2	$-1,51 \text{ eV}$	$2s$	$2p$	

1 $-13,60 \text{ eV}$ $1s$ Estado fundamental

elétron não orbita ($l = 0!$)

Veremos que isso não é bem assim!



Equação 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
Harmônicos esféricos



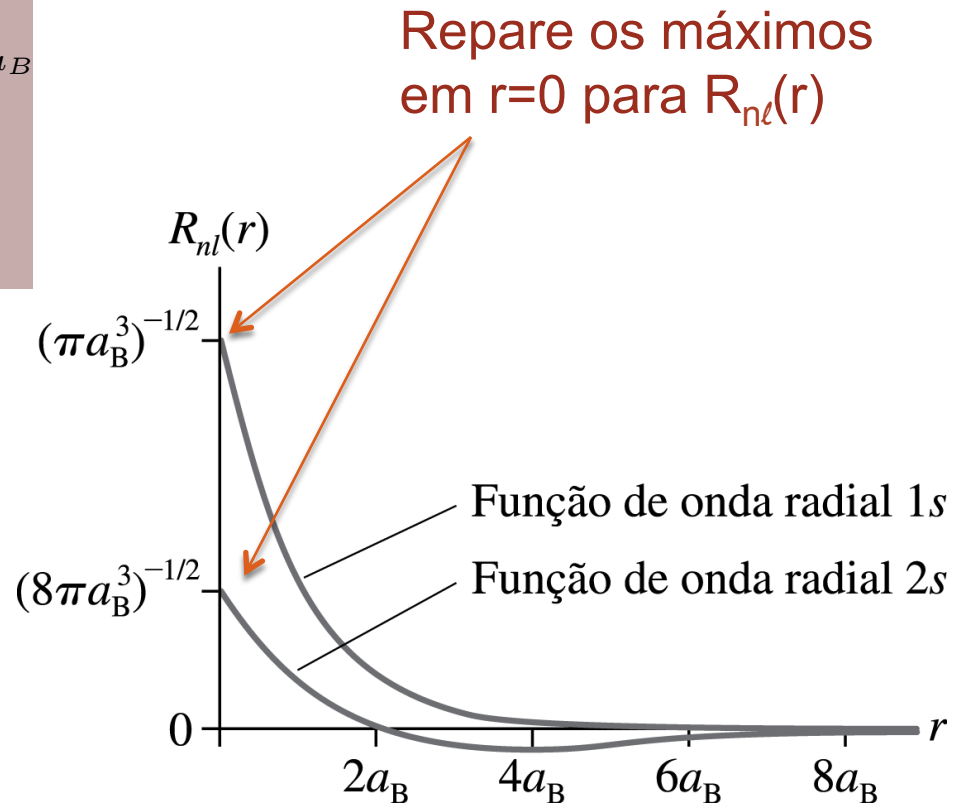
Soluções da eq. de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio: Funções de onda radiais

Funções de onda para $n = 1$ e $\ell = 0$ (1s) e $n = 2, \ell = 0$ (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 coordenadas esféricas

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

função de
onda radial

função de
onda angular

$$dV = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$$

**Condição de
normalização**

$$1 = \iiint_{-\infty}^{\infty} dx dy dz |\psi(x, y, z)|^2$$

$$= \left(\int_0^{\infty} dr r^2 |R(r)|^2 \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin^2 \theta |Y(\theta, \phi)|^2 \right)$$

$$= \left(\int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 |R(r)|^2 \right) \left(\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin^2 \theta |Y(\theta, \phi)|^2 \right)$$

Podemos escolher
ainda

= 1

(normalização radial)

= 1

(normalização angular)



Densidade de probabilidade radial

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

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

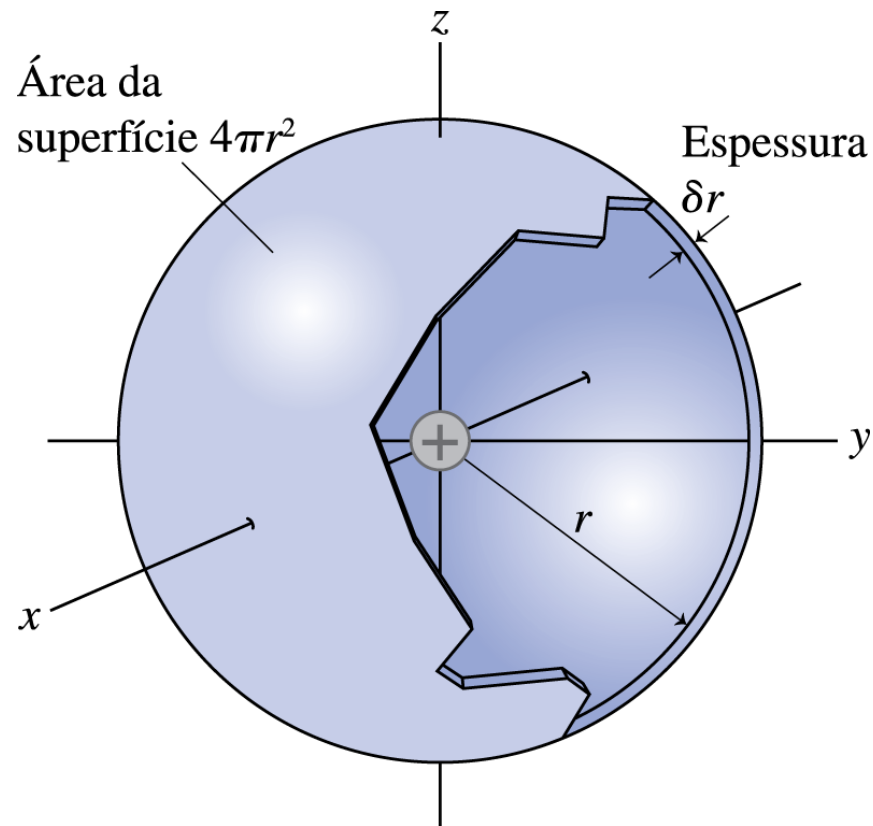
Interpretação: a quantidade

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

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

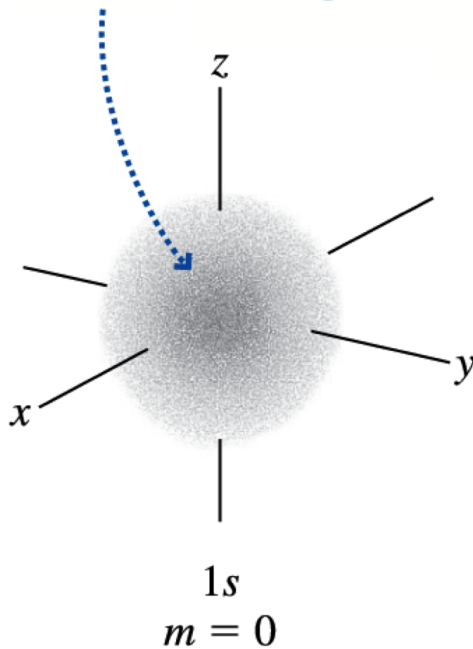
A probabilidade de encontrar o elétron em um ponto entre $r = r_{\min}$ e $r = r_{\max}$ é

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

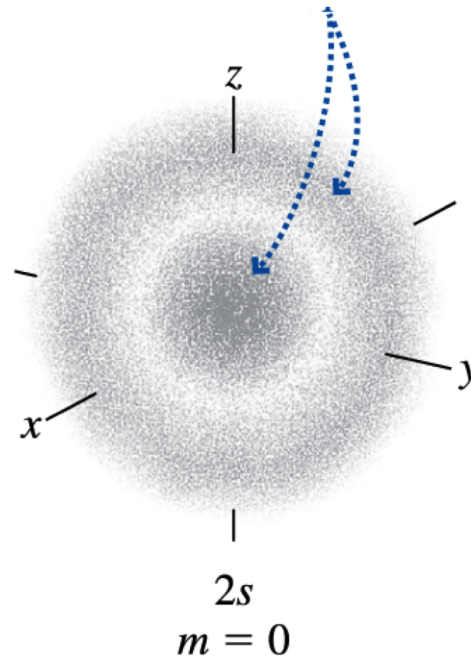


Átomo de Hidrogênio: funções de onda tridimensionais

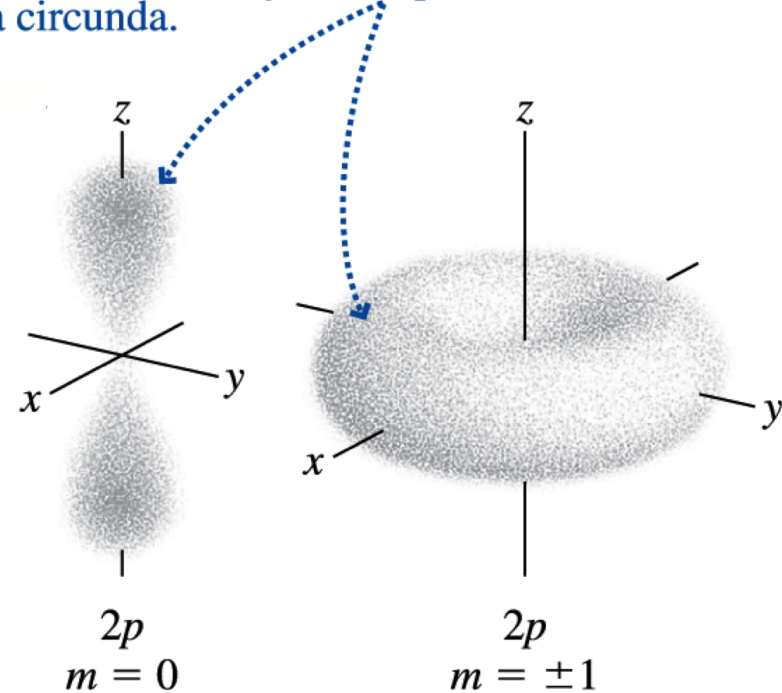
Um elétron no estado $1s$ tem maior densidade de probabilidade de ser encontrado na origem.



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



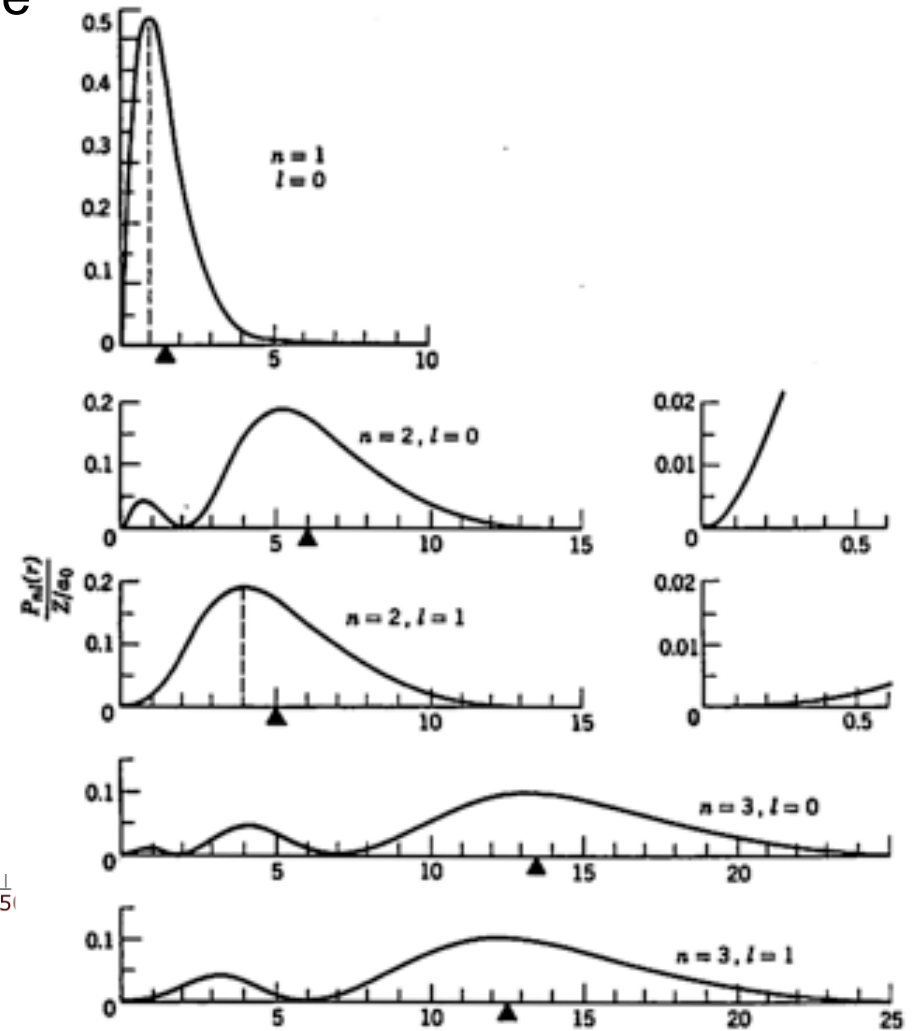
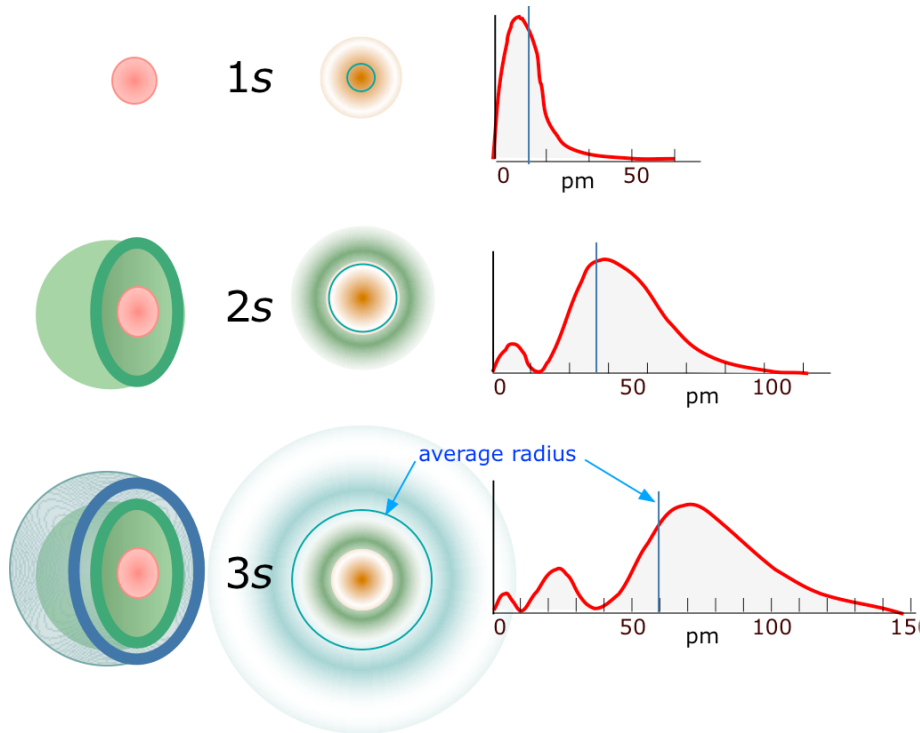
A probabilidade de encontrar elétrons p é maior em algumas direções do que em outras.



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

Função de densidade de probabilidade radial

ESTADOS ns



Átomo de Hidrogênio

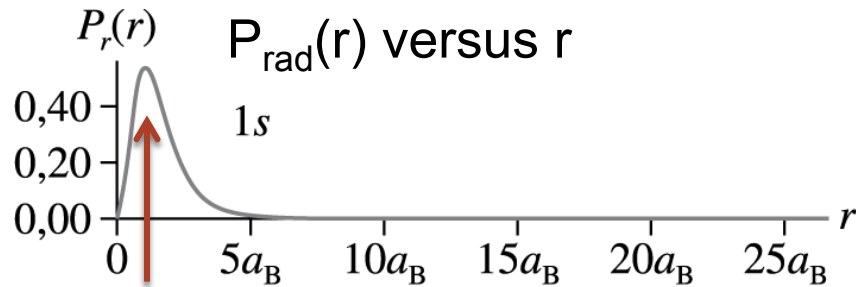
Ex. 42.3 Mostre que um elétron no estado 2p tem maior probabilidade de ser encontrado em $r = 4a_B$.

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

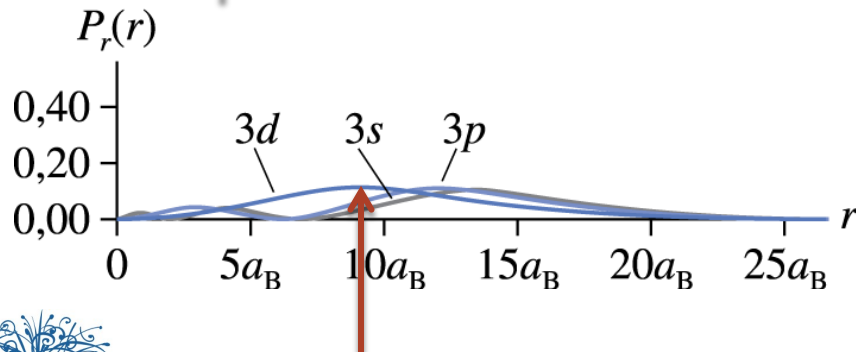
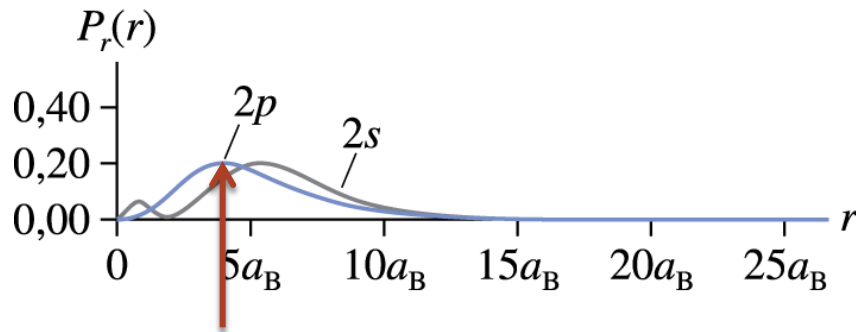
DICA: lembre que $P_{\text{rad}}(r) = |R(r)|^2 4\pi r^2$!



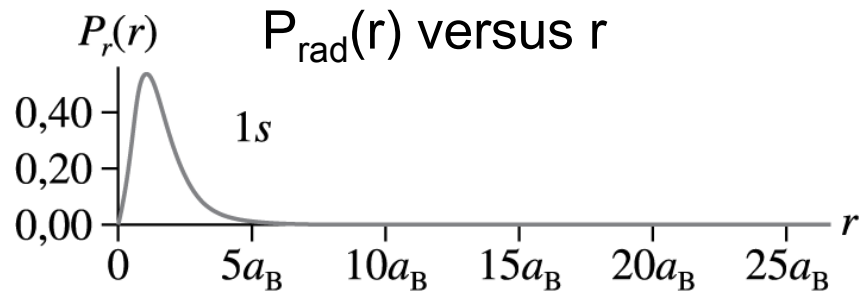
Densidades de probabilidade radial



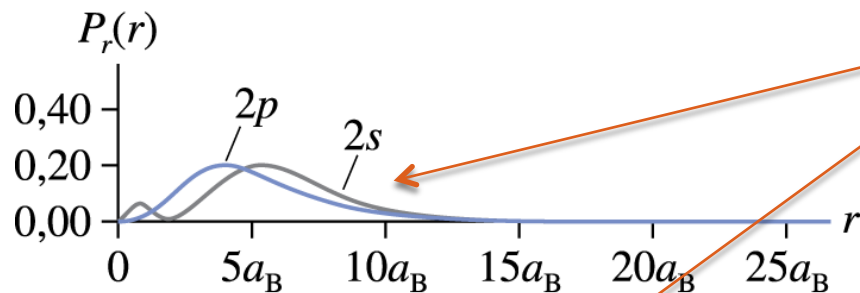
- 1) Estados 1s, 2p, 3d,... ($n, \ell = n-1$) i.e., ℓ máximo, têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).



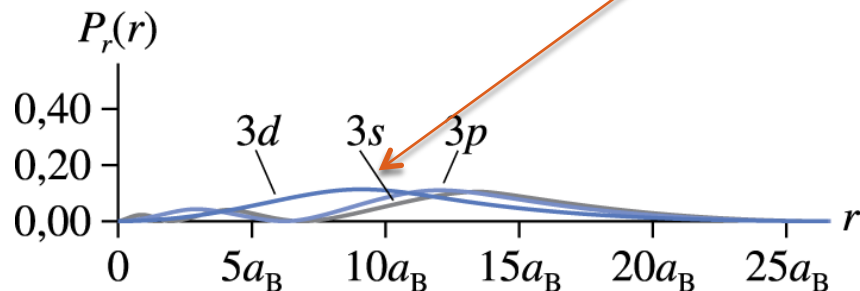
Densidades de probabilidade radial



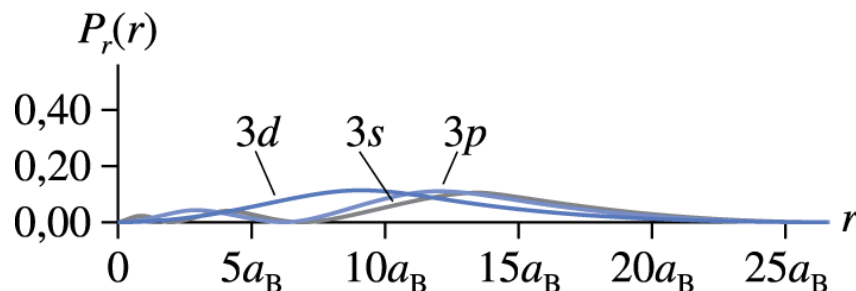
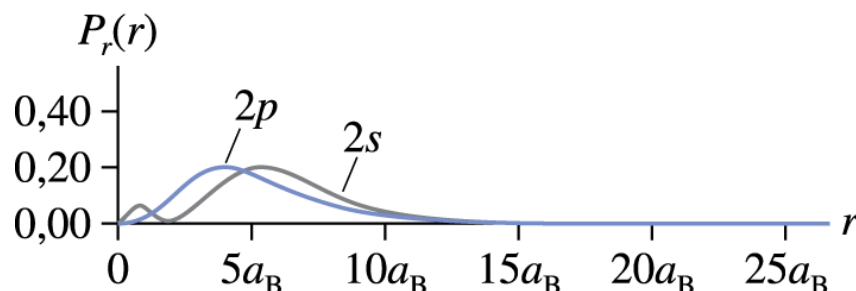
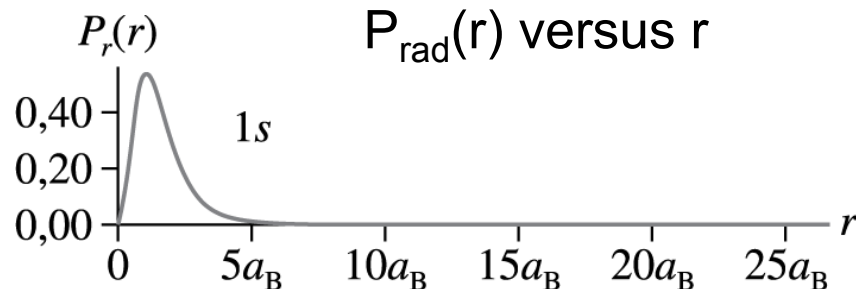
- 1) Estados 1s, 2p, 3d,... ($n, \ell = n-1$) i.e., ℓ máximo, têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).



- 2) Para um dado n , quanto menor é ℓ , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$



Densidades de probabilidade radial



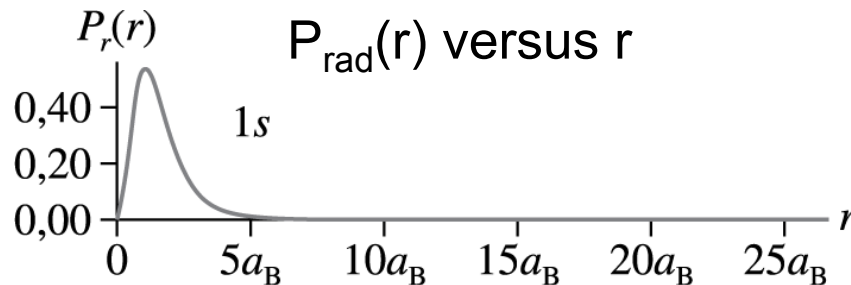
- 1) Estados 1s, 2p, 3d,... ($n, \ell = n-1$) i.e., ℓ máximo, têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).
- 2) Para um dado n , quanto menor é ℓ , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$
- 3) O estado n, ℓ tem $n - \ell$ picos na distribuição radial. O pico principal fica próximo de $r = n^2 a_B$.

v. tb o simulador 'átomo de Hidrogênio', disponível na página do curso.

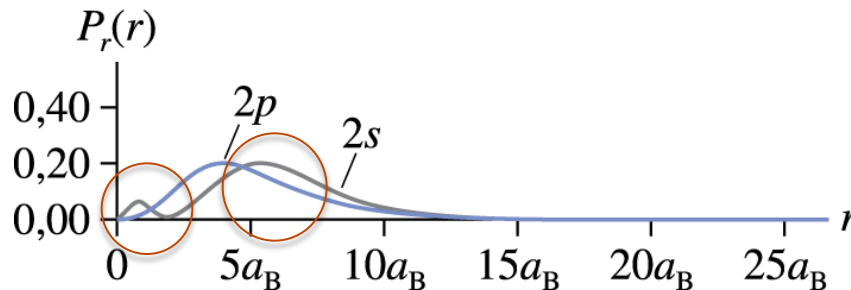
Obs: use a opção 'View -> Radial Distribution'



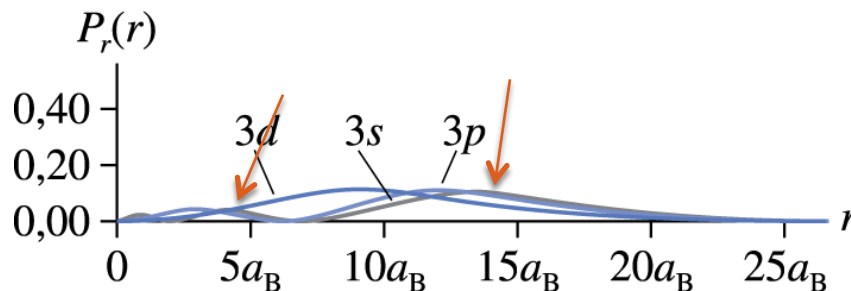
Densidades de probabilidade radial



Estado 2s
 $n=2, \ell=0$
 $n-\ell=2$ 2 picos



Estado 3p
 $n=3, \ell=1$
 $n-\ell=2$ 2 picos

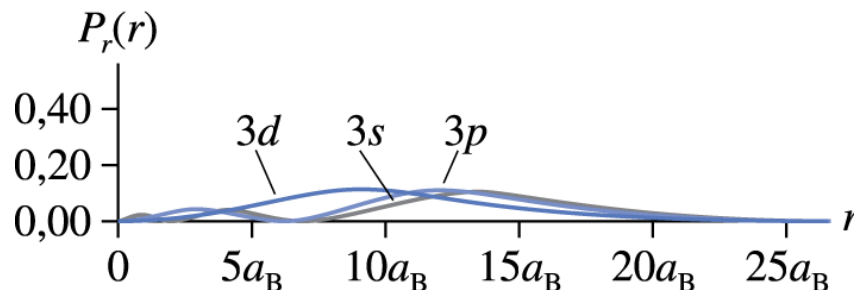
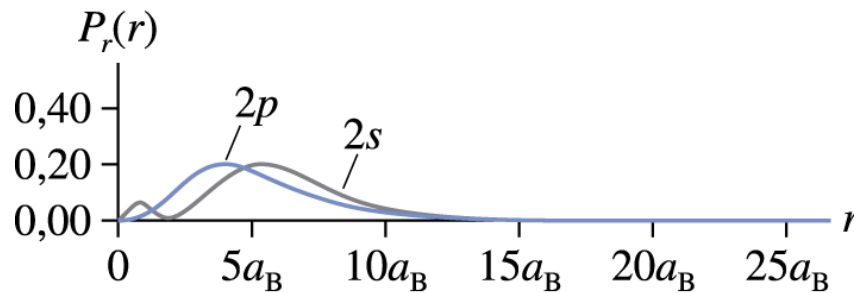
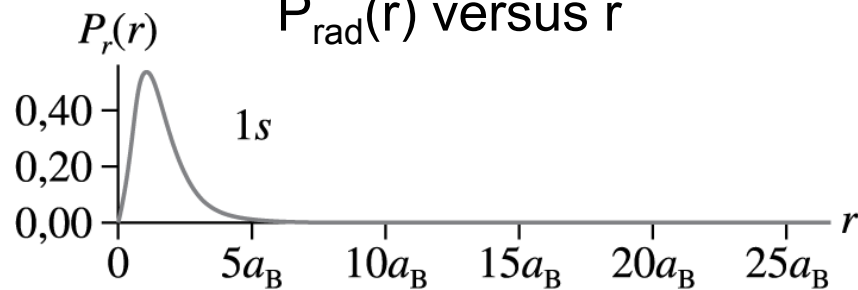


Estado 3d
 $N=3, \ell=2$
 $n-\ell=1$ 1 pico



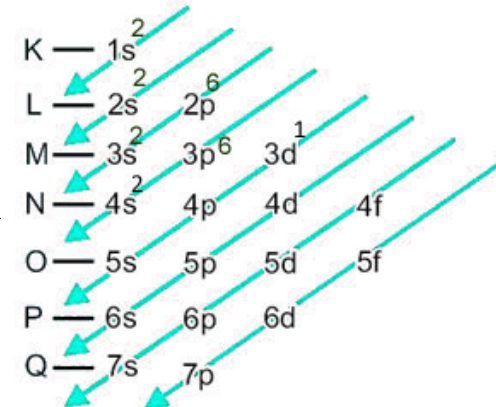
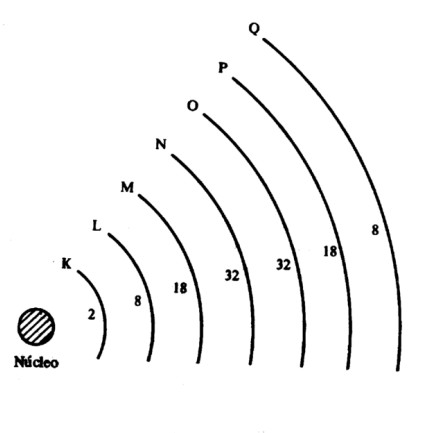
Probabilidade radial: onde está o pico?

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



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

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



Momento magnético orbital do elétron

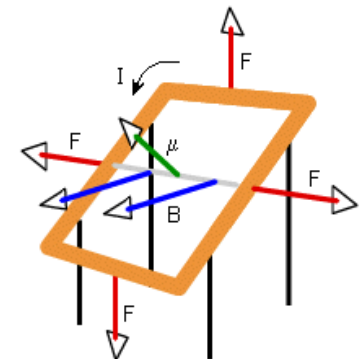
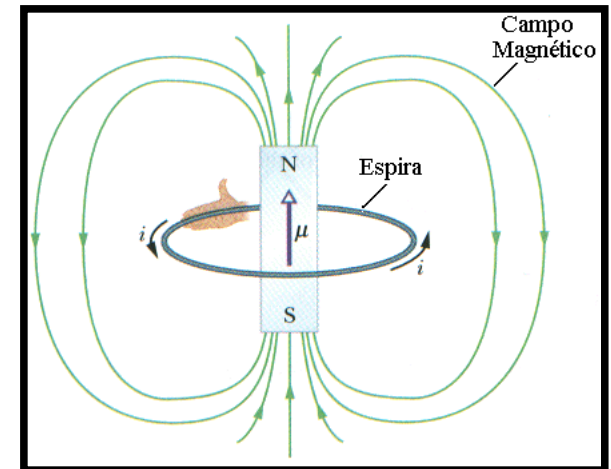
Relembre (Física II): uma **espira de fio de área A** pela qual passa **corrente I** se comporta como um **dipolo magnético (ímã)**, com **momento magnético**

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

(aponta perpendicular ao plano da espira, de acordo com a regra da mão direita)

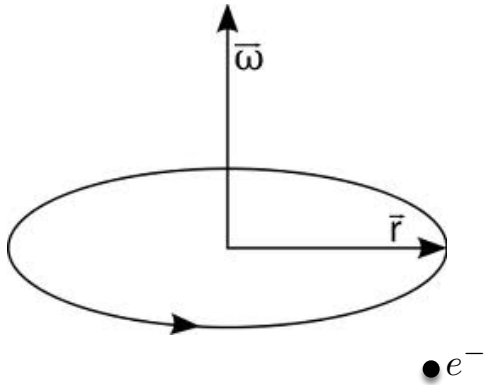
$\vec{\mu}$ 2 implicações:

- 1) A espira *gera* um campo **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 **B_{ext}**



Momento magnético orbital do elétron

Pensando como Bohr: um átomo deve então possuir um momento magnético devido ao movimento orbital do elétron!



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

Este momento magnético deve ser **proporcional ao mom. angular orbital**

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

Como $\vec{L}$ é quantizado, $\vec{\mu}$ também deve ser quantizado

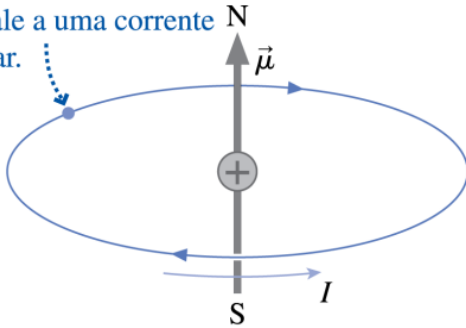
$$\mu^2 = l(l+1)\mu_B^2 \quad \text{e} \quad \mu_z = m\mu_B$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{mágneton de Bohr})$$



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

Um elétron em órbita equivale a uma corrente circular.

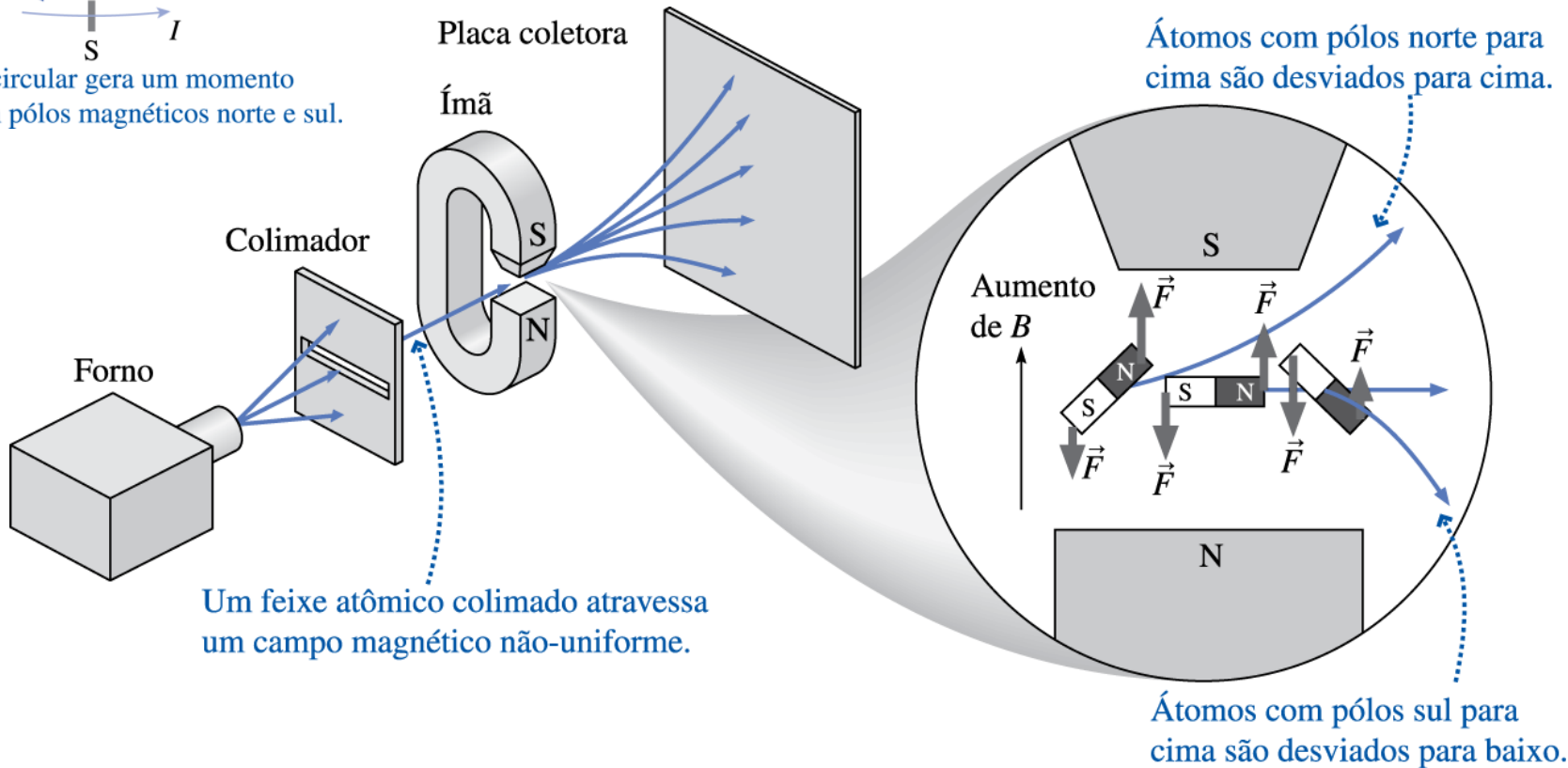


Uma corrente circular gera um momento magnético com pólos magnéticos norte e sul.

O Momento magnético possui polos norte e sul (N & S)

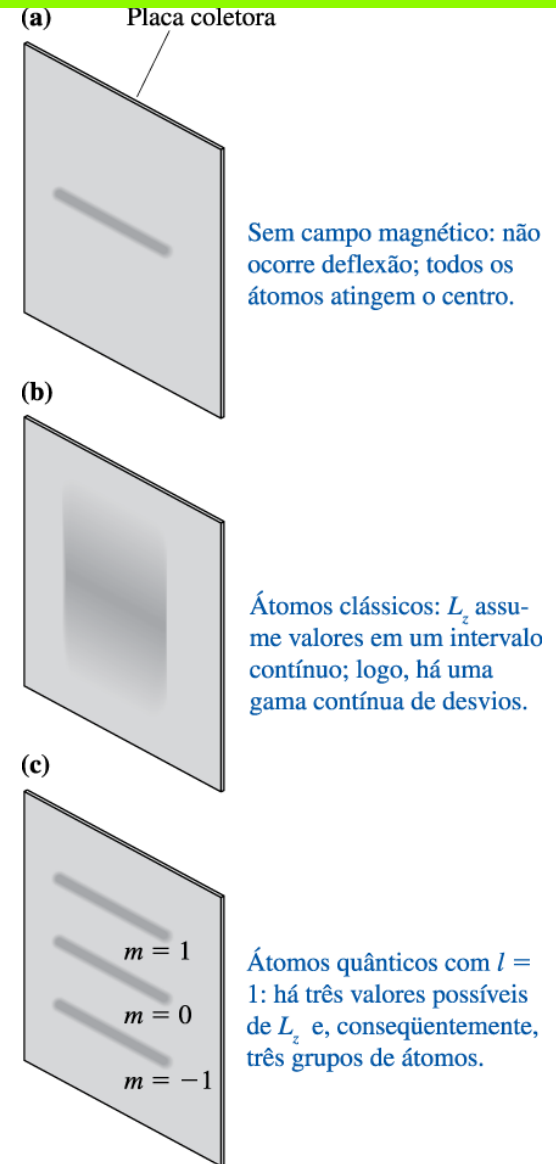
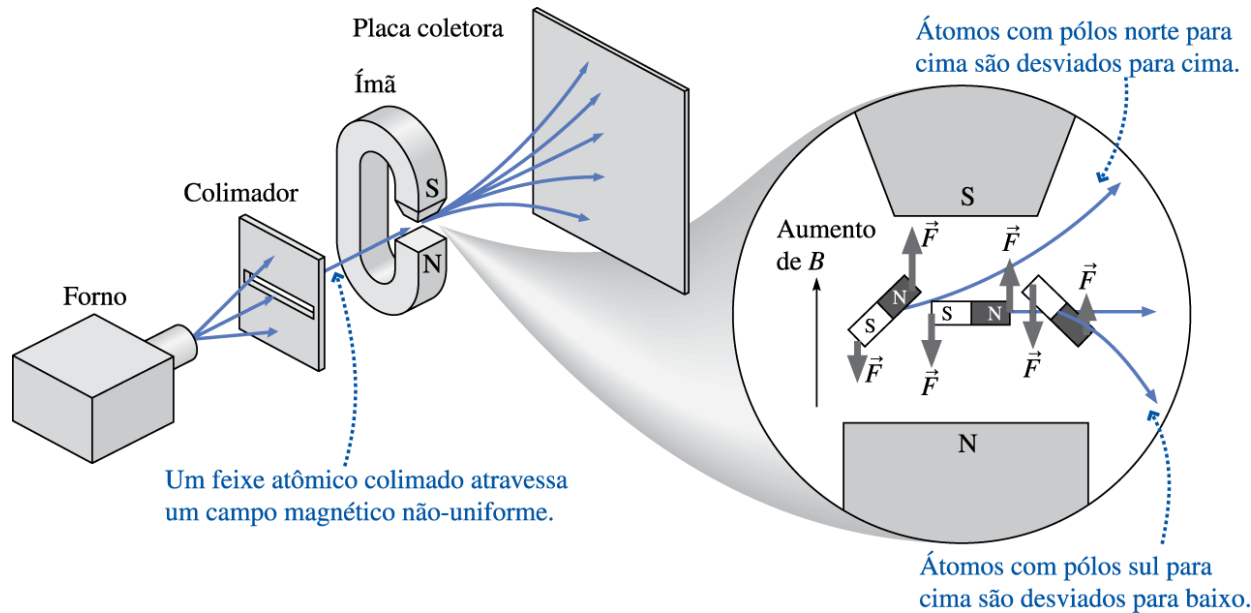


O Momento magnético sofre forças e torques



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

O que seria esperado?



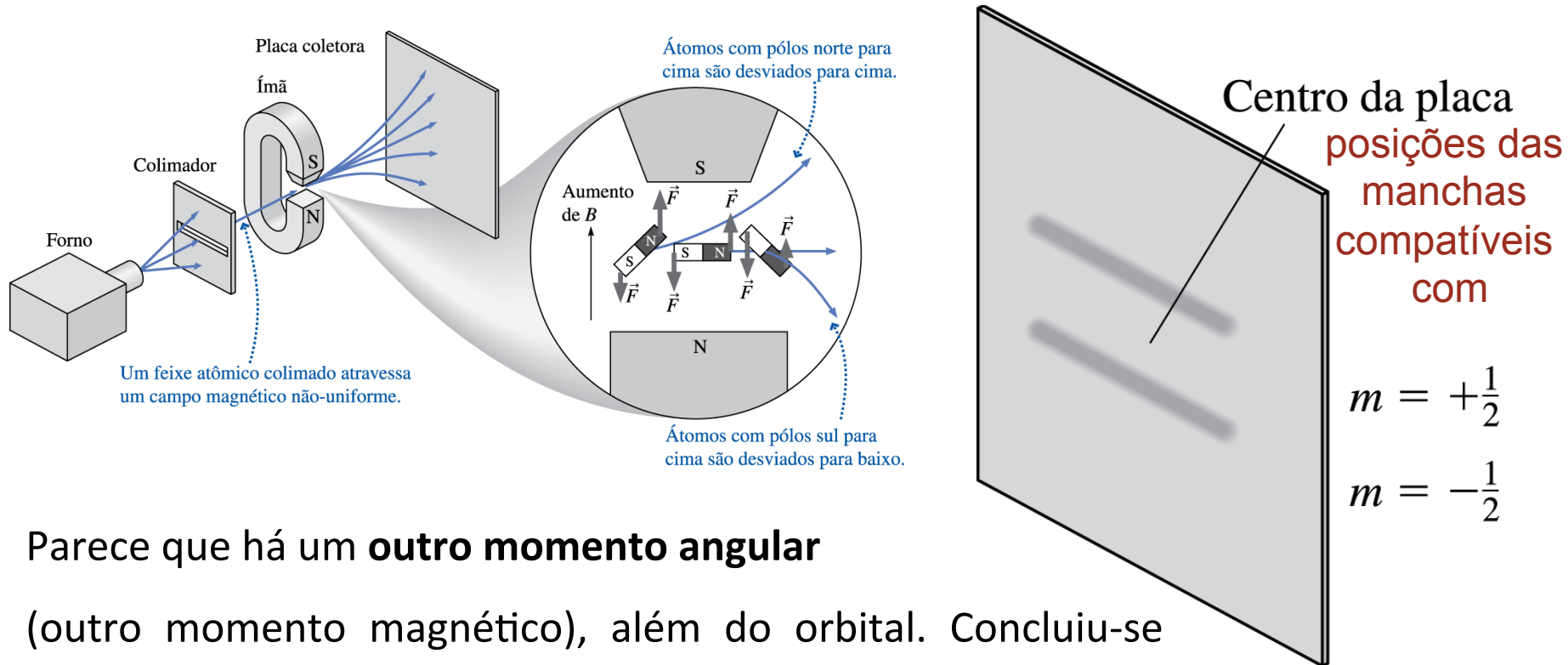
Detalhe: usaram átomos num estado com $l = 1$

O que se esperaria para um 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. Concluiu-se que o elétron possui um momento magnético *intrínseco* (Spin).

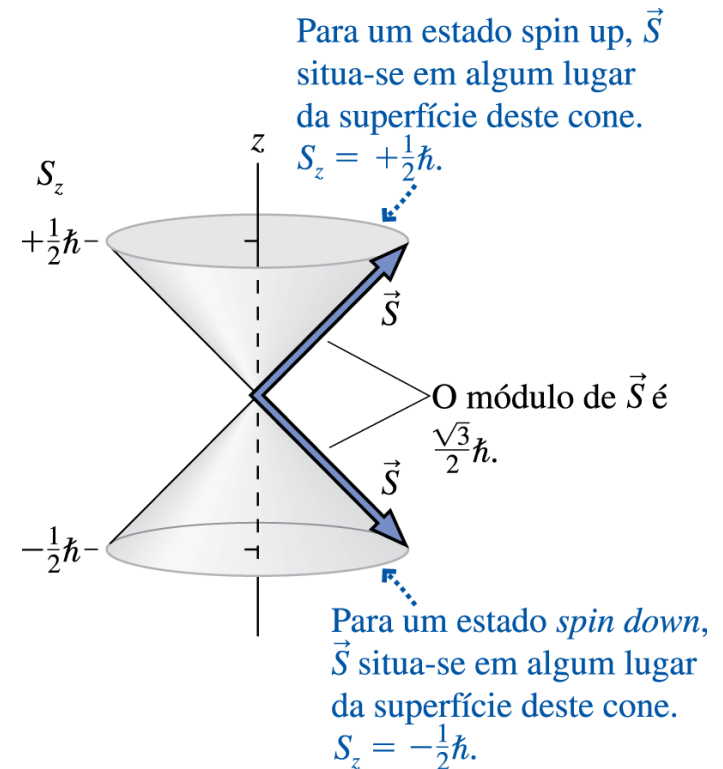
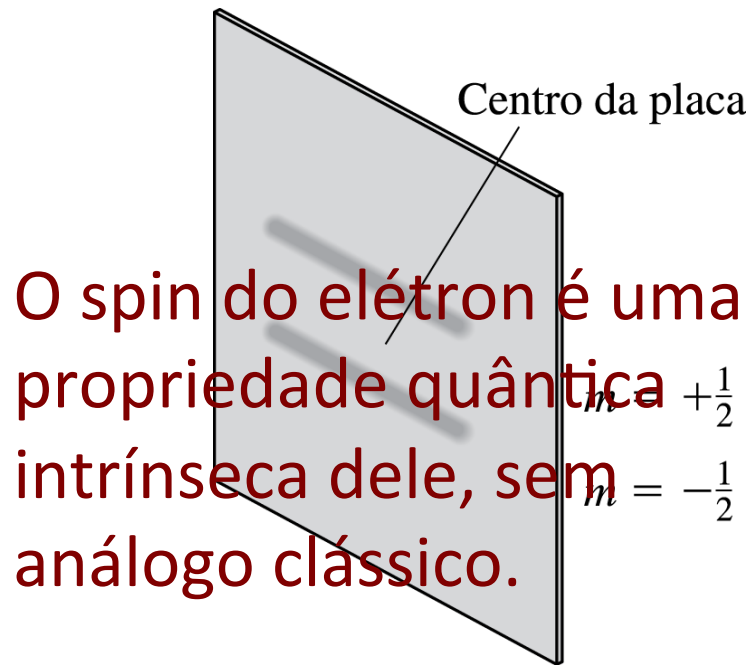
1927 Goudsmith and Uhlenbeck propuseram o momento magnético de spin e Dirac desenvolveu o formalismo completo usando a equação de onda relativística

A. Latgé - FIS IV - 2015



O spin do elétron

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



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



MECÂNICA QUÂNTICA 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

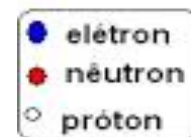


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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”)

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



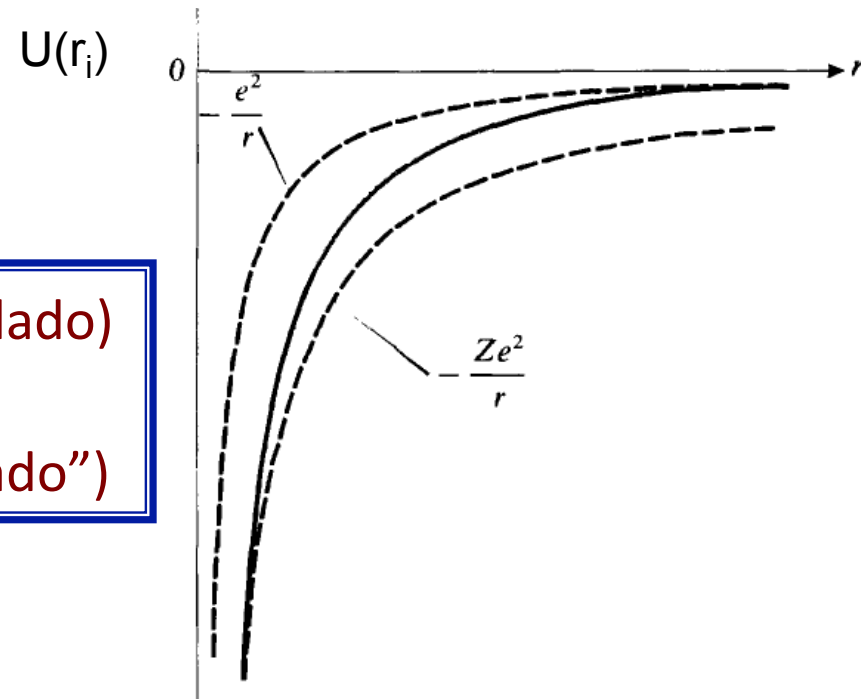
Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

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

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

$$U(r_i) \approx -ke^2/r_i \quad \text{p/ } r \rightarrow \infty \quad (\text{núcleo blindado})$$
$$U(r_i) \approx -kZe^2/r_i \quad \text{p/ } r \rightarrow 0 \quad (\text{núcleo "pelado"})$$

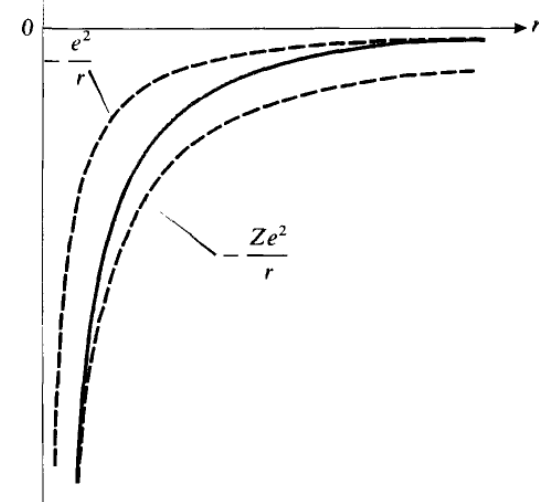


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

para resolver: só colocar 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...

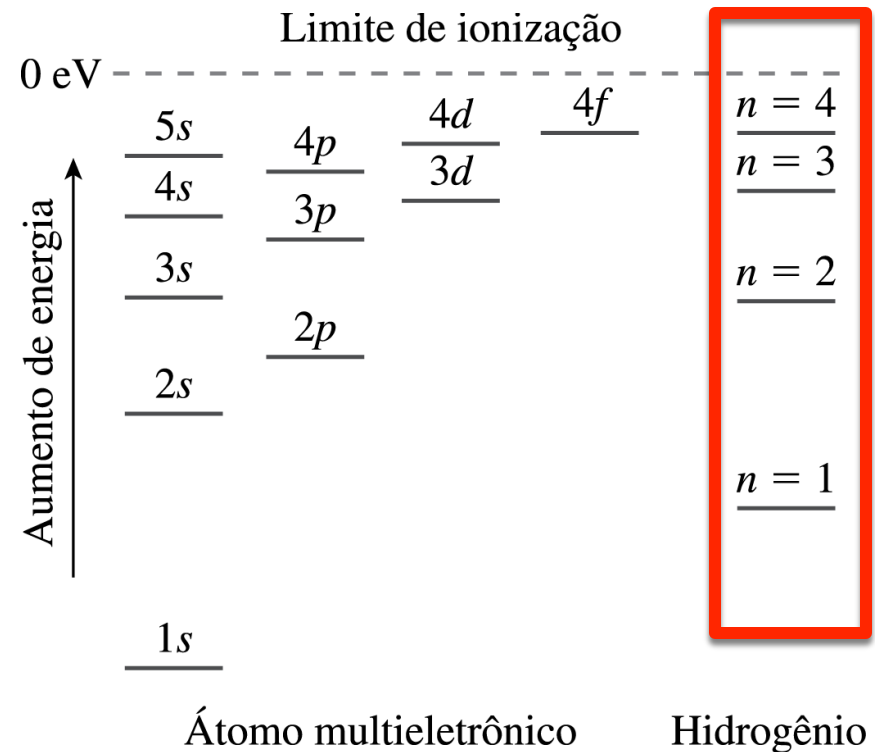


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

Observação: 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)

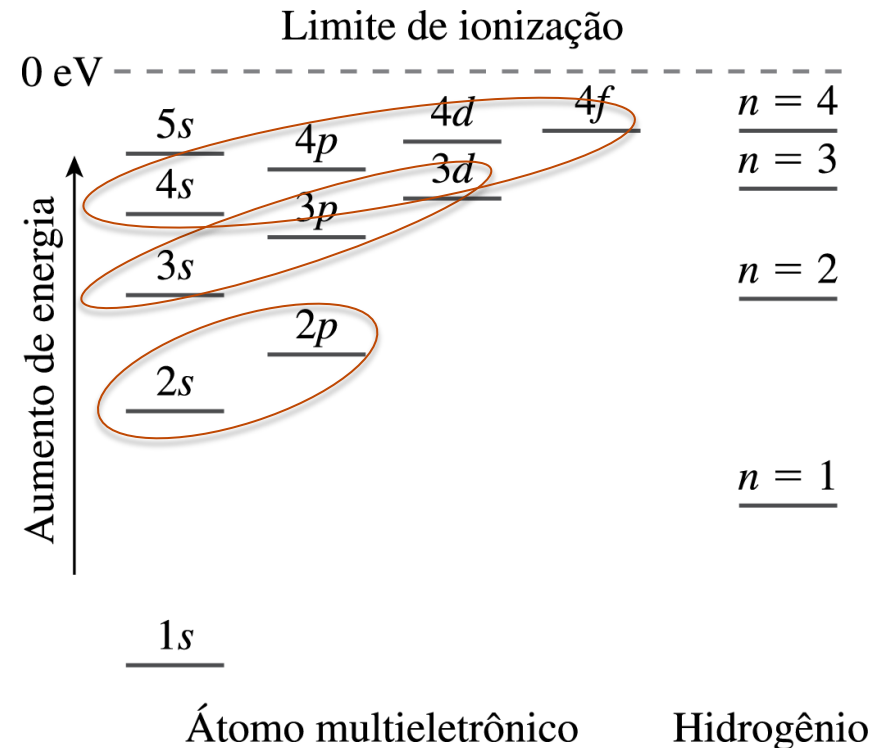


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

Observamos ainda que:

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



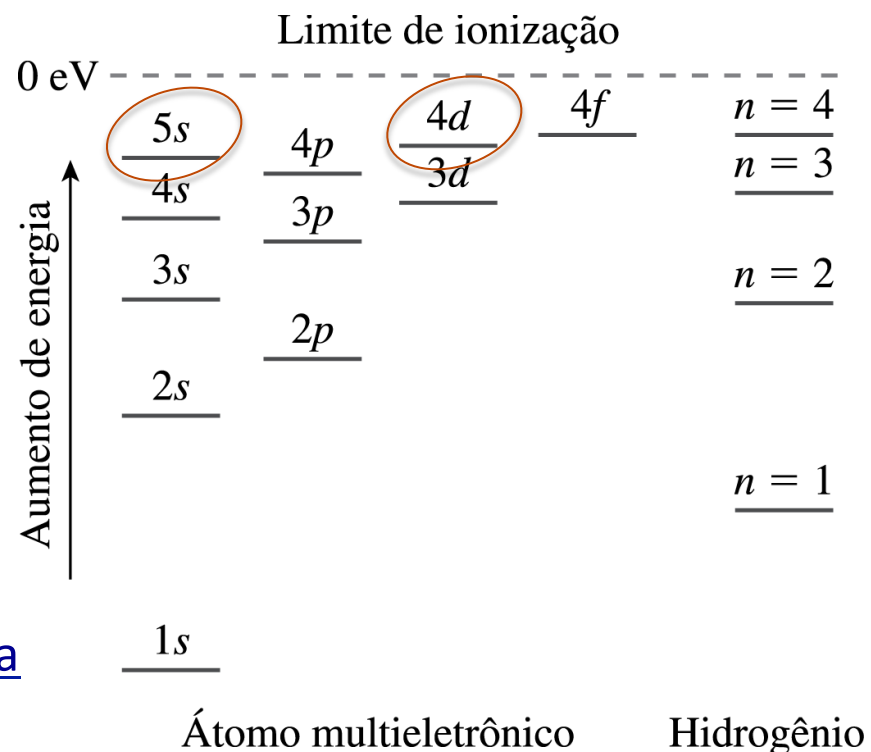
Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

Observamos ainda que:

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

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



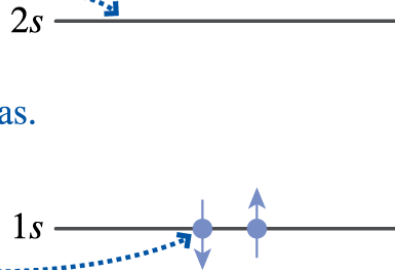
PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI

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

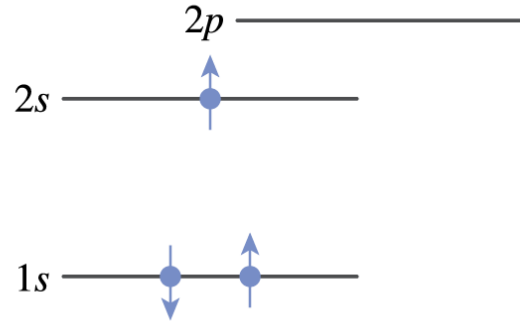
(a) Estado fundamental do He

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 $\ell = 0$ e dois e^- com spin up e spin down, não possui momento 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)

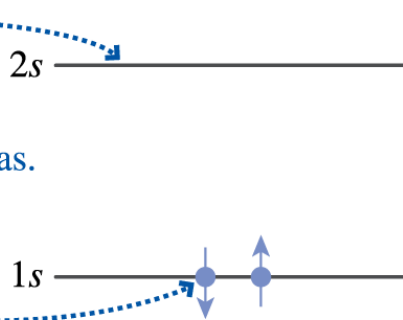


W. Pauli (1900-1958)

(a) Estado fundamental do He

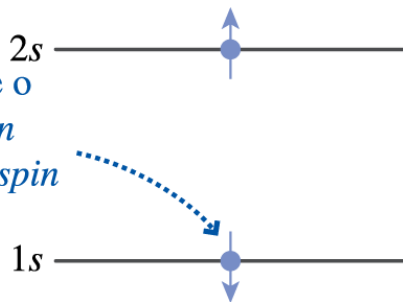
As linhas horizontais representam as energias permitidas.

Cada círculo representa um elétron naquele nível de energia.

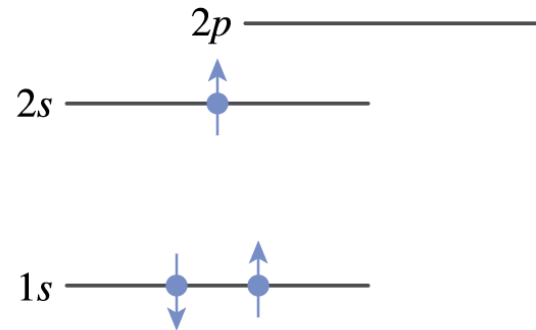


(b) Estado excitado do He

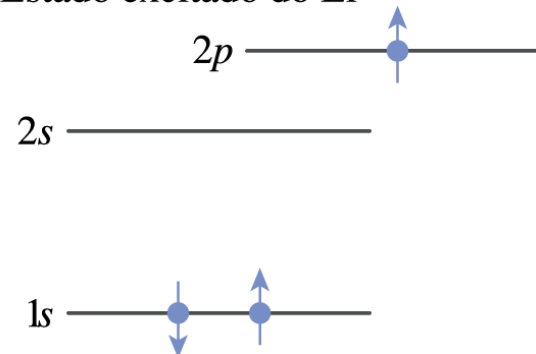
A flecha indica se o elétron possui *spin up* ($m_s = +\frac{1}{2}$) ou *spin down* ($m_s = -\frac{1}{2}$).



(a) Estado fundamental do Li



(b) Estado excitado do Li



MECÂNICA QUÂNTICA & 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



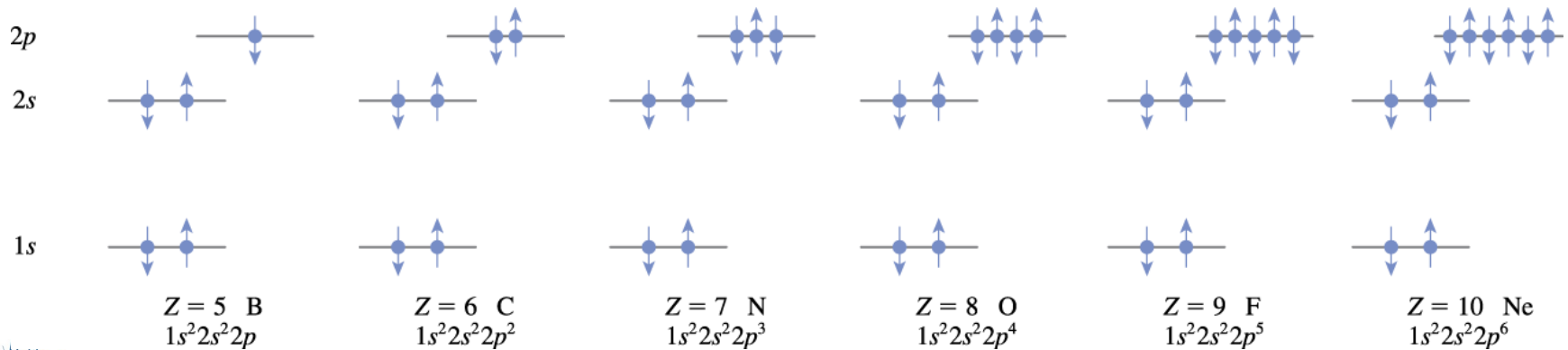
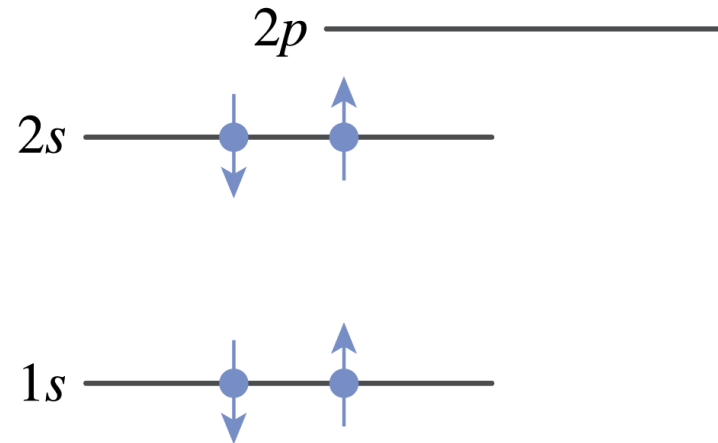
MECÂNICA QUÂNTICA & OS ELEMENTOS QUÍMICOS

- ✓ Níveis possíveis determinados pela solução da equação 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



MECÂNICA QUÂNTICA & OS ELEMENTOS QUÍMICOS

Estado fundamental do Be



MECÂNICA QUÂNTICA & OS ELEMENTOS QUÍMICOS

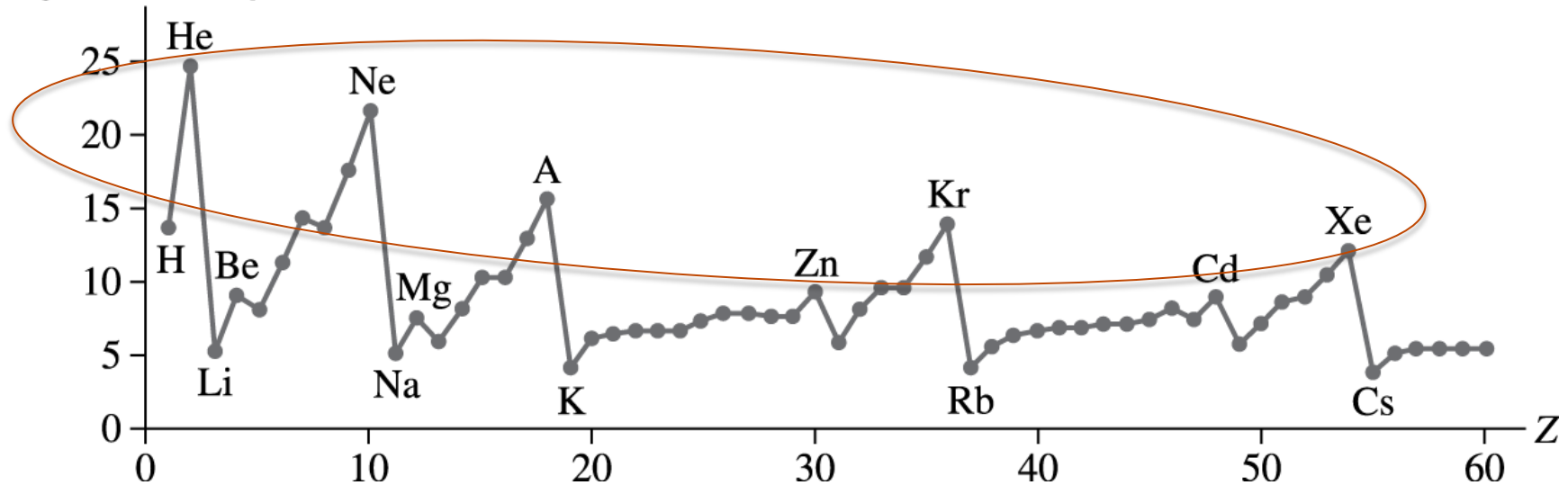
1s			1s
2s			2p
3s			3p
4s		3d	4p
5s		4d	5p
6s	*	5d	6p
7s	†	6d	

*	4f
†	5f



ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

Energia de ionização (eV)

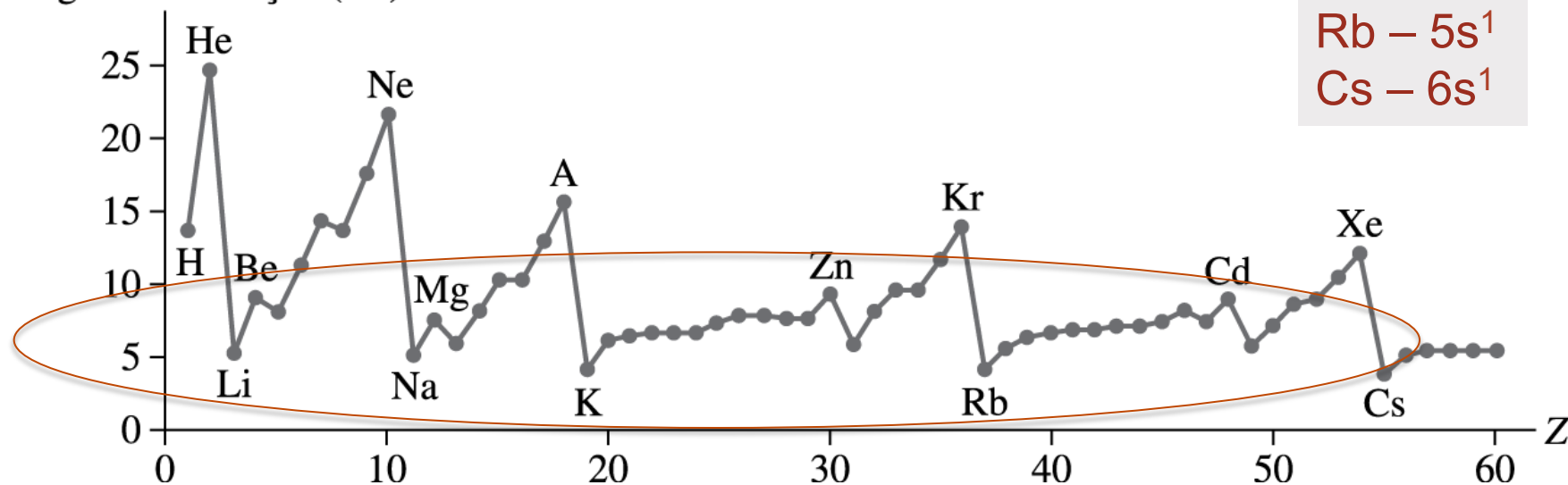


Gases nobres: último elétron completa uma subcamada completa relativamente difícil de ionizar



ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

Energia de ionização (eV)



Li = $2s^1$
Na = $3s^1$
K = $4s^1$
Rb = $5s^1$
Cs = $6s^1$

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



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

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

Primeiro estado excitado: [Ne]3p



DIAGRAMAS DE NÍVEIS EXCITADOS - Na

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

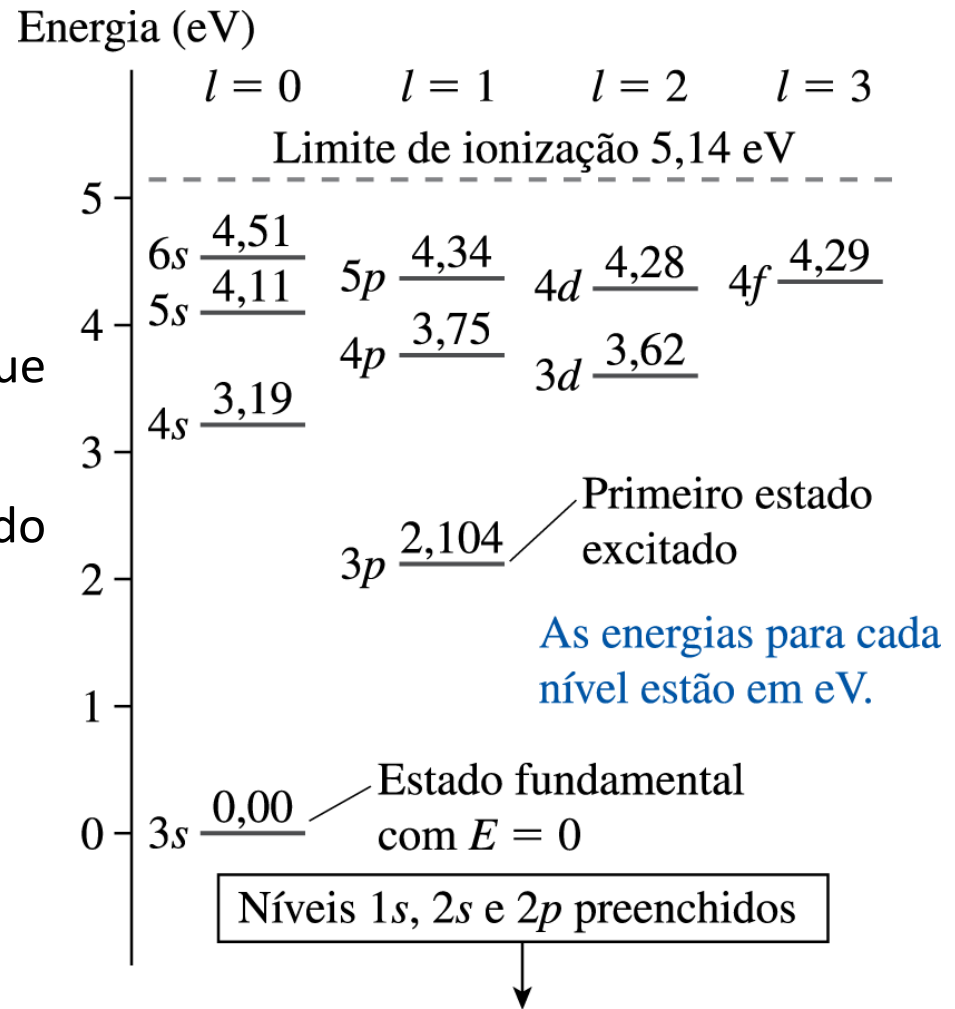
Primeiro estado excitado: $[\text{Ne}]3p$

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

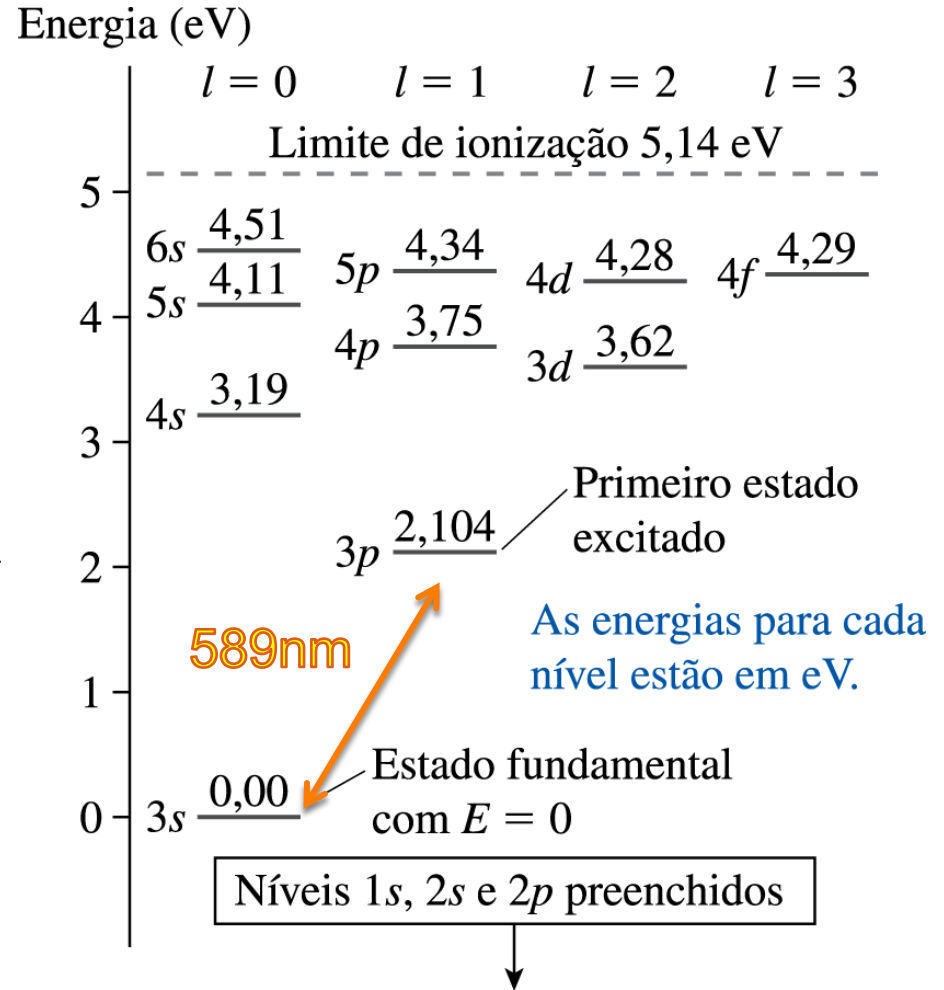
Como já vimos, um elétron pode sofrer transições envolvendo a absorção ou emissão de fótons

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

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

Qualquer transição é possível??

Não!!

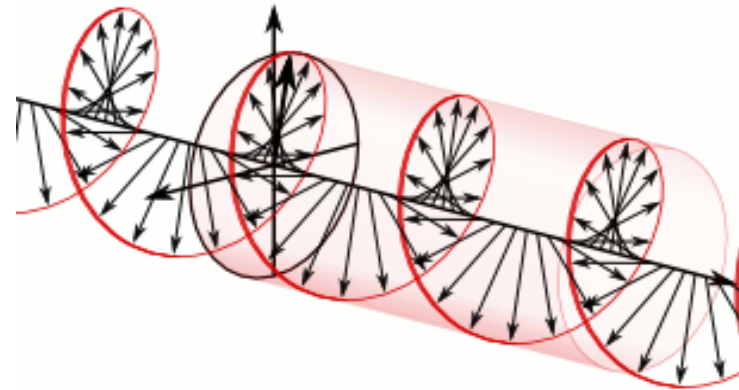


REGRAS DE SELEÇÃO

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 $\pm \hbar$

Exemplo: na luz com *polarização circular* p/ esquerda ou direita, todos os fótons tem o mesmo sinal de momento angular



Regra para emissão ou absorção de fótons:

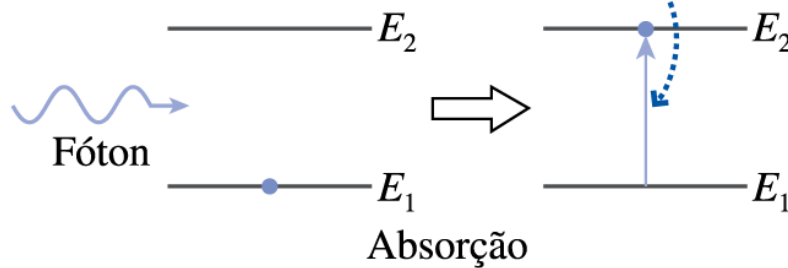
➡ $\Delta \ell = |\ell_2 - \ell_1| = 1$



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

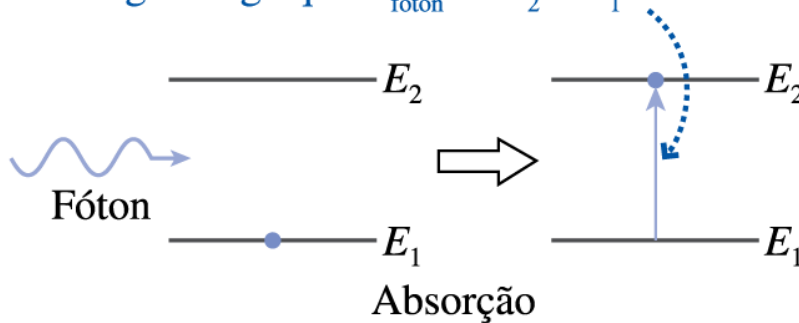
$$\Delta \ell = |\ell_2 - \ell_1| = 1$$



REGRAS DE SELEÇÃO

Excitação por fótons

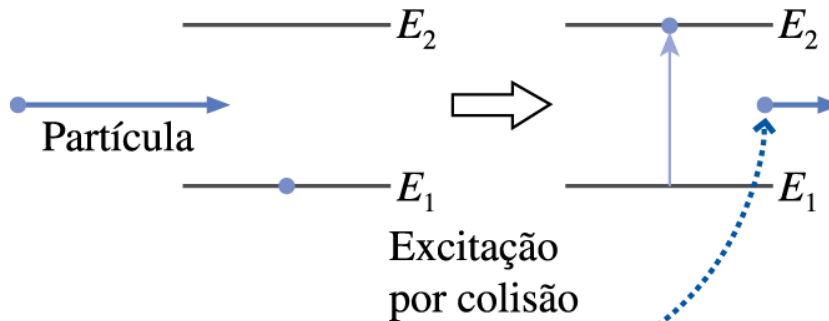
O fóton desaparece. A conservação da energia exige que $E_{\text{fóton}} = E_2 - E_1$.



Vale a regra

$$\Delta l = |\ell_2 - \ell_1| = 1$$

Excitação por colisões



NÃO vale a regra

$$\Delta l = |\ell_2 - \ell_1| = 1$$

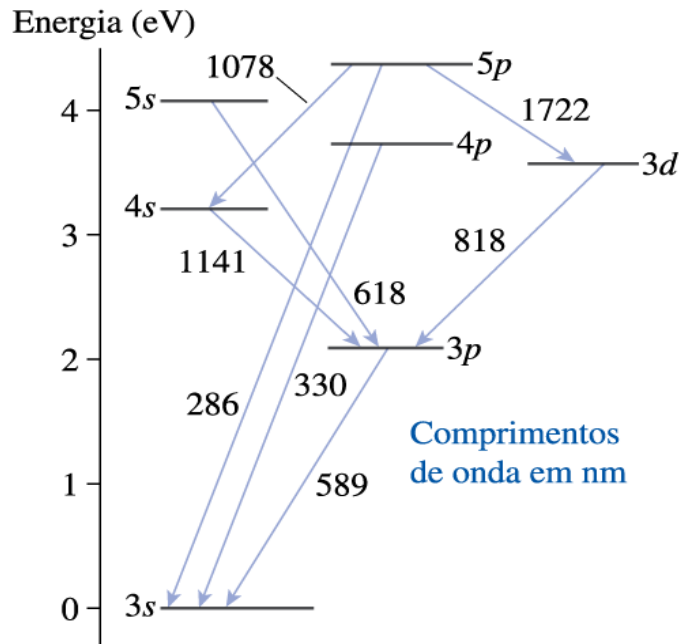
A partícula leva consigo parte da energia original. A conservação da energia exige que $E_{\text{partícula}} \geq E_2 - E_1$.

A partícula incidente pode ganhar/perder outros valores de momento angular

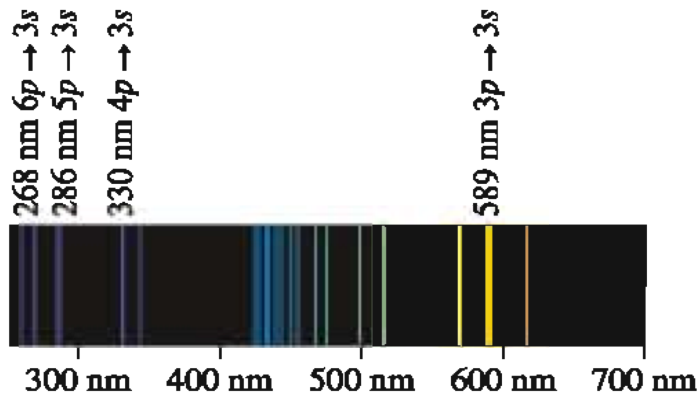


REGRAS DE SELEÇÃO

(a)

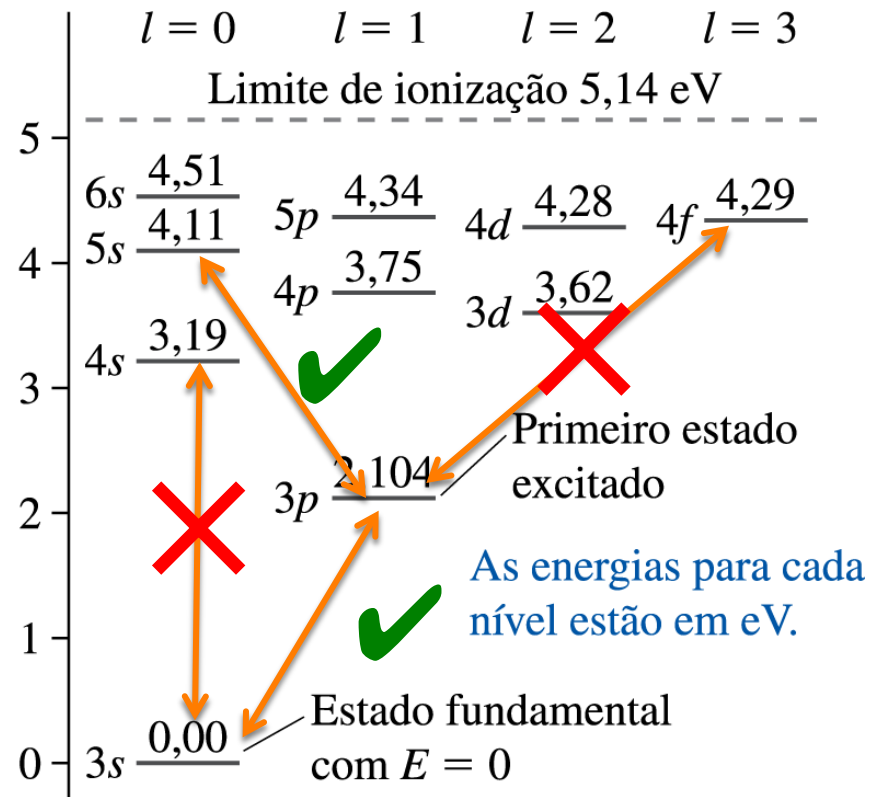


(b)



SÓDIO Na

Energia (eV)



Regra de seleção para emissão ou absorção de fótons: $\Delta l = |\ell_2 - \ell_1| = 1$



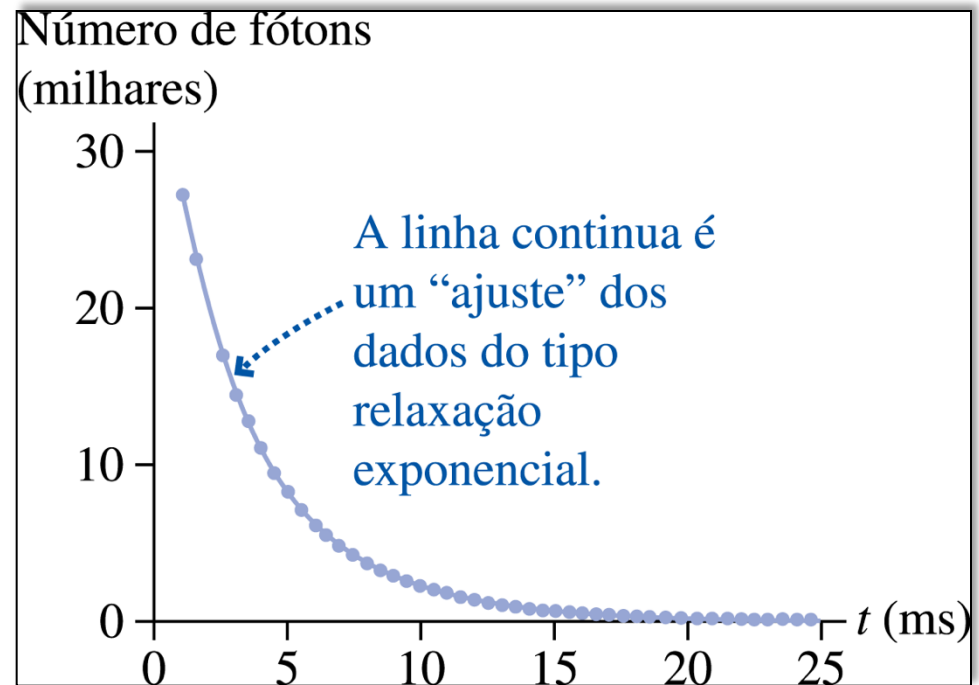
TEMPOS DE VIDA MÉDIA de estados excitados

1. Por quanto tempo um átomo permanece em um estado excitado antes de decair?

2. Quanto tempo dura a transição durante o salto quântico?

2. A transição é instantânea!!!!

Intervalo de tempo em que átomos de Xe^{++} (duplamente ionizados) permanecem em um dado estado excitado



Pulso eletrônico excita átomos – monitora-se o nº de átomos excitados a partir da detecção dos fótons emitidos

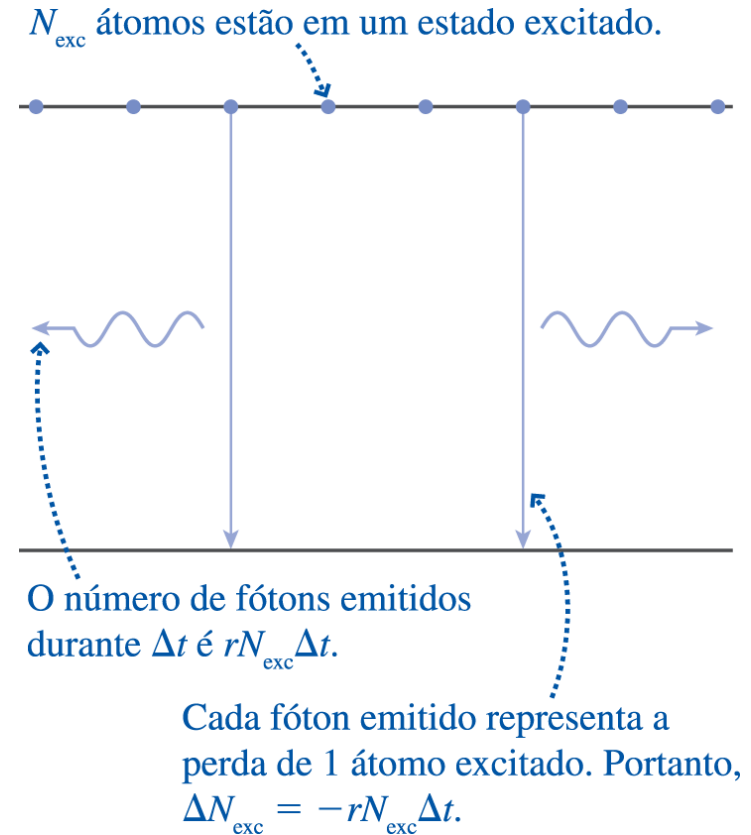


EMISSÃO Espontânea: vida média

- Um átomo excitado emitirá um fóton espontaneamente, em um instante **aleatório**
- Experimento: N_0 átomos excitados são criados em $t=0$ e o n° de átomos excitados sobreviventes no instante t é dado por:

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

$\tau = \frac{1}{r}$ = é o instante em que 36,8% (e^{-1}) dos átomos originais continuam no estado excitado.



TEMPO DE VIDA MÉDIA τ
da ordem de ns



NOTAS

r = taxa de relaxação

- ✓ Número de átomos relaxados por unidade de tempo
= N_{exc} x probabilidade de relaxação
= N_{exc} x $r \cdot \Delta t$ $P = r \cdot \Delta t$

$\tau = 1/r$ tempo de vida média

- ✓ As taxas de relaxação r para estados excitados podem ser calculadas a partir da MQ
- ✓ Os tempos de vida média dos estados excitados podem ser medidos experimentalmente
- ✓ Podem ser comparados!

- ✓ Concordância boa - validação da teoria quântica!!!



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 ns posterior

$$\text{a. } 1.3 \text{ ns} \quad \text{b. } N_{exc} = 4.46 \times 10^9 \quad = 5.37 \times 10^9$$



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:

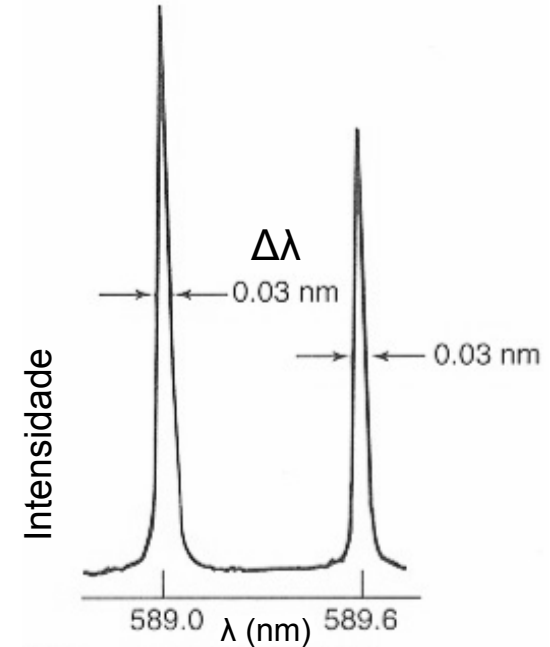
$\Delta E = h \Delta f$ = incerteza na energia

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 a absorção.



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

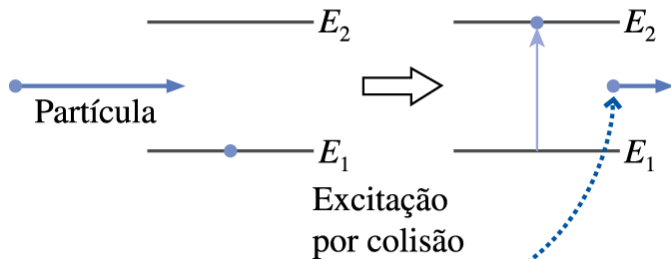
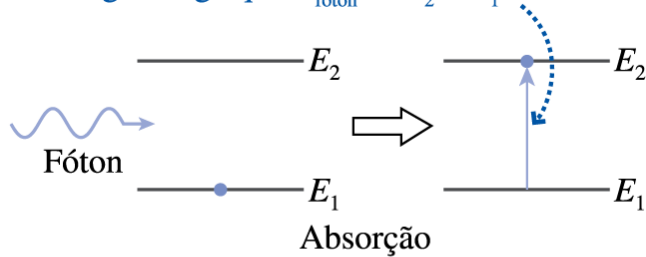


EMISSÃO ESTIMULADA e LASER

LASER: *L*ight *A*mplification by *S*timulated *E*mission of *R*adiation

Excitação (absorção):

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

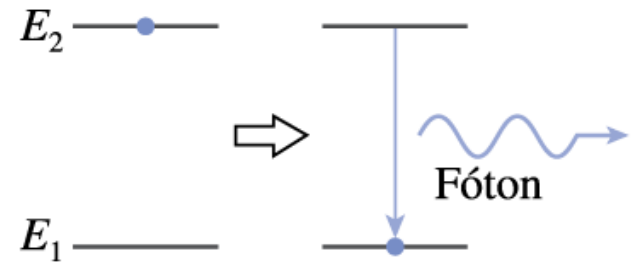


A partícula leva consigo parte da energia original. A conservação da energia exige que $E_{\text{partícula}} \geq E_2 - E_1$.

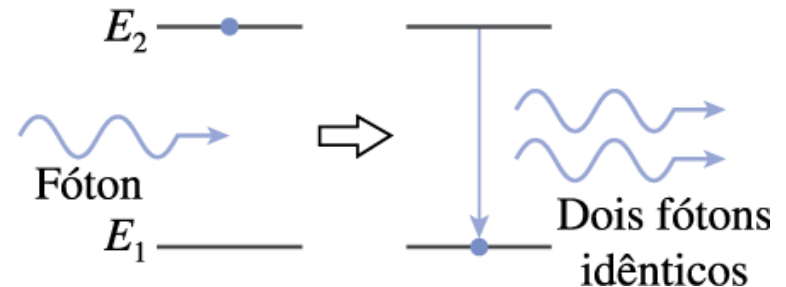
Emissão:

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

(b) Emissão espontânea



(c) Emissão estimulada



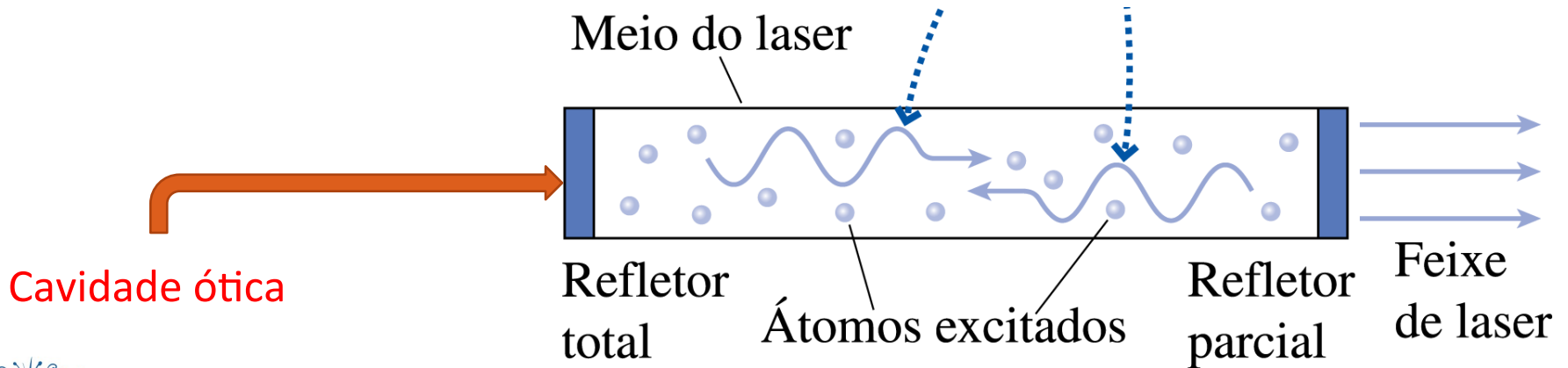
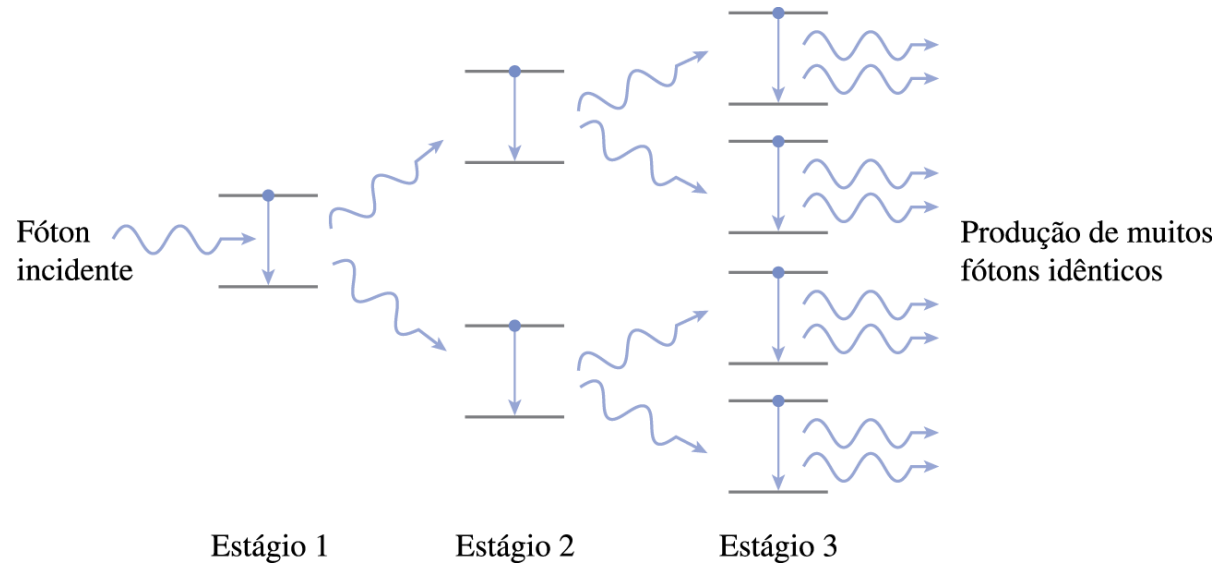
◆ O estado excitado é perturbado pelo campo elétrico do foton incidente



EMISSÃO ESTIMULADA e LASER

Excitação:

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

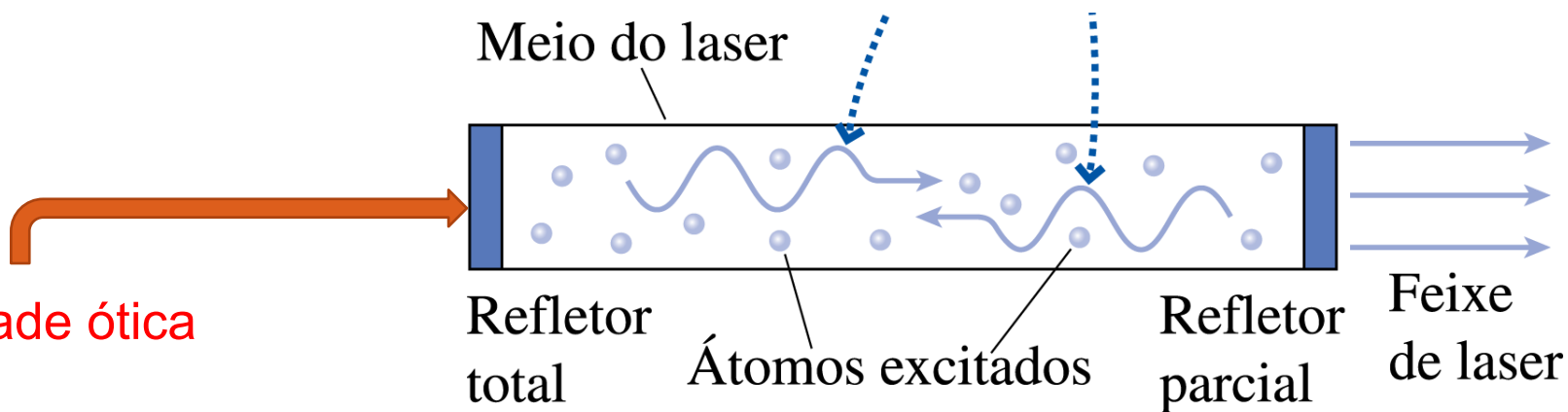
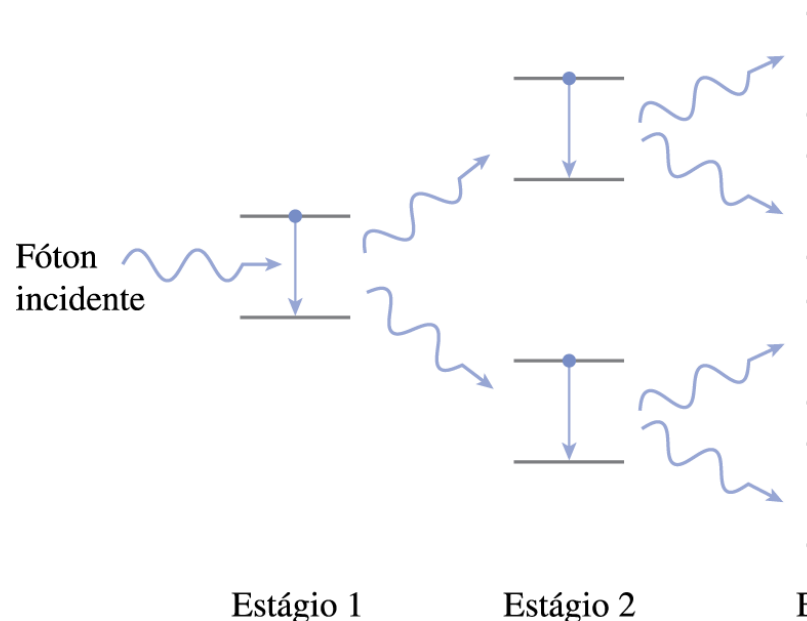


EMISSÃO ESTIMULADA e LASER

Excitação:

Inversão de população:

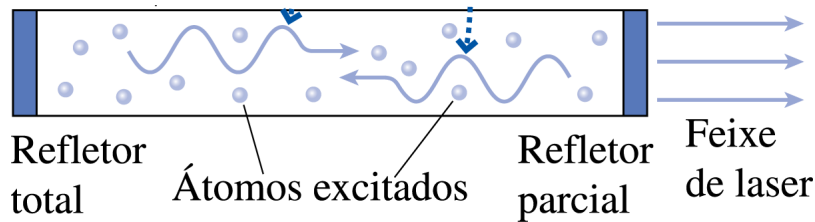
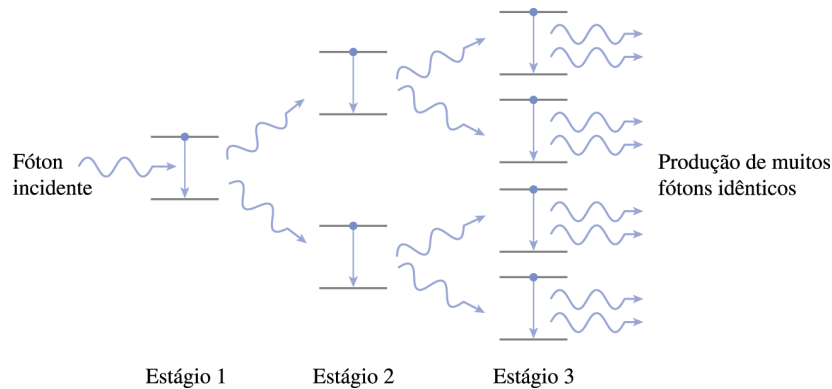
número de átomos no estado excitado tem que ser maior que o do estado fundamental



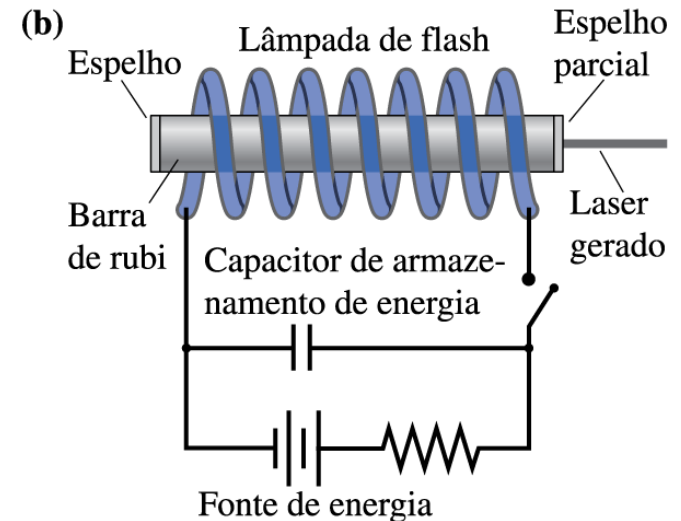
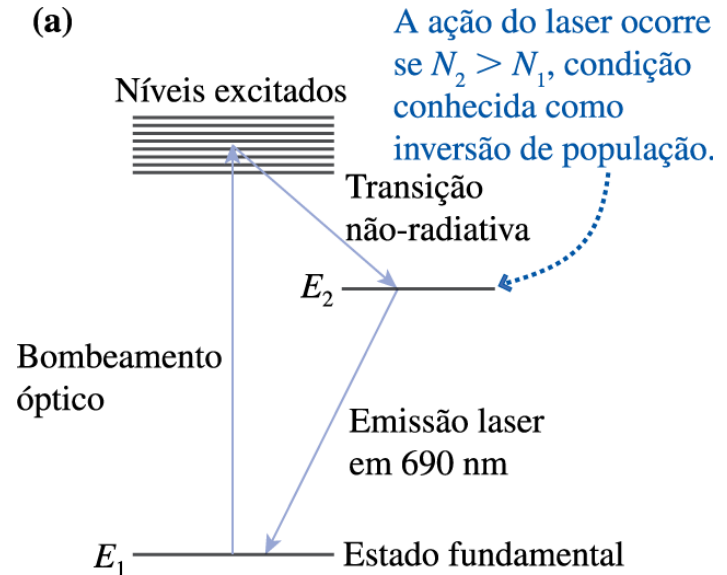
EMISSÃO ESTIMULADA e LASER

Laser de Rubi

Laser de Rubi – Primeiro laser desenvolvido

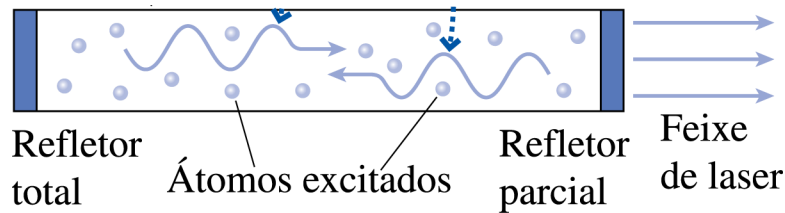


10 ns – libera 1 J de energia. Isso corresponde a 100 MW de potência. (pequena cidade)



EMISSÃO ESTIMULADA e LASER

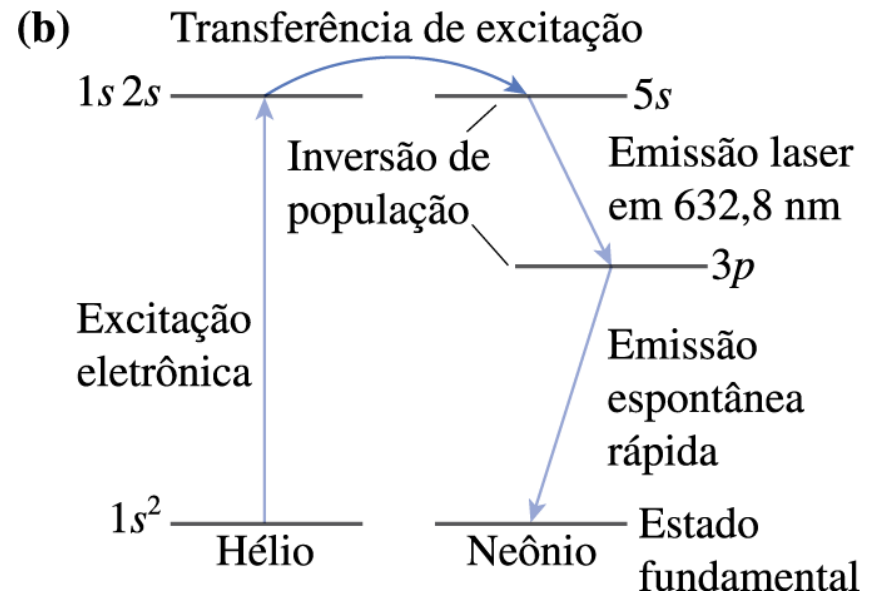
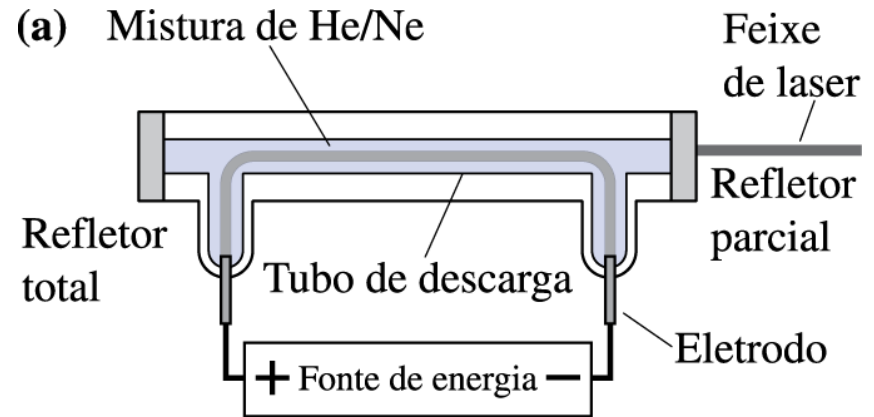
Laser de He/Ne



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.



O aparelho do laser foi na verdade uma adaptação de uma invenção chamada maser (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) criada em 1953 por Charles Hard Townes. O maser então foi adaptado para em vez de amplificar micro-ondas, ampliar ondas eletromagnéticas, ou seja, luz.



<https://www.youtube.com/watch?v=y3SBSbsdiYg>



EMISSÃO ESTIMULADA e LASER

Laser para fusão nuclear

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

