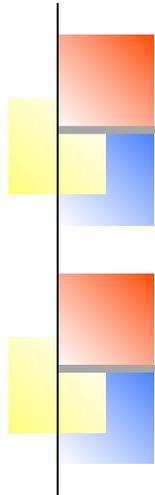


INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

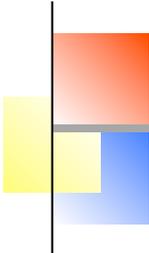
Física IV



Cap 42 – Física Atômica

Prof. Daniel Jonathan

Niterói, Fevereiro 2016



Relembrando: Eq. de Schrödinger em 1D

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

Estratégia geral para analisar uma situação física usando esta equação

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

Equação de Schrödinger em 3D

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

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

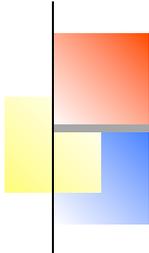
$$\psi(\vec{r}) = A\psi_1(\vec{r}) + B\psi_2(\vec{r})$$

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

1. É uma função contínua

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

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



Equação de Schrödinger em 3D

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

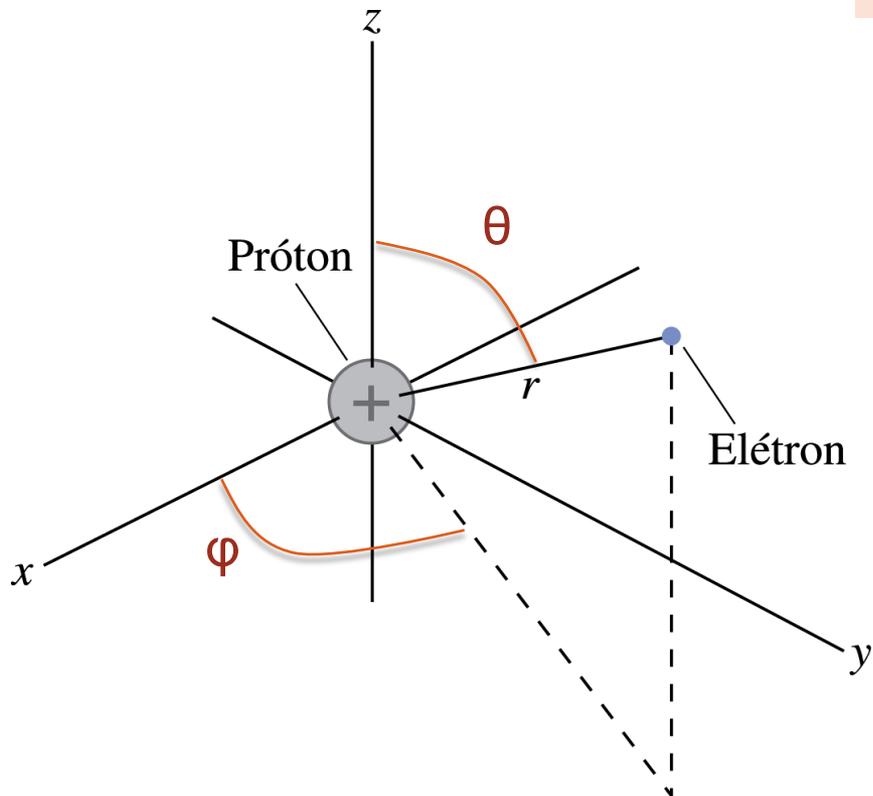
Estratégia geral para analisar uma situação física usando esta equação

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

O átomo de Hidrogênio

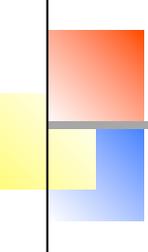
Nesse caso: o elétron está submetido ao potencial eletrostático Coulombiano:

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



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

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



Recordando: física clássica

Segundo a física de Newton, quando uma partícula se move sob a ação de uma força central $F(r)$, há certas quantidades físicas que são necessariamente conservadas em todo o movimento

A) A energia e o vetor momento Linear $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$

B) A energia e o vetor momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

C) O momento linear e o momento angular

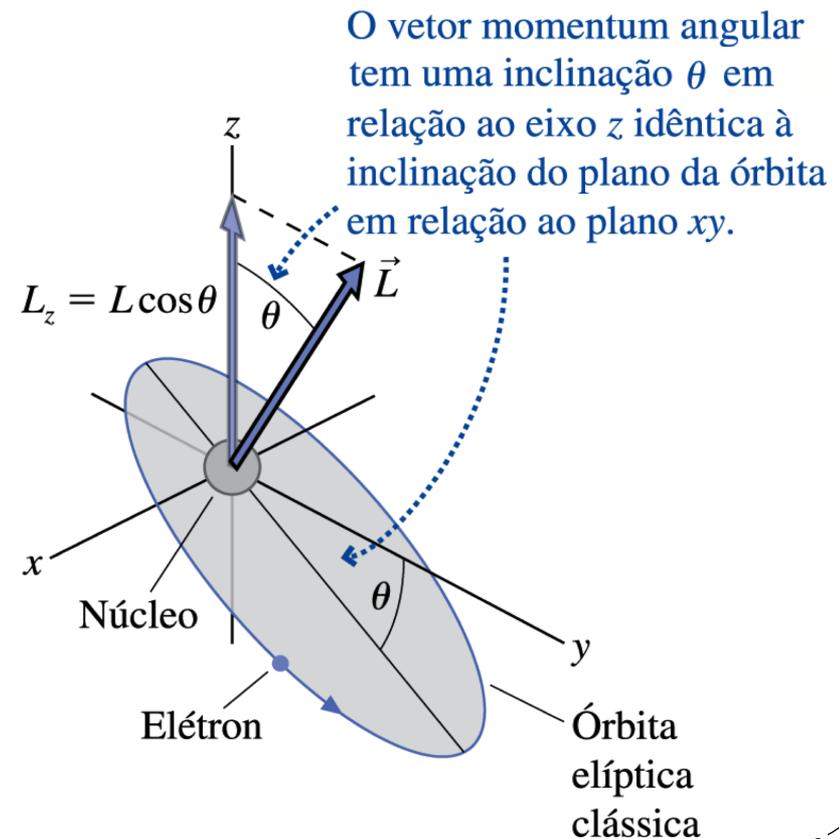
D) A energia, o momento linear e o momento angular

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 suas componentes L_x , L_y , L_z

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

\vec{L} é constante no tempo

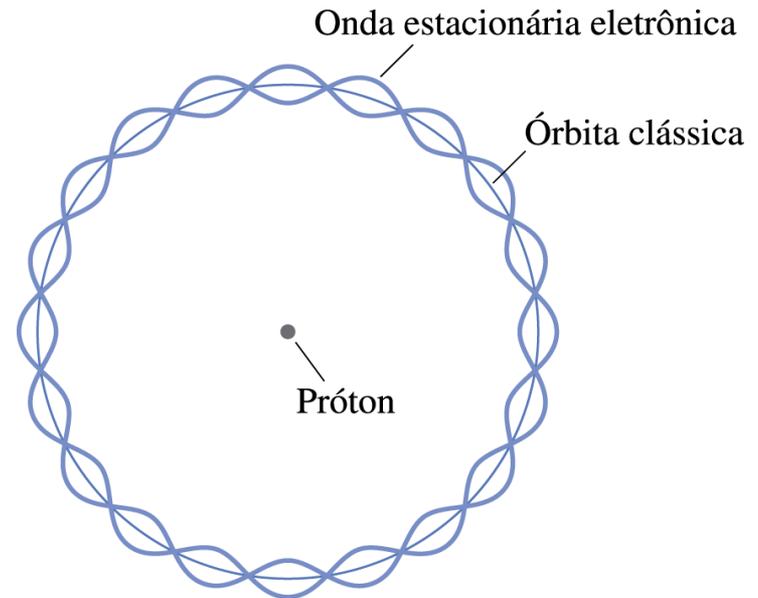


Momento angular na MQ

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: em geral é impossível ter ao mesmo tempo valores bem-definidos $L_x = m_x \hbar$; $L_y = m_y \hbar$; $L_z = m_z \hbar$ para as três componentes de \mathbf{L}

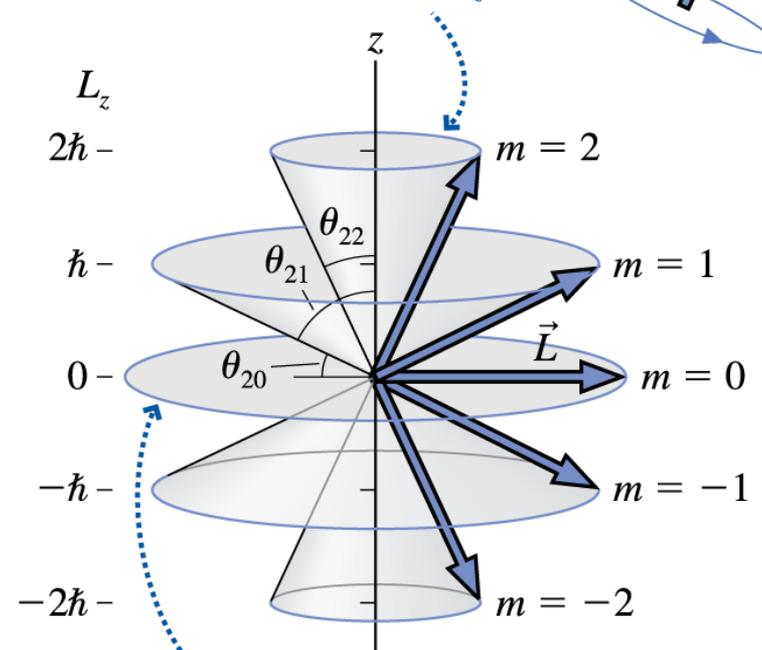
Análogo a ser impossível haver valores simultâneos de x e p bem-definidos para uma partícula.

Por exemplo: $\Delta L_x \Delta L_y \geq \hbar L_z$

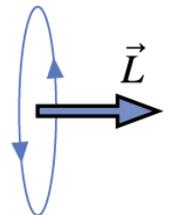
É mais correto imaginar um vetor \mathbf{L} 'borrado' apontando em uma **superposição** de diversas direções, todas com mesmo comprimento L e componente L_z , mas com valores distintos de L_x e L_y

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.



Momento angular na MQ

Pode-se mostrar ainda que L só pode assumir valores da forma

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

onde l é um número inteiro

Obs: por def

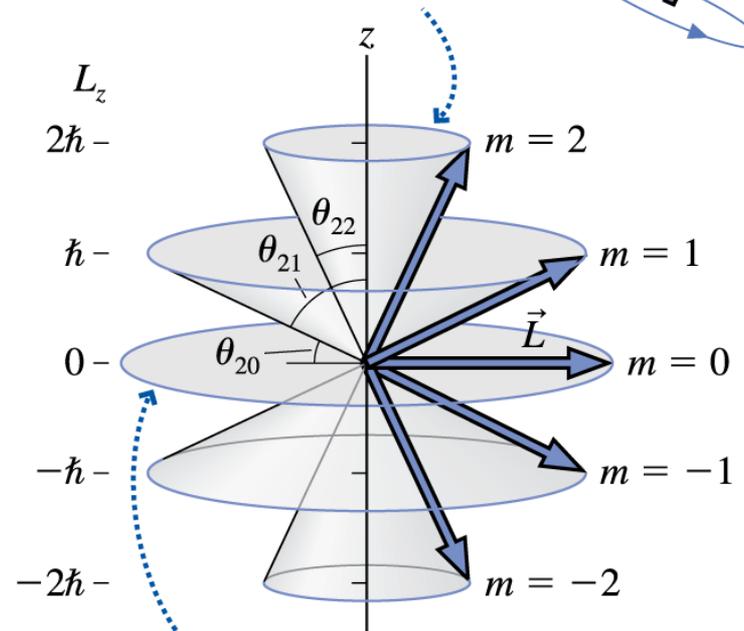
$$L_z^2 < (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) = L^2$$

de modo que

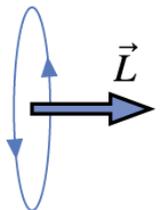
$$-l \leq m \leq l$$

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.



O átomo de Hidrogênio

Solução da eq. de Schrödinger: os únicos valores de E que admitem soluções físicas são os mesmos encontrados no modelo de Bohr

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

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 $-l \leq m \leq l$

Intuitivamente: 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 - opcional)

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 : $\frac{l(l+1)}{n^2} < 1 \Rightarrow l \leq n - 1 \quad !!$

O átomo de Hidrogênio

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

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

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

P: quantos estados estacionários **diferentes** existem com a mesma energia E_3 ?

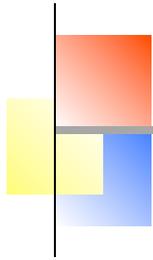
A) 1

B) 3

C) 5

D) 9

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

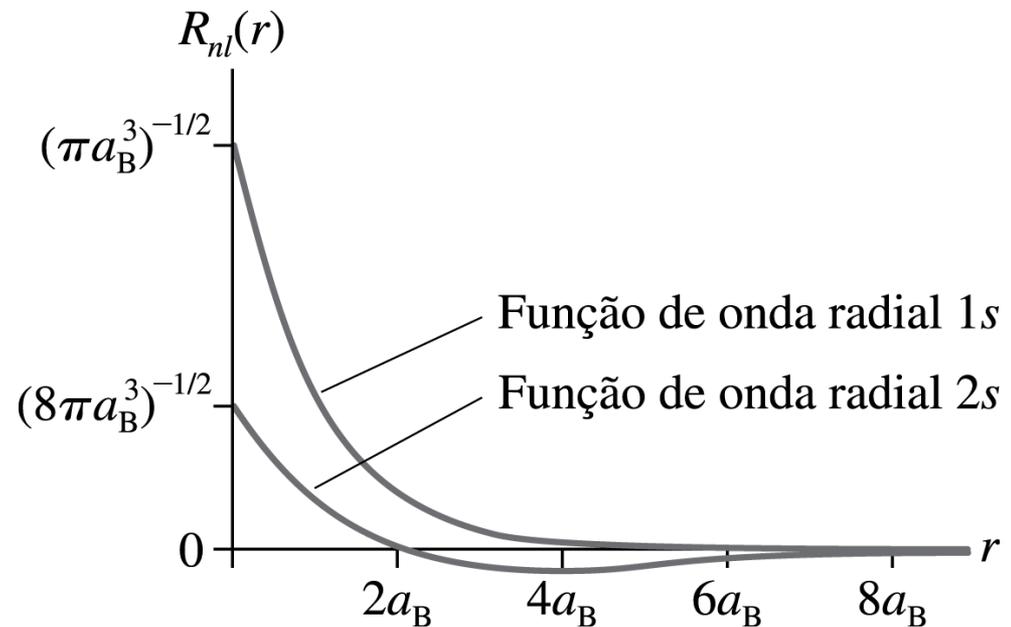
Soluções da eq. de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio: Funções de onda radiais

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

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

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

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



Normalização em coords esféricas

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

função de
onda radial

função de
onda angular

Condição de
normalização

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

Podemos escolher
ainda

Densidade de probabilidade radial

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

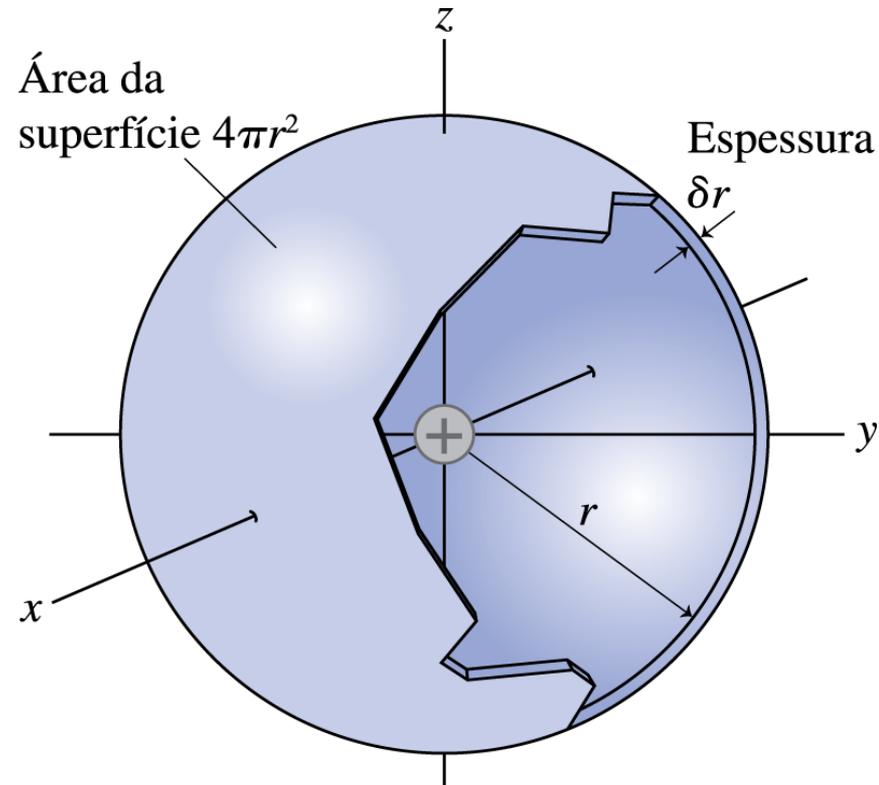
densidade de probabilidade radial, ou $P_{\text{rad}}(r)$

Interpretação: a quantidade

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

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

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



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

Átomo de Hidrogênio

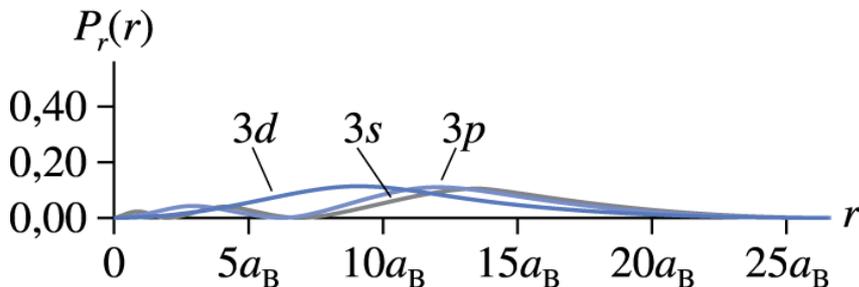
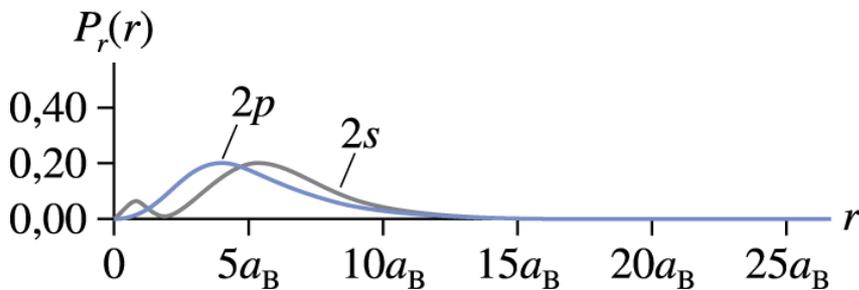
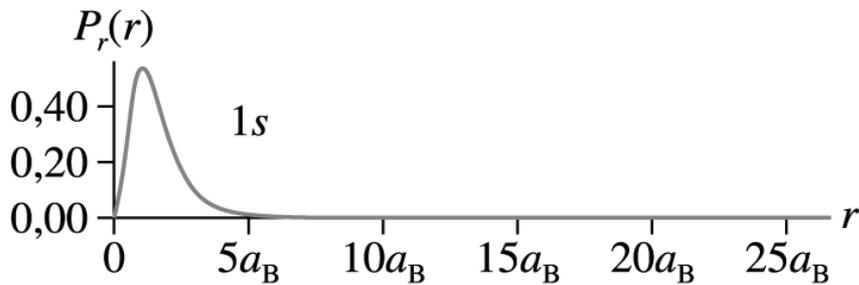
Ex. 42.3 Mostre que um elétron no estado 2p tem maior probabilidade de ser encontrado em $r = 4a_B$.

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

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

Densidades de probabilidade radial

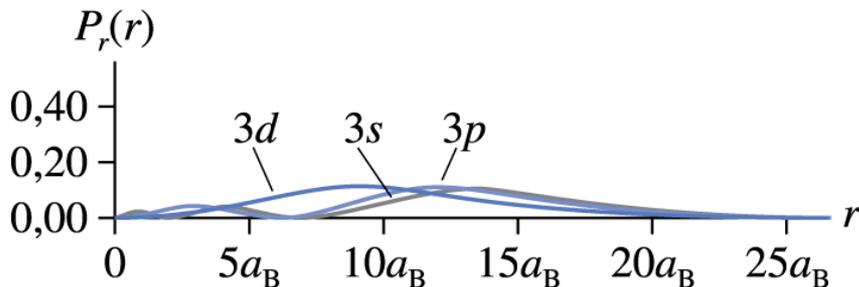
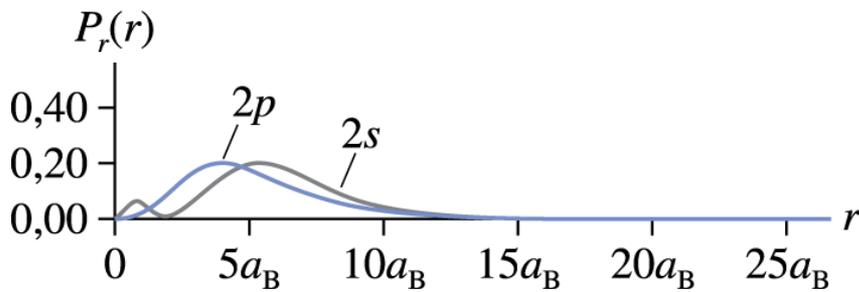
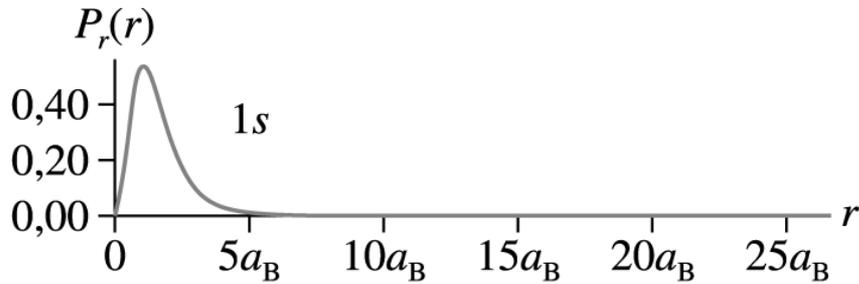
$P_{\text{rad}}(r)$ versus r



- 1) Estados $1s$, $2p$, $3d$,... (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)
- 3) O estado n, l tem $n - l$ picos na distribuição radial. O pico principal fica próximo de $r = n^2 a_B$.

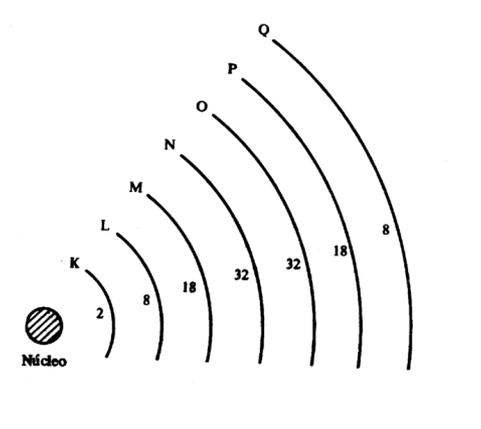
Probabilidade radial: onde está o pico?

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



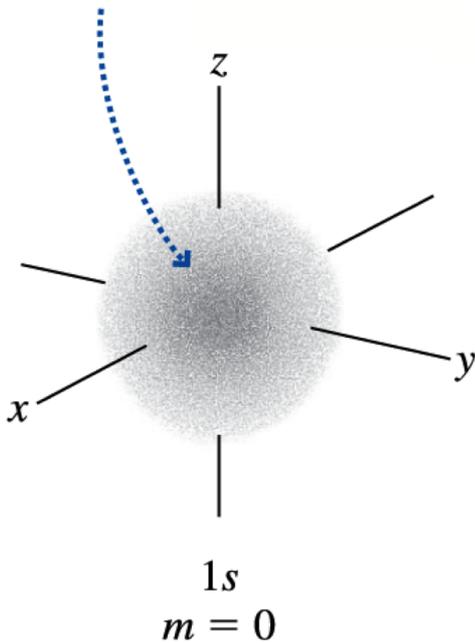
- 1) Para $n = 1$; a_B
- 2) Para $n = 2$; entre $3a_B$ e $7 a_B$
- 3) Para $n = 3$; entre $8 a_B$ e $15a_B$

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

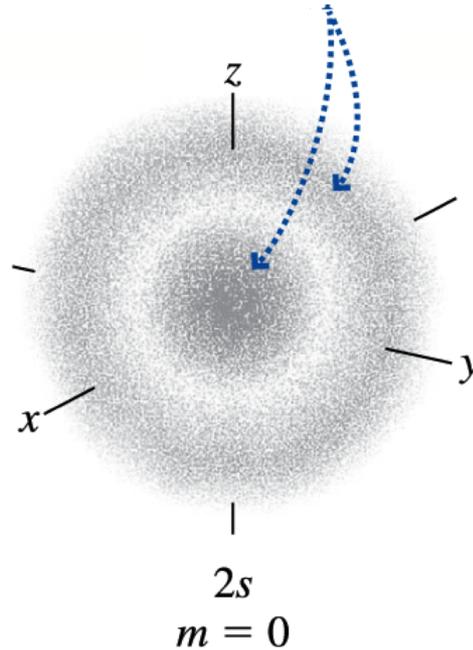


Átomo de Hidrogênio: funções de onda tridimensionais

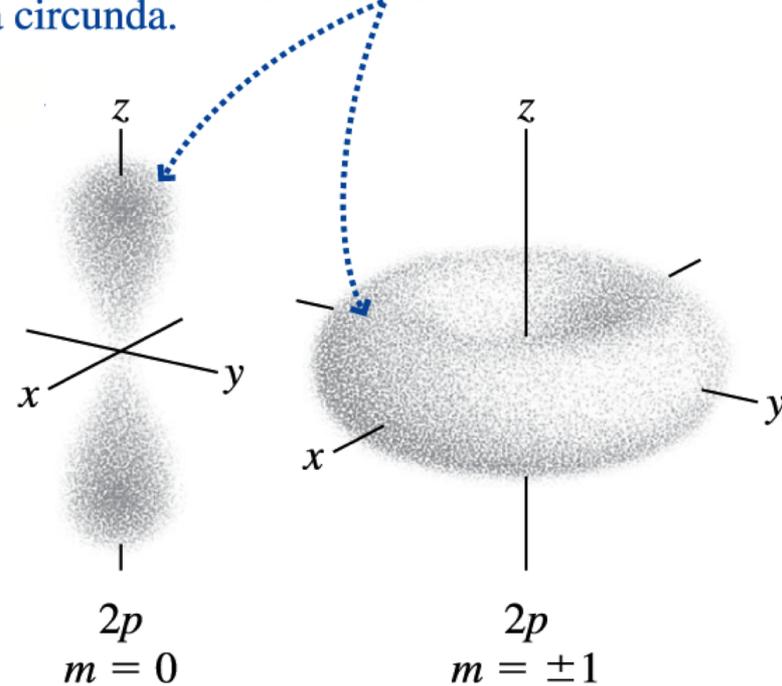
Um elétron no estado $1s$ tem maior densidade de probabilidade de ser encontrado na origem.



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

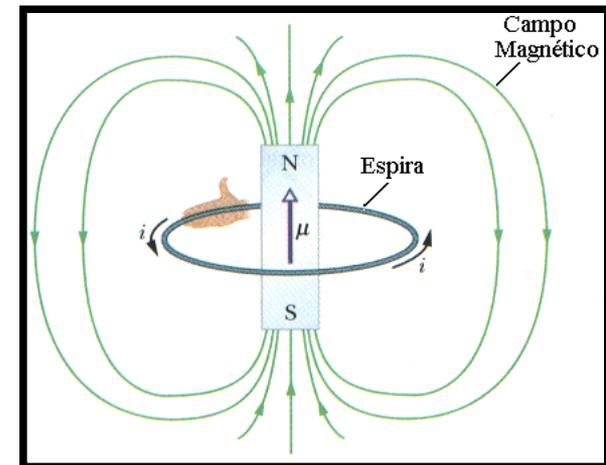
Relembre (Física II): uma *espira de fio de área A* pela qual passa *corrente I* se comporta como um *dipolo magnético (ímã)*, com momento magnético

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

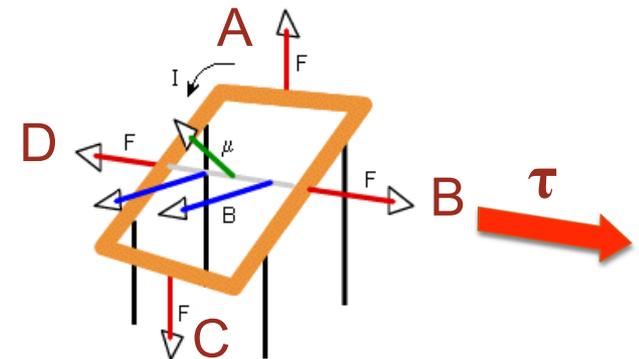
($\vec{\mu}$ aponta perpendicular ao plano da espira, de acordo com a regra da mão direita)

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}

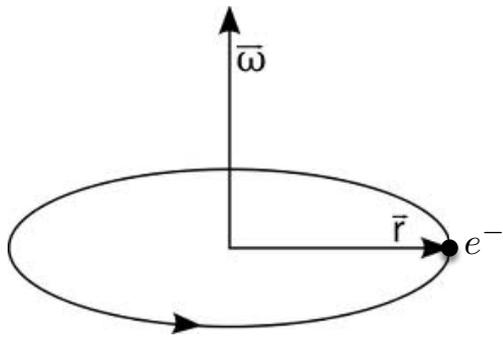


Qual a direção do torque?



Momento magnético orbital do elétron

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



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

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

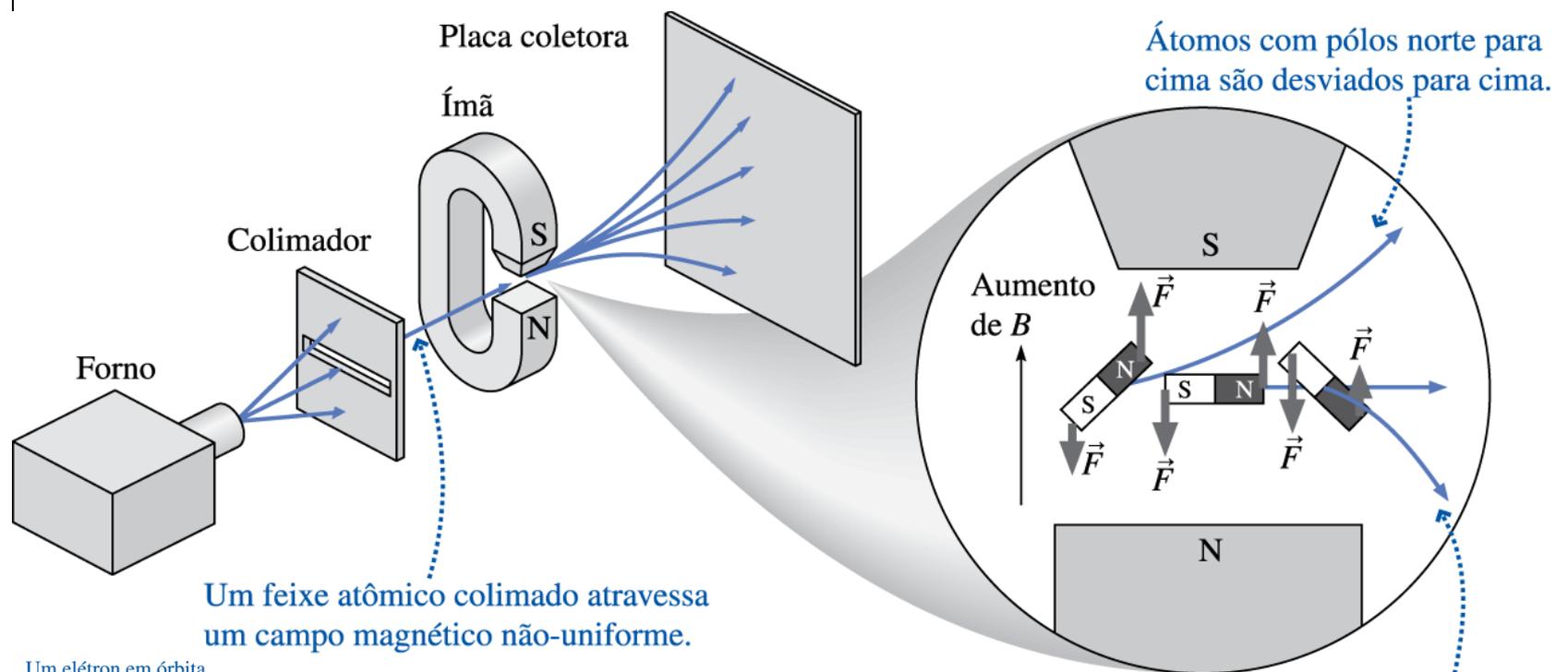
Portanto, o mom. magnético é **proporcional ao mom. angular orbital**

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

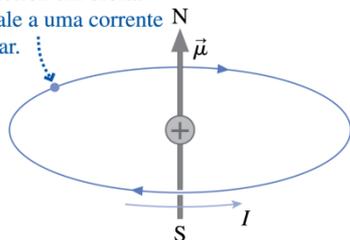
Mas como L é quantizado, o mesmo deve valer para μ !

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

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



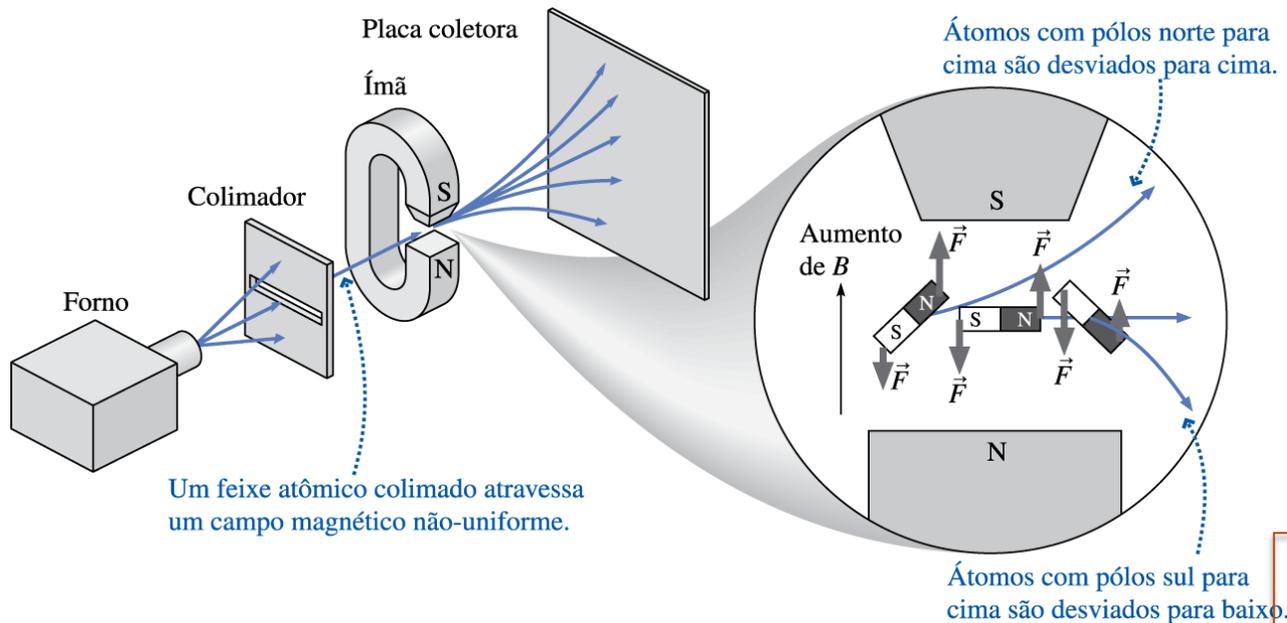
Um elétron em órbita equivale a uma corrente circular.



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

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

O que seria esperado segundo a física clássica?



A) átomos chegando em uma só altura

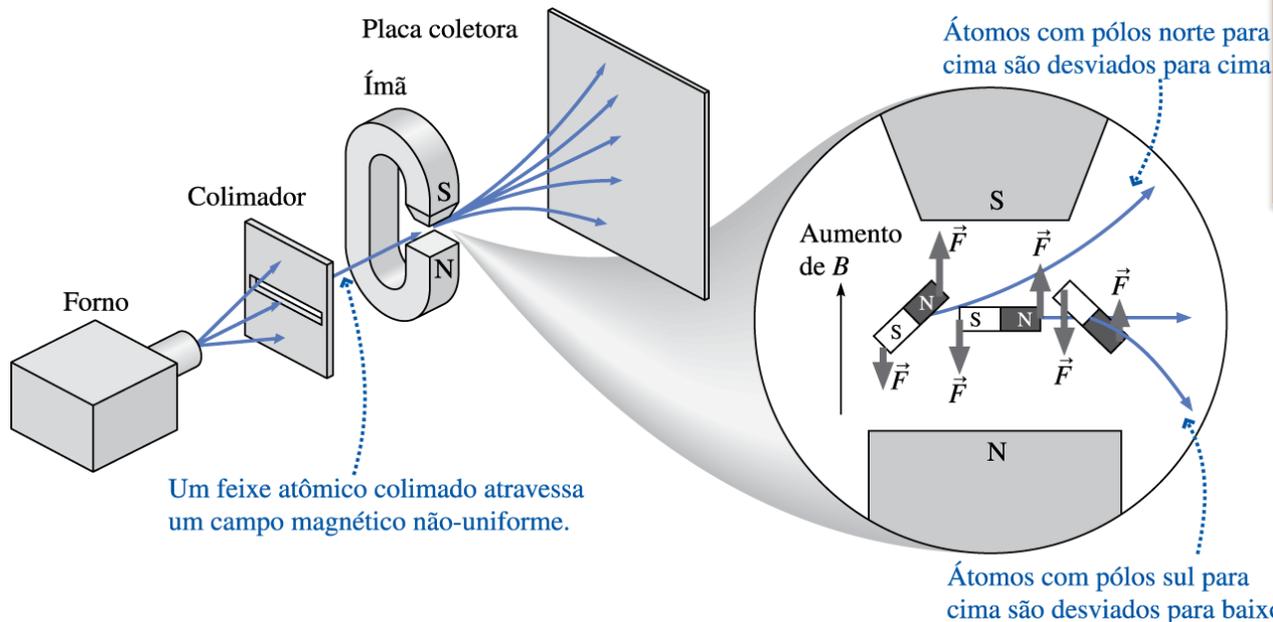
B) átomos chegando em 3 alturas diferentes

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? (obs: assumindo estado fundamental)



A) átomos chegando em uma só altura

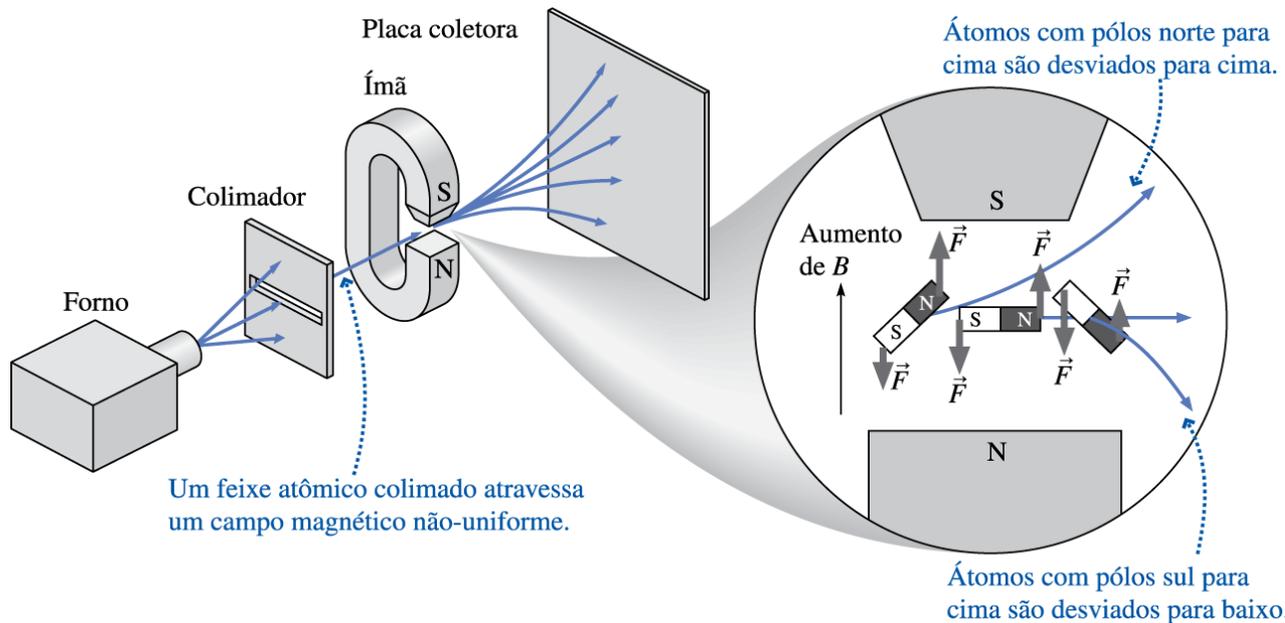
B) átomos chegando em 3 alturas diferentes

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* ? (obs: assumindo estado fundamental)



A) átomos chegando em uma só altura

B) átomos chegando em 3 alturas diferentes

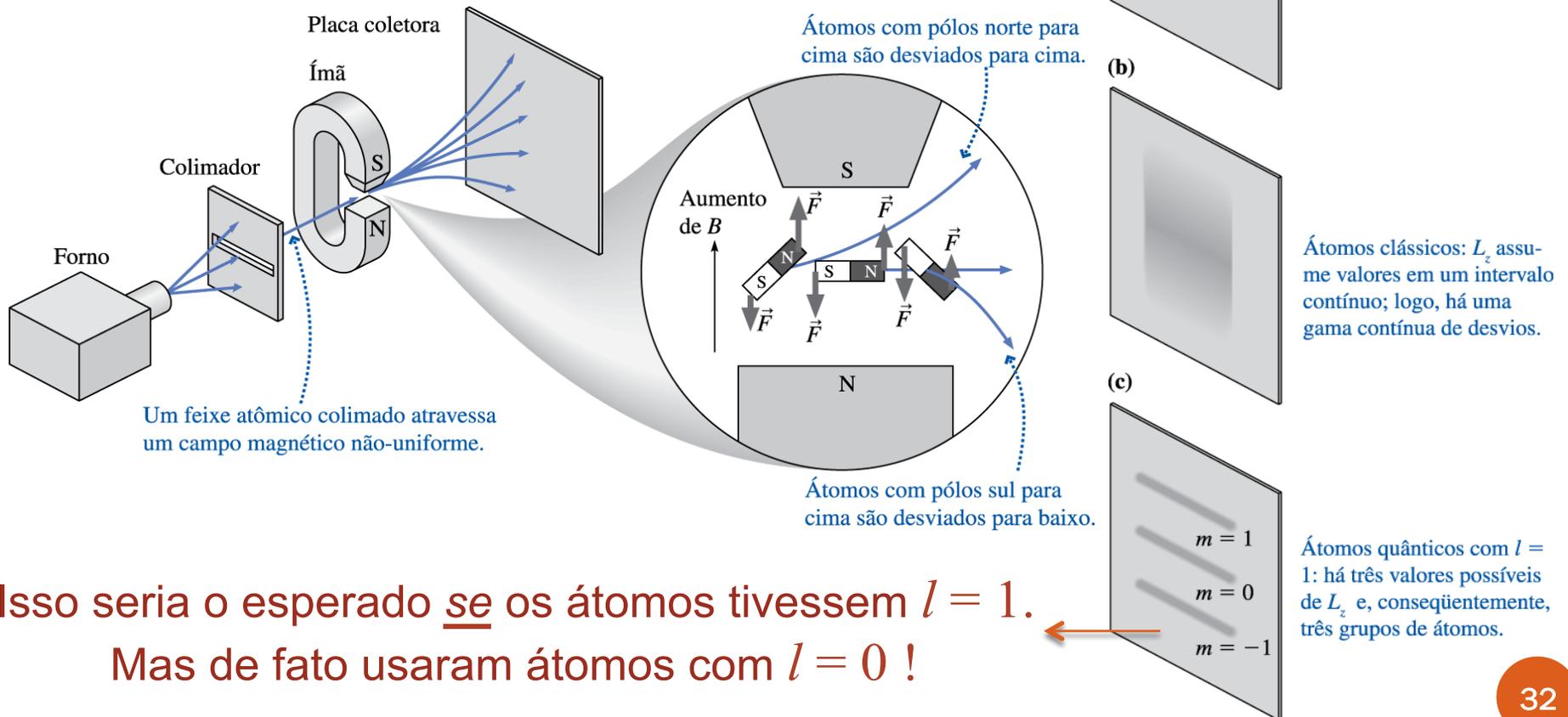
C) átomos chegando em um número ímpar > 3 de alturas diferentes

D) átomos chegando em um contínuo de alturas

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

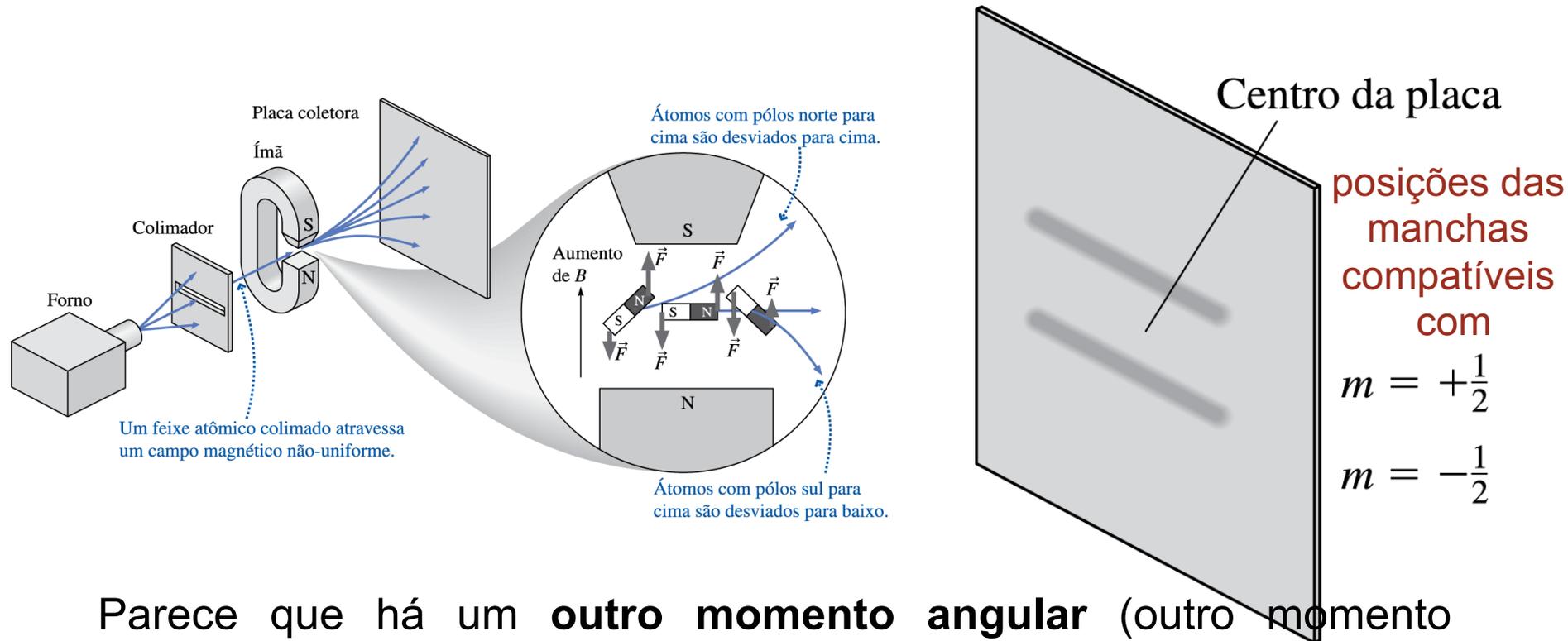
Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)

E se não estivessem no estado fundamental?



O spin do elétron

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



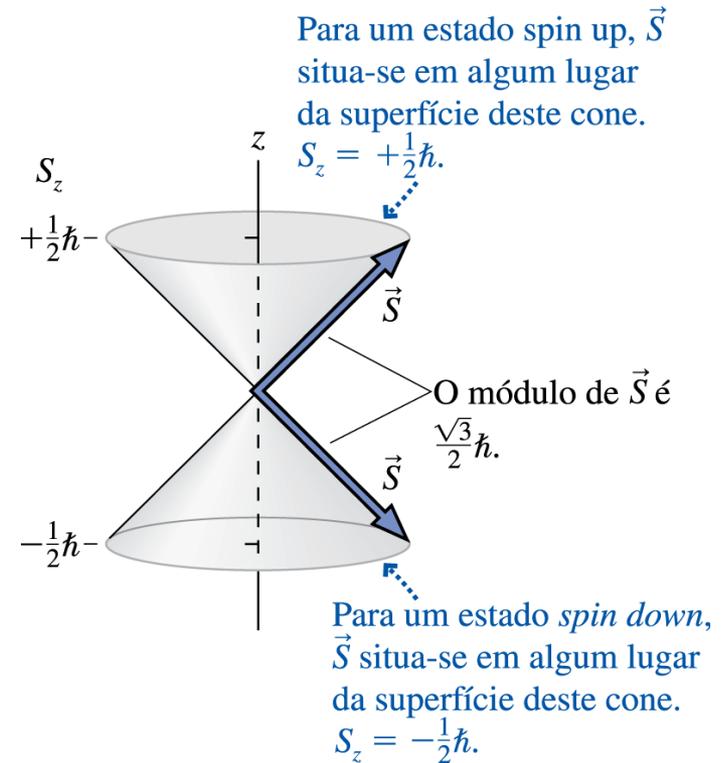
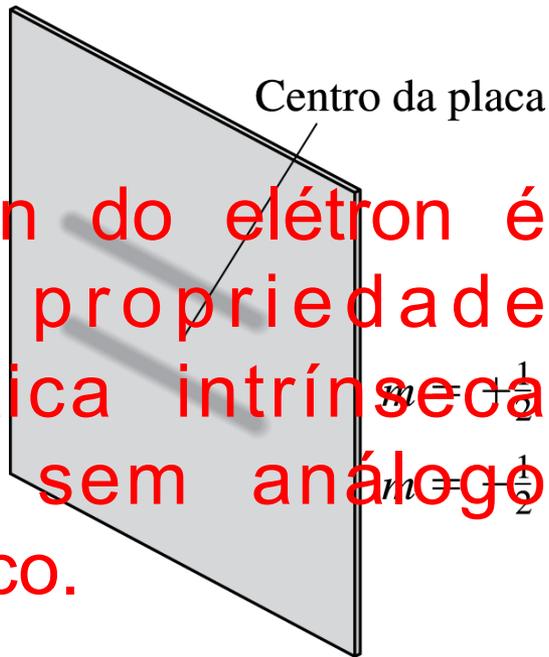
Parece que há um **outro momento angular** (outro momento magnético), além do orbital. Como ele **não pode ser devido à rotação do próprio elétron (pois m é semi-inteiro)**, concluiu-se que o elétron possui um momento magnético *intrínseco* (Spin).

O spin do elétron

O momento angular de spin S possui uma componente z (S_z) onde

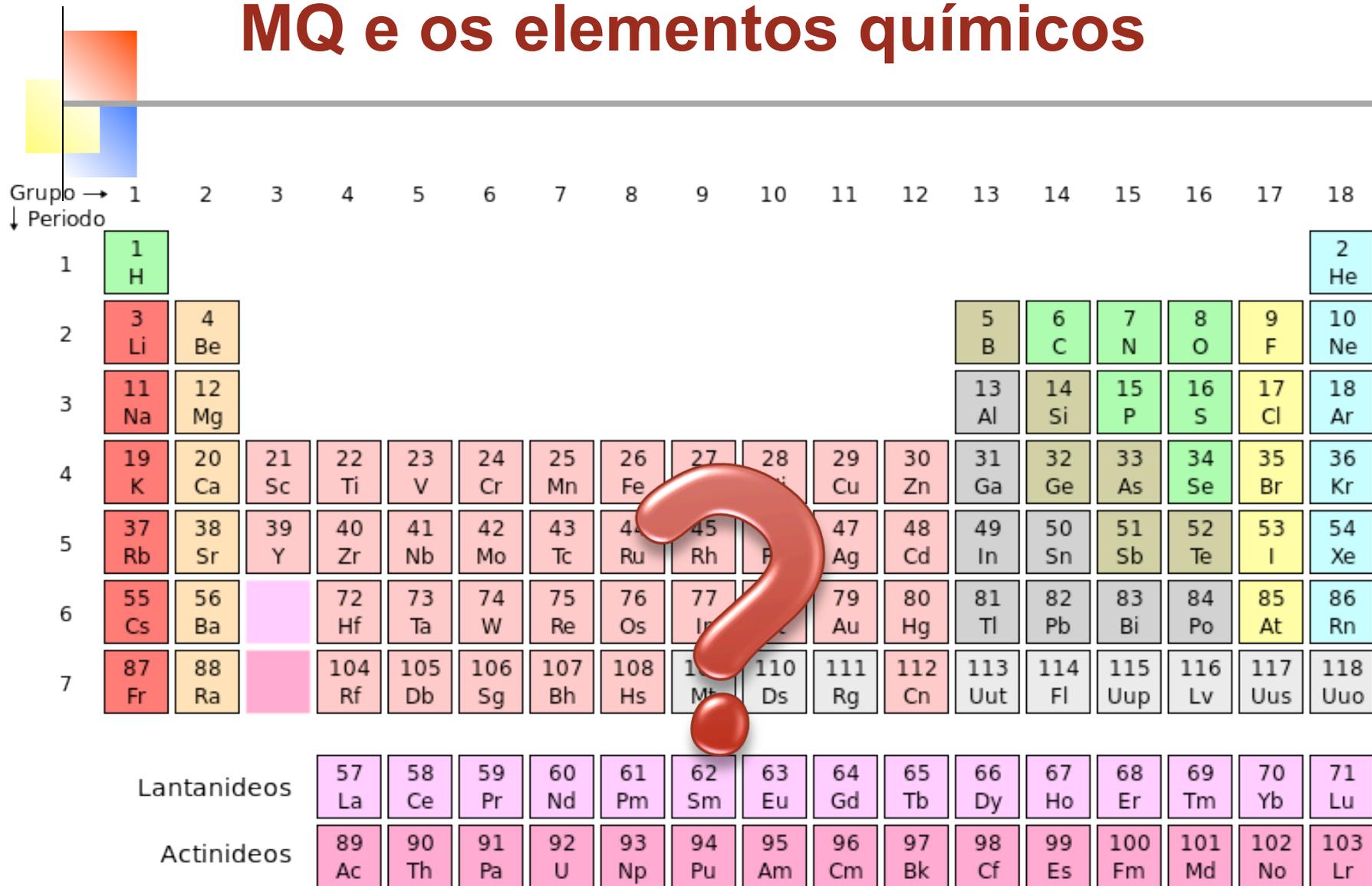
$S_z = m_s \hbar$, onde m_s = número quântico de spin ($m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$).

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



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

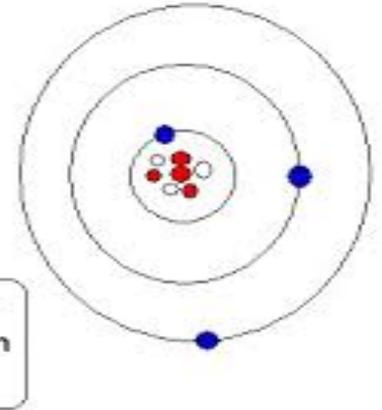
MQ e os elementos químicos



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)

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

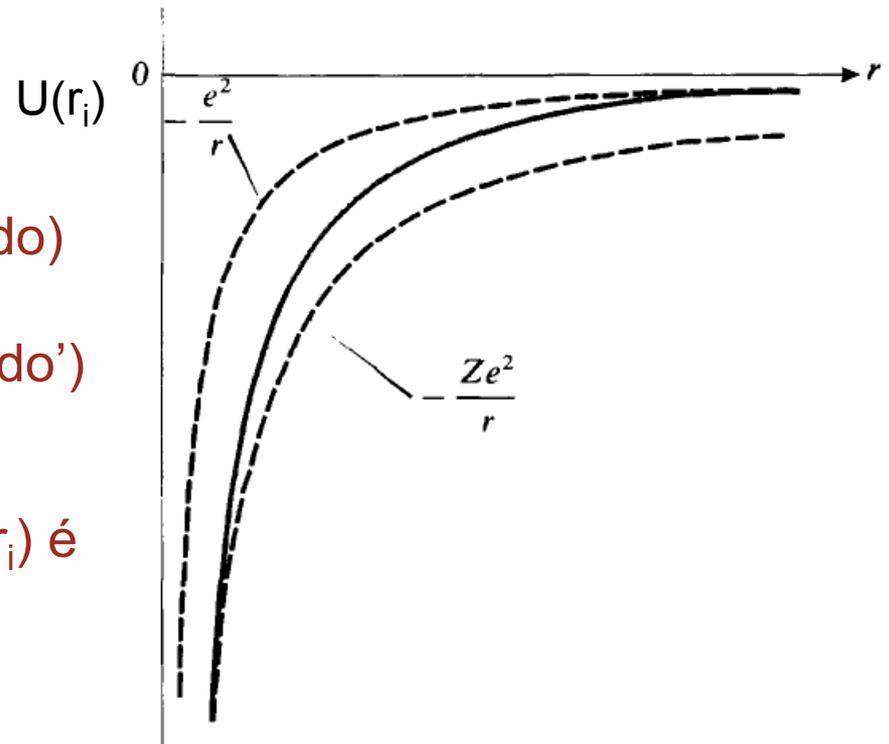
Intuitivamente: um elétron enxerga um núcleo parcialmente 'blindado' pelos outros.

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

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

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

Encontrar um modelo preciso para $U(r_i)$ é um problema complexo!

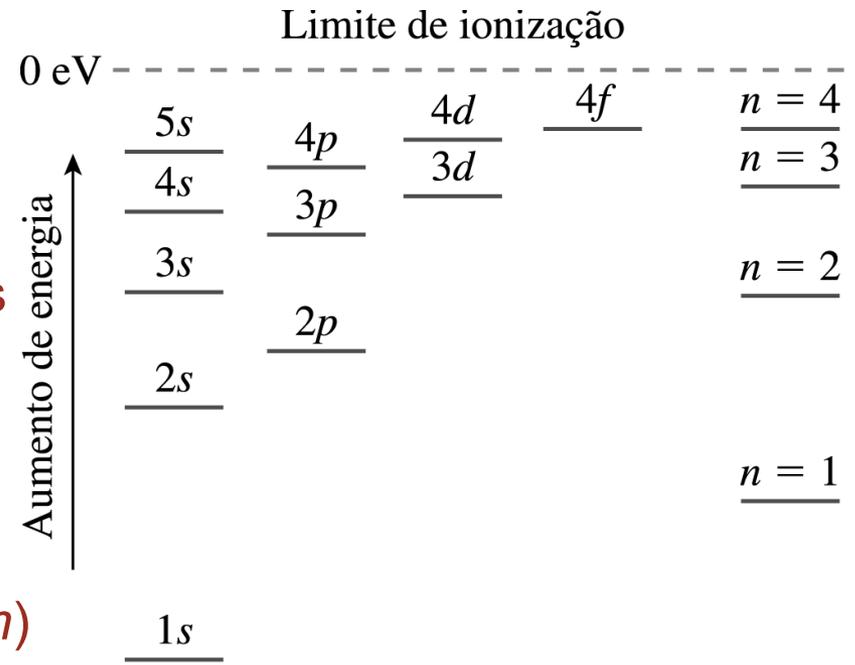


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

Observação-chave: $U(r_i)$ é ainda um potencial central, continua havendo conservação do momento angular L . Assim:

- Funções de onda continuam indexadas pelos mesmos números quânticos n, l, m , 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)**



Átomo multieletrônico

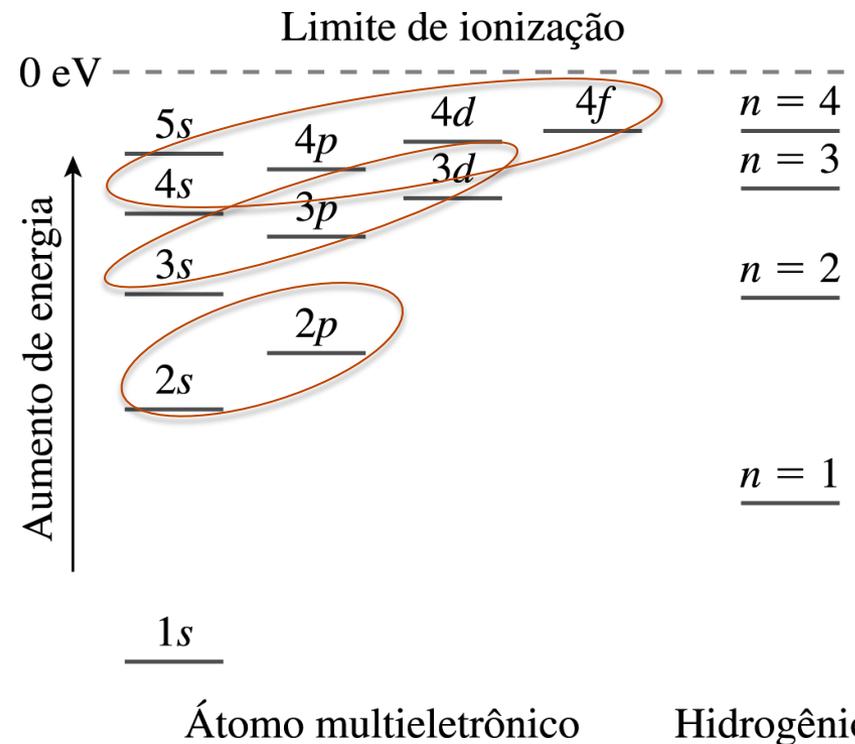
Hidrogênio

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***

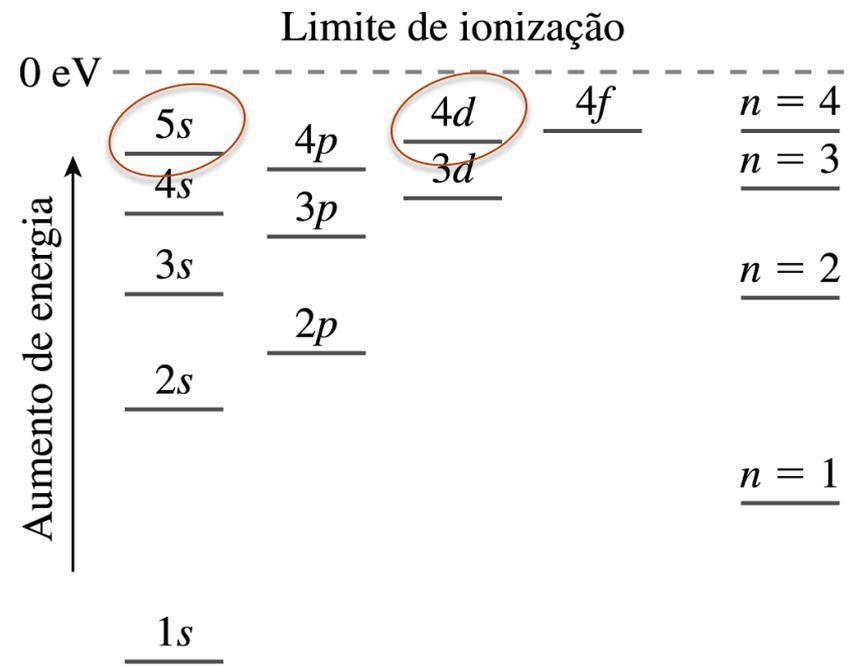


Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

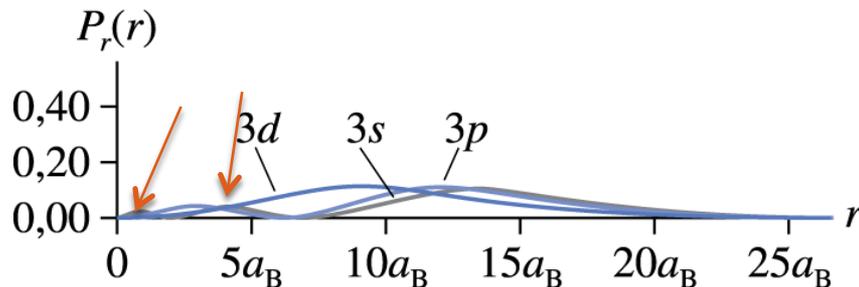
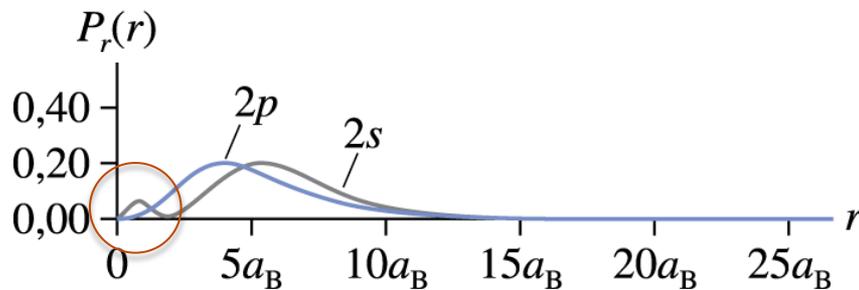
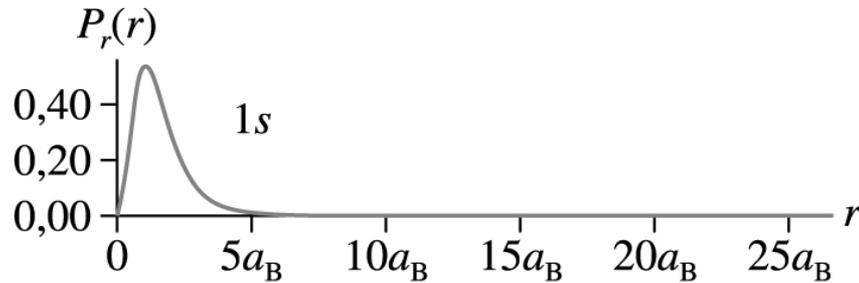
Observamos ainda que:

- 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



Picos próximos da origem nos estados com l mais baixo !

→ maior probabilidade de encontrar o elétron a curta distância do núcleo

→ menor blindagem do núcleo pelos outros elétrons

→ maior carga efetiva do núcleo

→ **energia menor !**

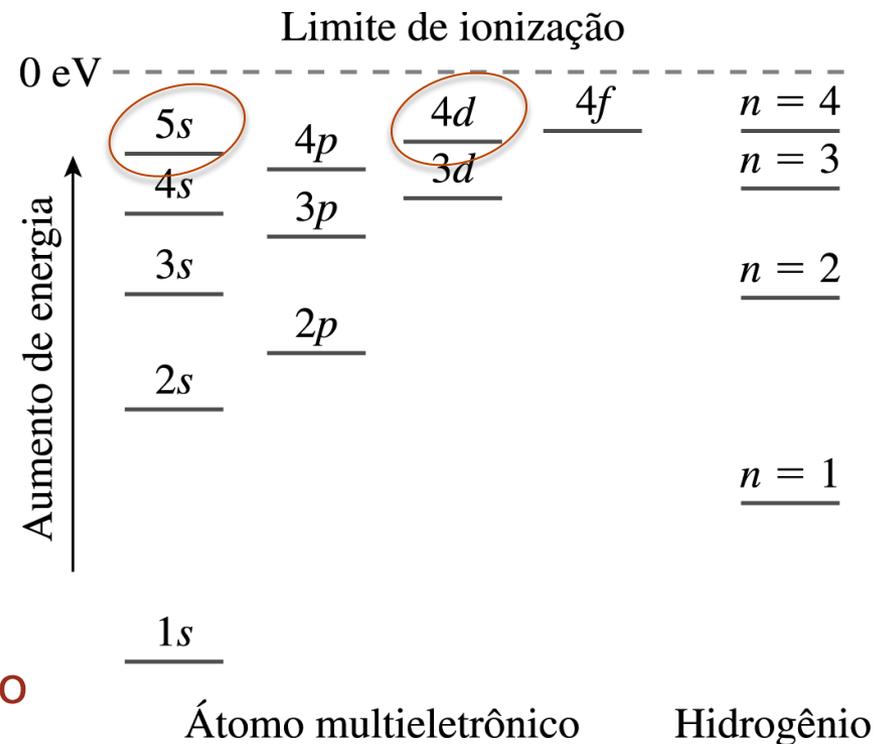
Átomos multieletrônicos (Z prótons e elétrons)

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

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!**



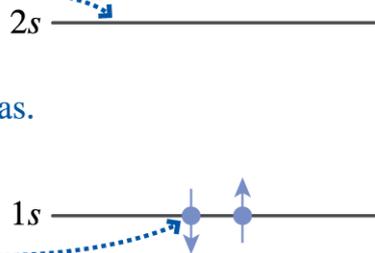
Princípio de Exclusão de Pauli

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

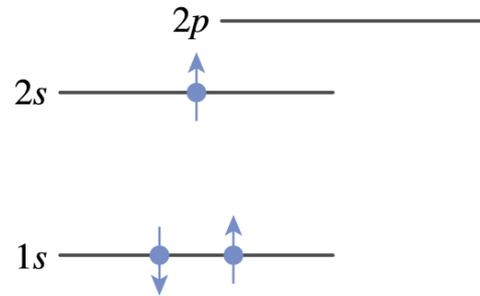
(a) Estado fundamental do He

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 .

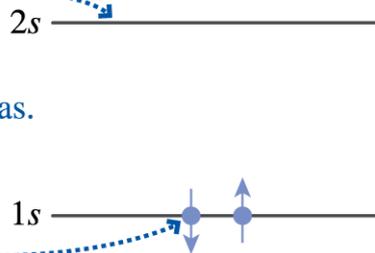
Princípio de Exclusão de Pauli

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

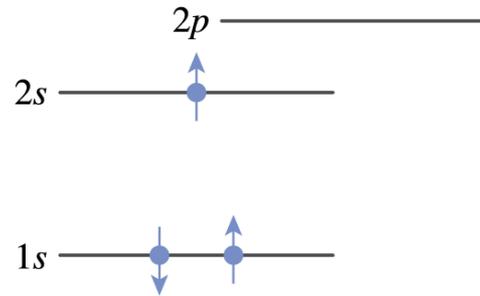
(a) Estado fundamental do He

As linhas horizontais representam as energias permitidas.

Cada círculo representa um elétron naquele nível de energia.



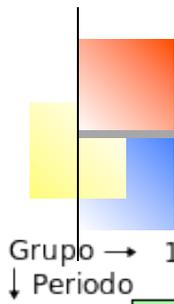
(a) Estado fundamental do Li



W.Pauli (1900-1958)

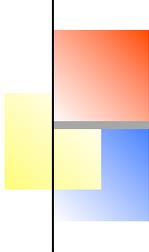
He no estado fundamental ($1s^2$ – camada fechada): por ter $l = 0$ e dois e^- com spin up e spin down, não possui mom. magnético resultante – não será atraído por um ímã (nem defletido no experimento de Stern-Gerlach).

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

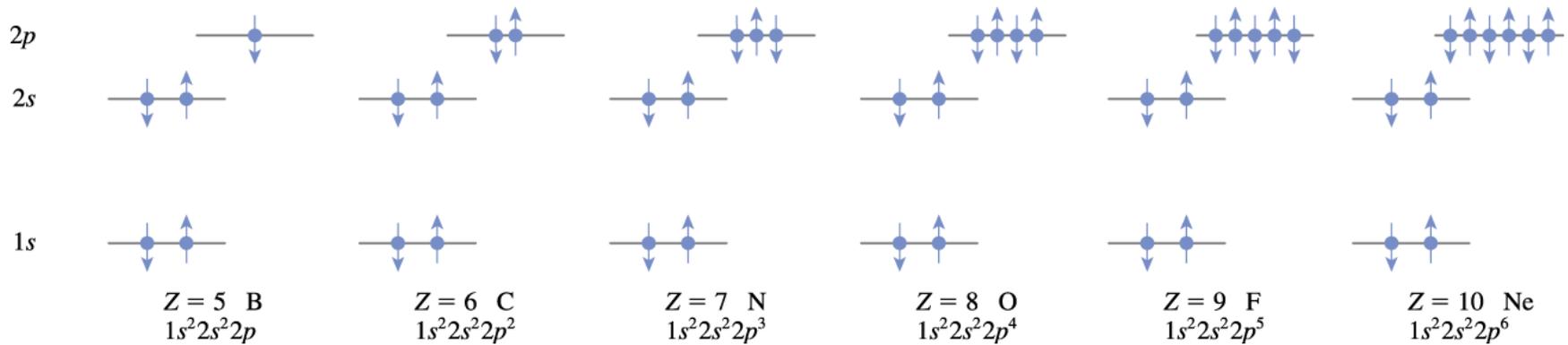
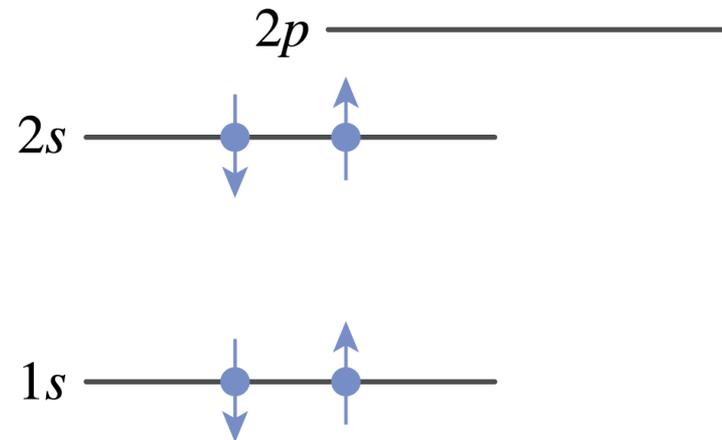


MQ e os elementos químicos

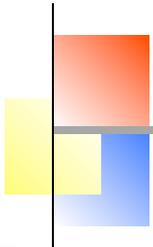
- Níveis possíveis determinados pela solução da eq. de Schrodinger, com energias indexadas por n e l
- Para cada valor de l existem $2l+1$ possíveis valores de m , e para cada um desses, 2 valores de m_s . Total: $2(2l+1)$ **estados** para cada **nível** de energia (estados com a mesma energia formam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

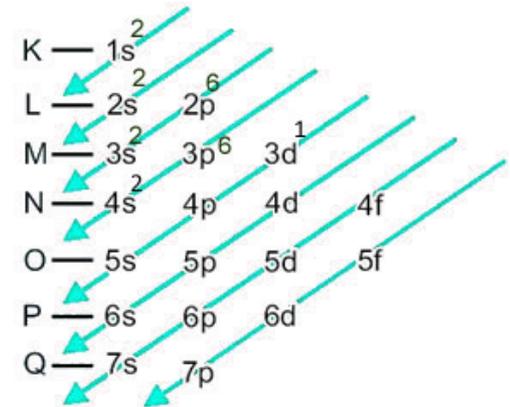


MQ e os elementos químicos



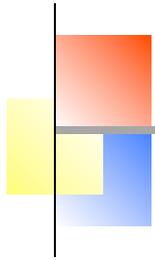
1s				1s
2s				2p
3s				3p
4s		3d		4p
5s		4d		5p
6s	*	5d		6p
7s	†	6d		

Diagrama “de Pauling”
(na verdade devido a
Erwin Madelung, nada a
ver com Linus Pauling)

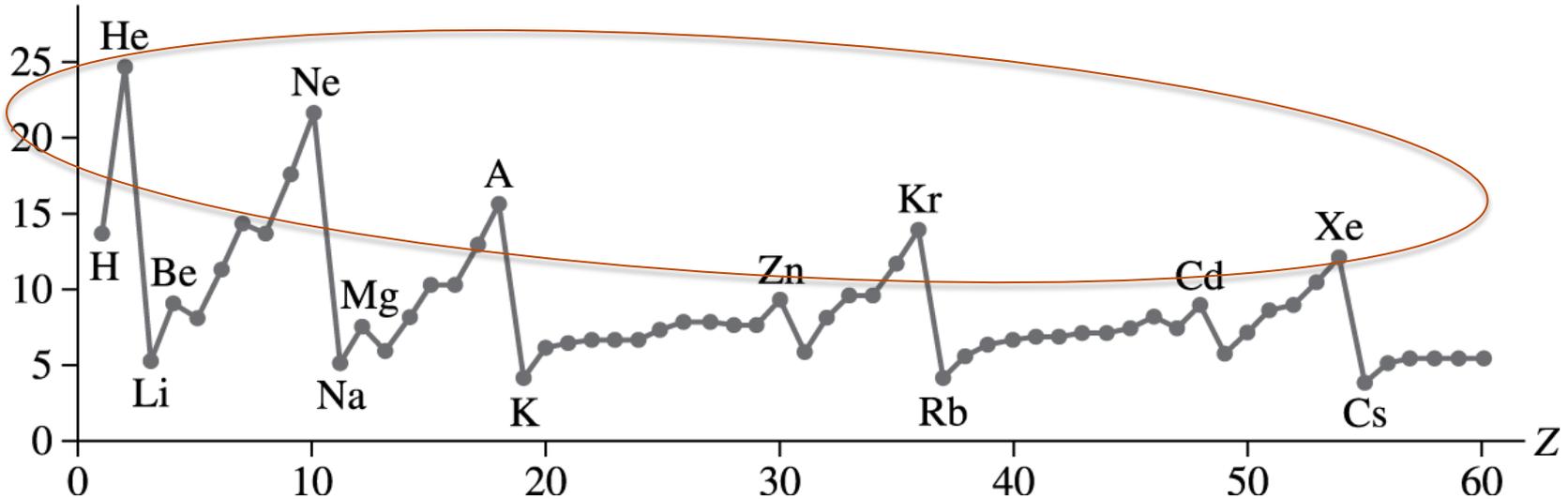


*	4f
†	5f

Energias de ionização

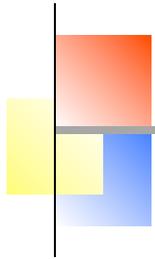


Energia de ionização (eV)

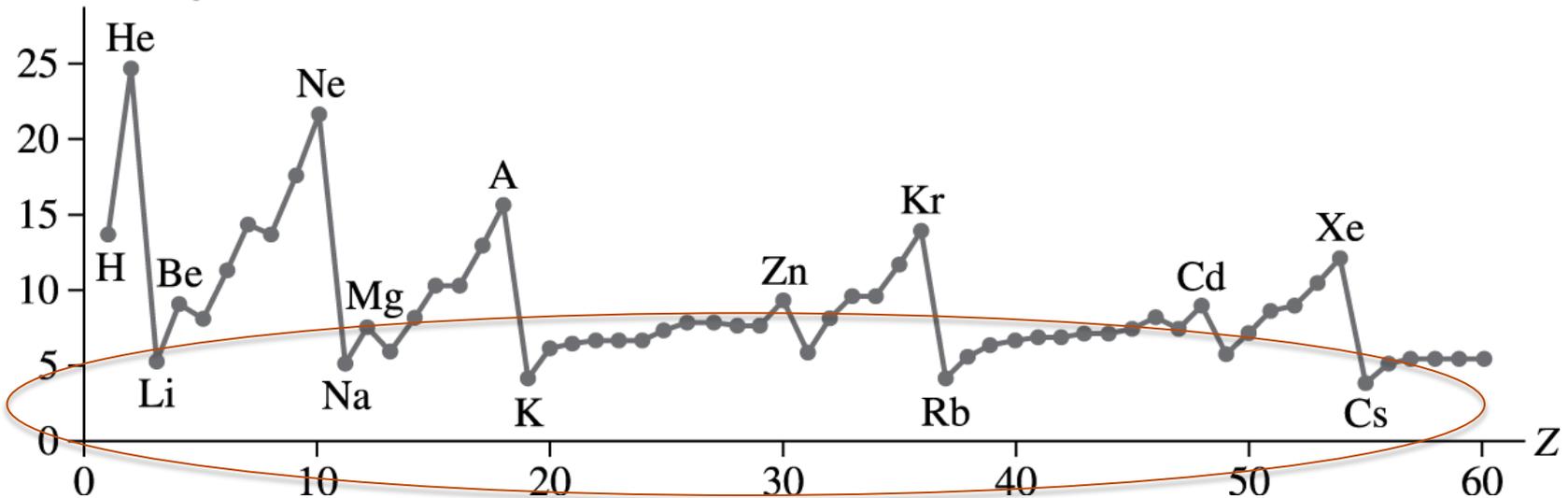


Gases nobres: último elétron completa uma subcamada completa (np^6)
➤ relativamente difícil de ionizar

Energias de ionização



Energia de ionização (eV)



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

Estados Excitados e espectros

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

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

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

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

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

Lantanídeos

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

Actinídeos

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

Diagrama de níveis excitados - Na

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

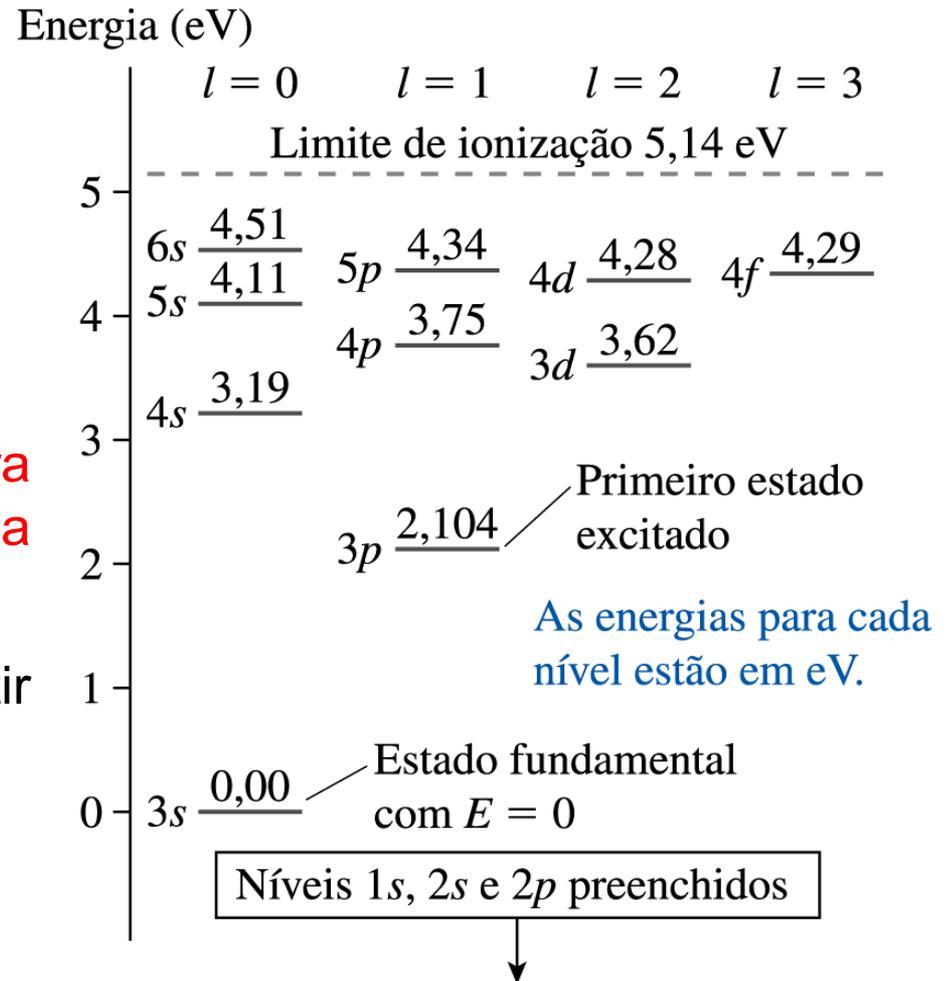
Primeiro estado excitado: $[\text{Ne}]3p$

Convenção:

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

(útil para estudar excitação a partir do estado fundamental)

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



Transições eletrônicas

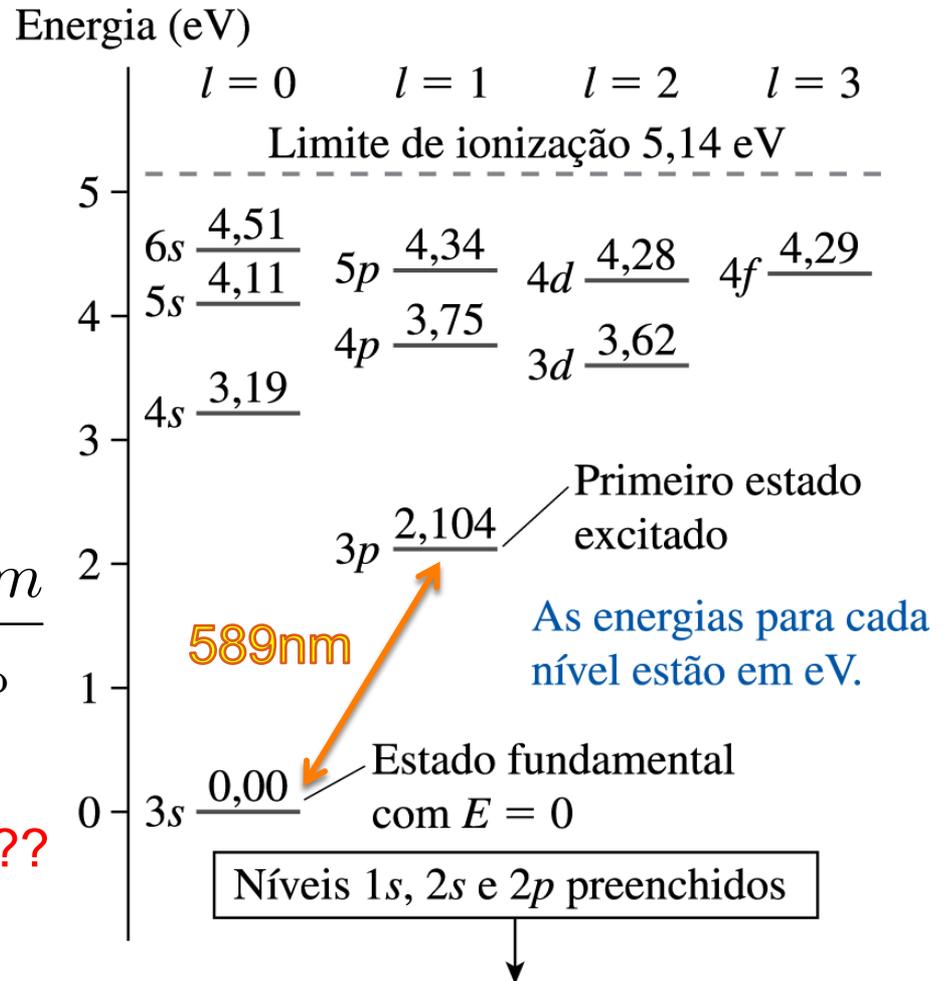
Como já vimos, um elétron pode sofrer transições envolvendo a absorção ou emissão de fótons

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

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

P: Qualquer transição é possível??

R: Não!!



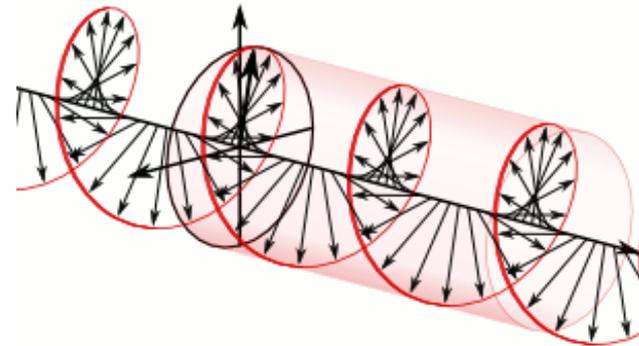
Regras de seleção – de onde vem

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 $\pm \hbar$

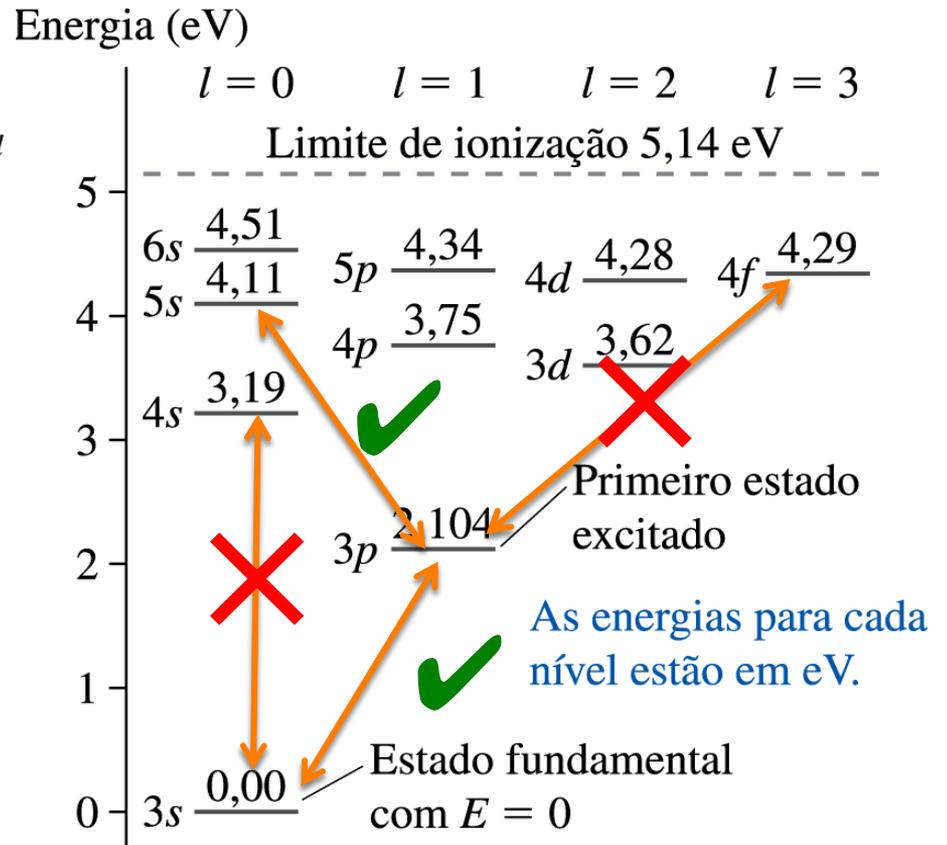
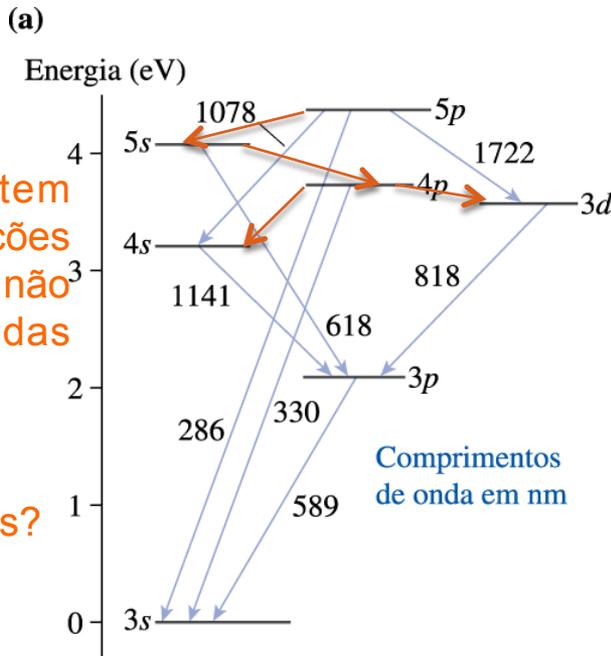
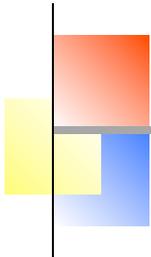
ex: em luz com *polarização circular* pl
esq. ou direita, todos os fótons tem o
mesmo sinal de momento angular



Regra para emissão ou absorção de fótons:

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

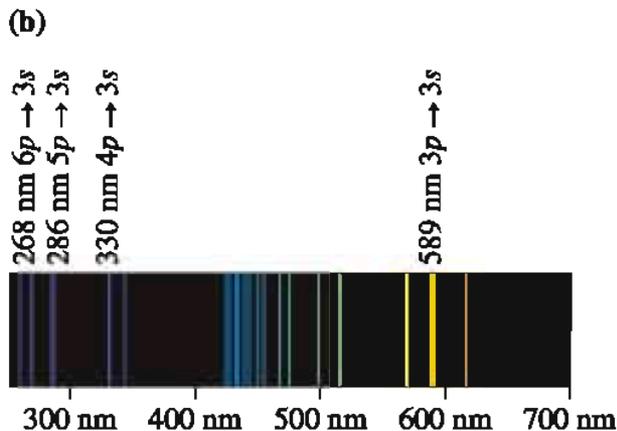
Regras de seleção



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

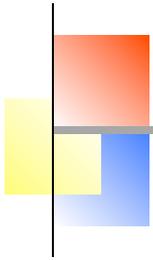
Quantas são elas?

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



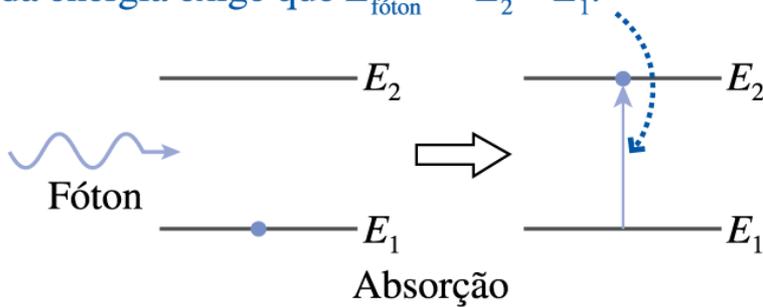
Regra de seleção para emissão ou absorção de fótons: $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

Regras de seleção



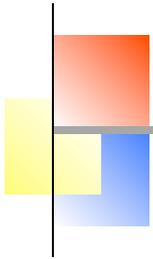
Excitação por fótons

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



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

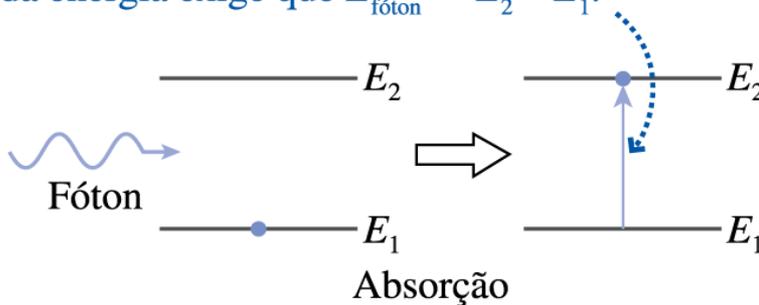
Regras de seleção



Excitação por fótons

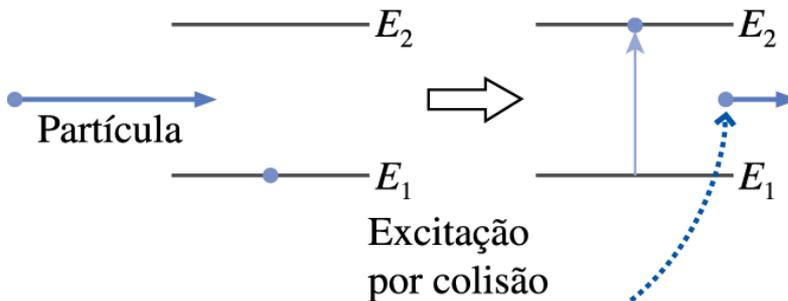
obs: idem para emissão de fótons

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



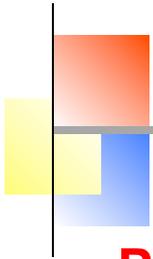
NÃO vale a regra
 $\Delta l = |l_2 - l_1| = 1$

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)

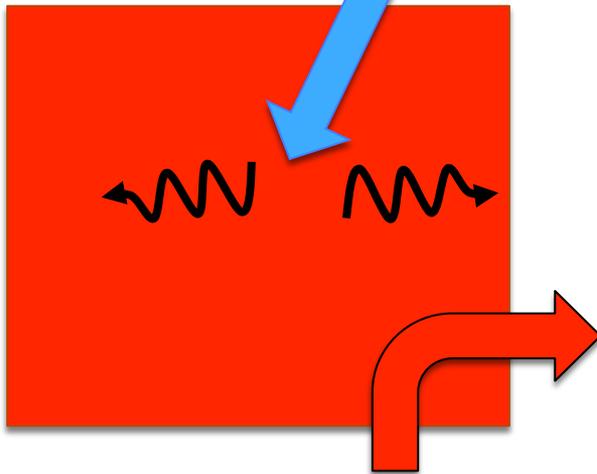
obs: idem para decaimentos não -radiativos

Pigmentos vs Rubi



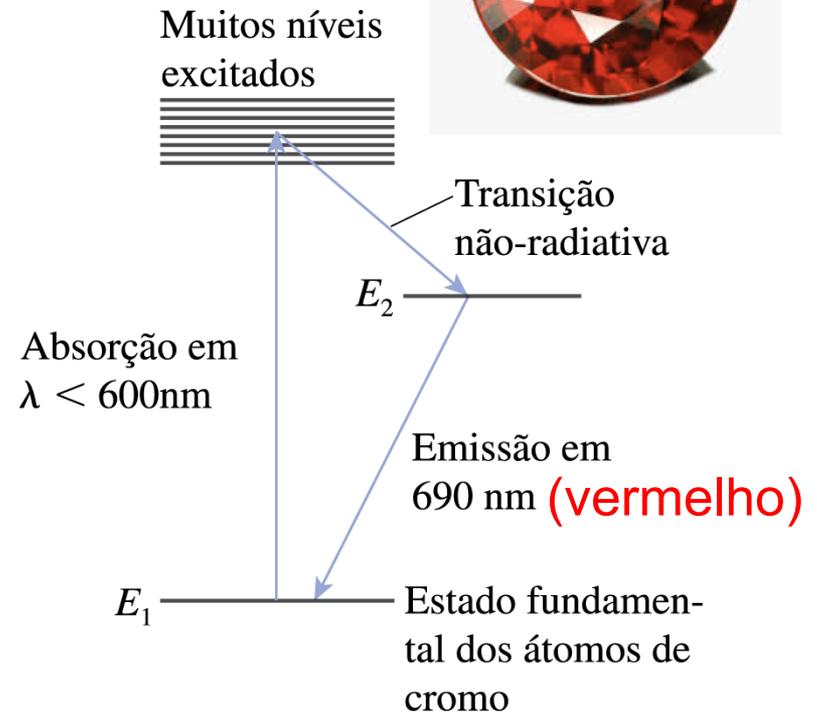
Pigmento vermelho

Luz incidente azul é absorvida. Excitação decai via transições não-radiativas (vibrações – o material esquenta!)



Luz incidente vermelha é refletida. Objeto parece vermelho / laranja sob luz branca ! E preto sob luz azul !

Rubi



Luz incidente com **qq λ suficientemente baixo** é parcialmente reemitida no vermelho **objeto pode parecer vermelho mesmo iluminado com outras cores.**

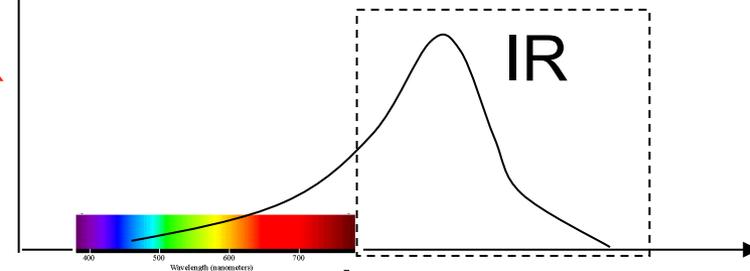
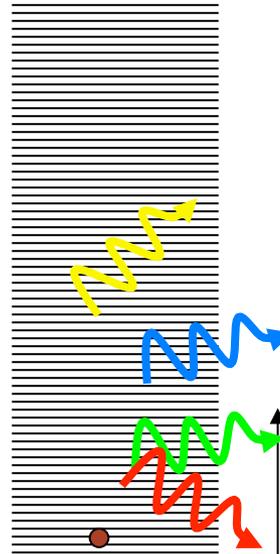
Fontes de Luz artificial

Lâmpada Incandescente (filamento)

O filamento (sólido metálico) possui um número enorme de níveis muito próximos (veremos adiante)

Elétrons aquecidos (excitados) vão decaindo entre esses níveis, produzindo um espectro essencialmente contínuo de cores (corpo negro).

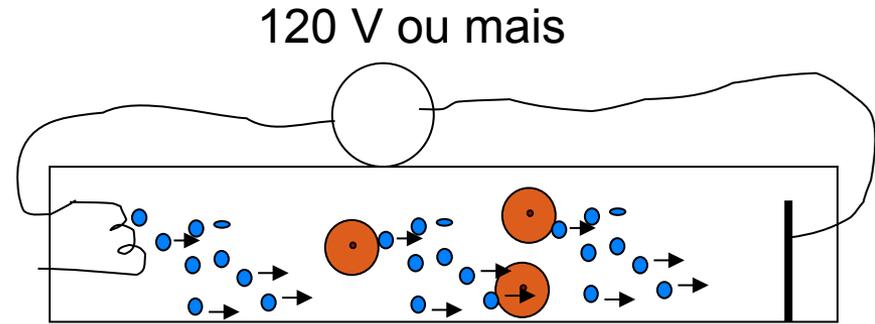
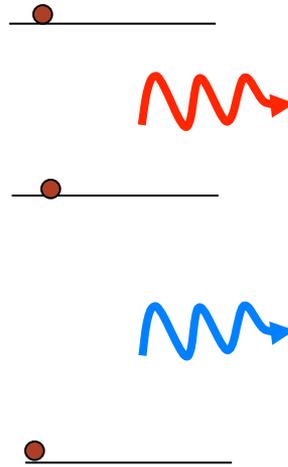
Na temperatura típica de funcionamento (2500K–3000K), a emissão se dá principalmente no infravermelho ($\lambda > 680\text{nm}$).



Só 2% da energia sai como luz visível (útil)

Fontes de Luz artificial

Lâmpada de Descarga. Ex: Luzes de rua (Na ou Hg)



- Tubo contendo um tipo específico de átomo, pelo qual se passa uma corrente elétrica
- Átomos isolados são excitados por colisão, depois decaem

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

até ~29% eficientes.

Problema: Somente alguns comprimentos de onda são produzidos (poucas cores)

Fontes de Luz artificial

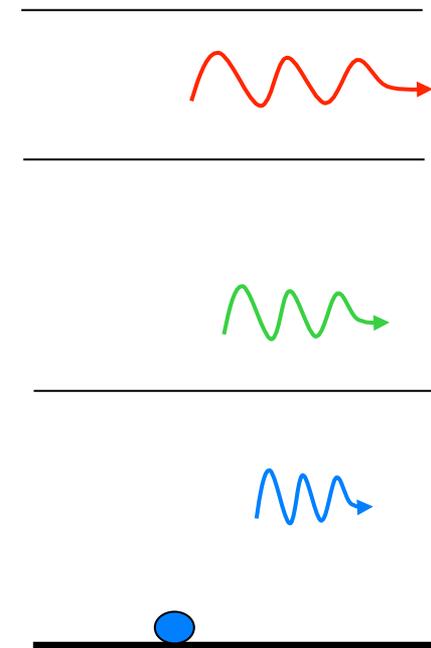
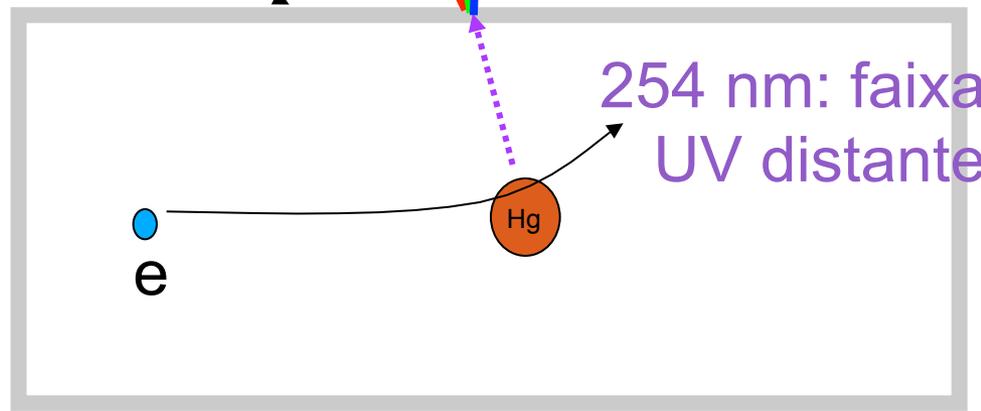
Lâmpada Fluorescente

Lâmpada de descarga aprimorada para obter luz que parece branca para o olho humano:

Luz UV é produzida por descarga em um vapor de Hg, depois reabsorvida por átomos de Fósforo recobrimdo o tubo, os quais por sua vez decaem em comprimentos visíveis de diversas cores.



película de
fósforo

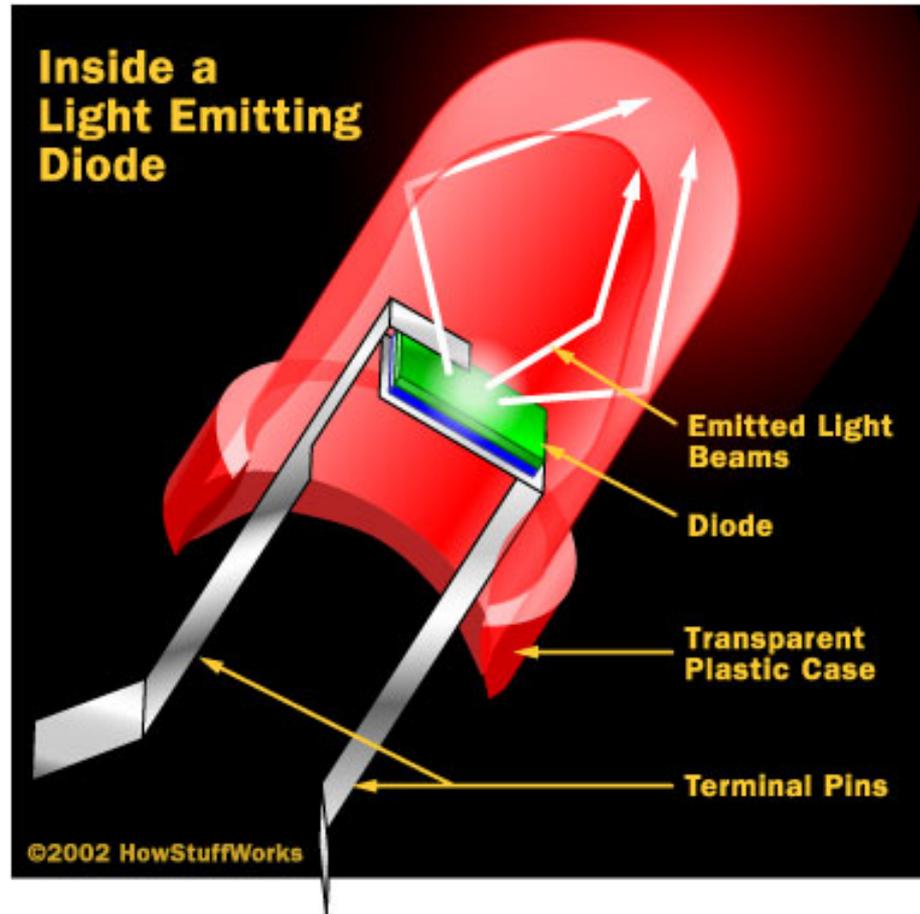


energia do eletron no fósforo



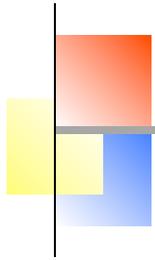
Fontes de Luz artificial

Lâmpada LED (diodo emissor de luz)



.... essa ainda falta um pouco para podermos entender veremos mais adiante

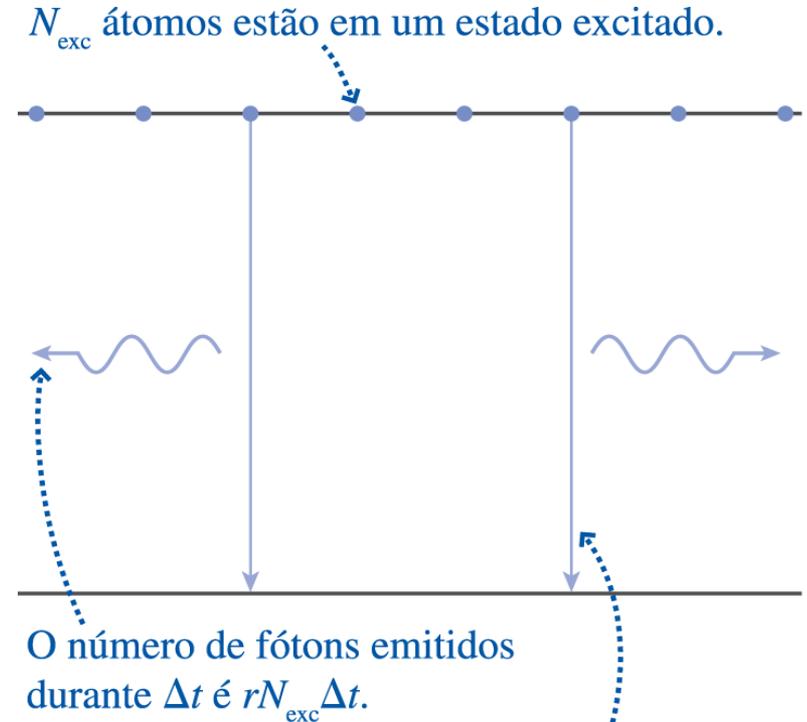
Emissão Espontânea: vida média



- 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.

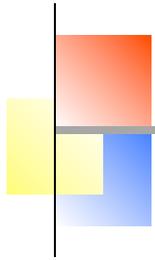
Eq. de Relaxação:
$$N_{exc} = N_0 e^{-t/\tau}$$

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



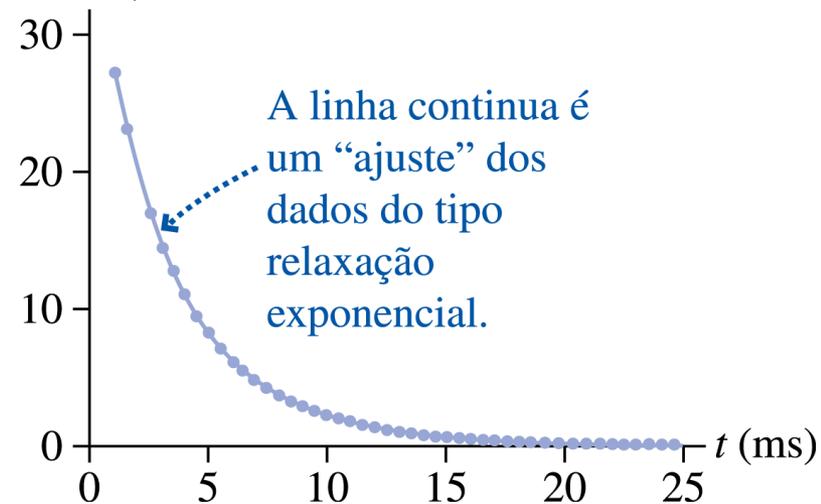
- Um átomo excitado emitirá um fóton espontaneamente, em um instante **aleatório**
- Se o átomo ainda não tiver emitido até o instante t , a **probabilidade** de emitir no intervalo dt seguinte é $P = r dt$, sendo r uma **taxa de relaxação** que varia de transição p/ transição.

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

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

tipicamente: de ns até ms.

Número de fótons
(milhares)



Emissão estimulada e lasers

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

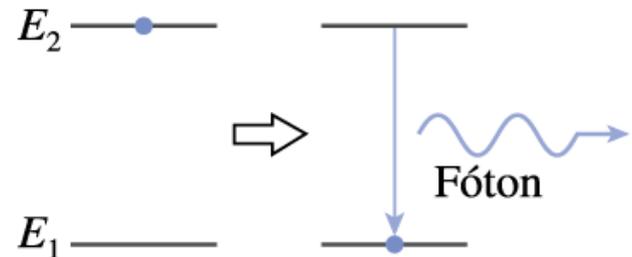
Em 1916, Einstein percebeu que há **outro** mecanismo para um átomo excitado emitir energia, diferente da emissão espontânea

Um fóton com a mesma frequência da transição pode 'sacudir' o átomo, e fazê-lo emitir, de forma análoga a dois osciladores acoplados em ressonância

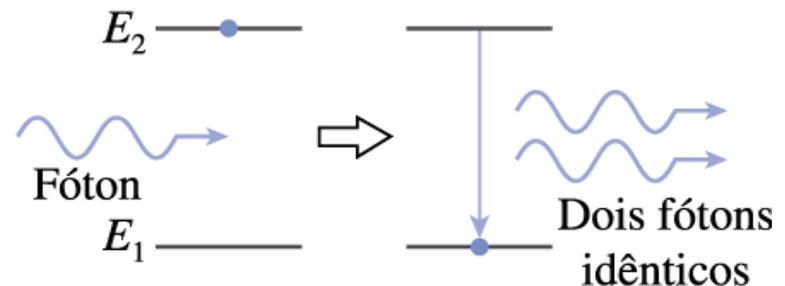
O fóton emitido é *idêntico* (em frequência, fase e direção) ao incidente

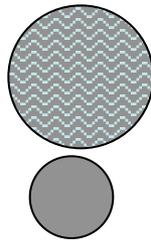
Emissão:
$$f = \frac{\Delta E_{\text{átomo}}}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

(b) Emissão espontânea



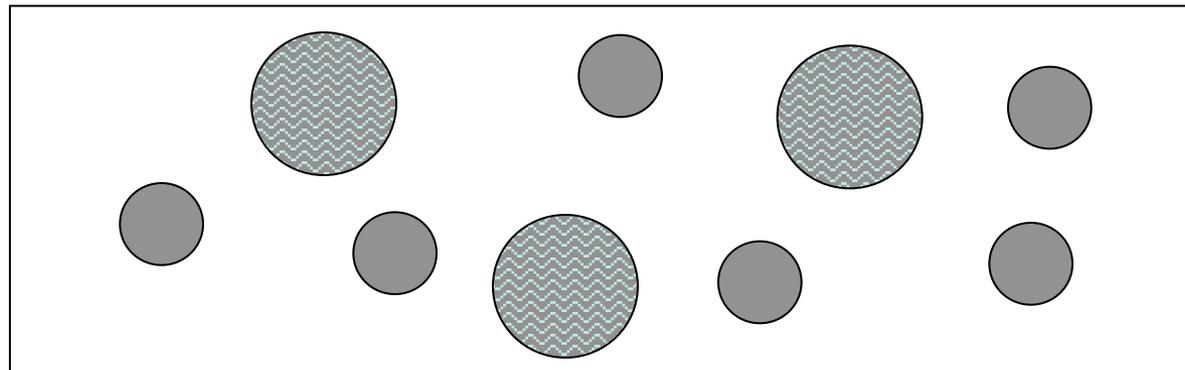
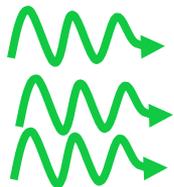
(c) Emissão estimulada





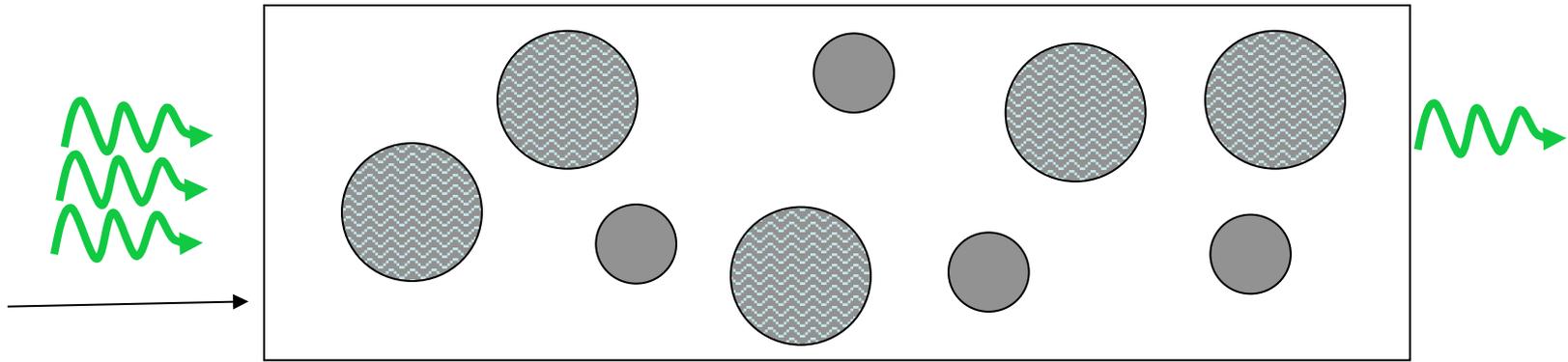
Fato crucial: A chance de emissão estimulada de um átomo excitado é **EXATAMENTE** igual à chance de absorção estimulada de um átomo no estado fundamental.

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



Na condição acima, o que vc espera?

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



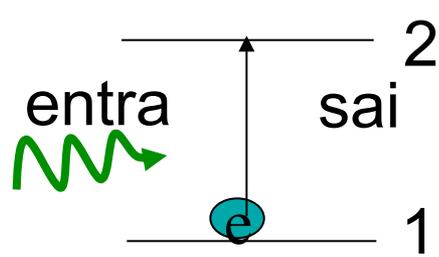
b. menos saem

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

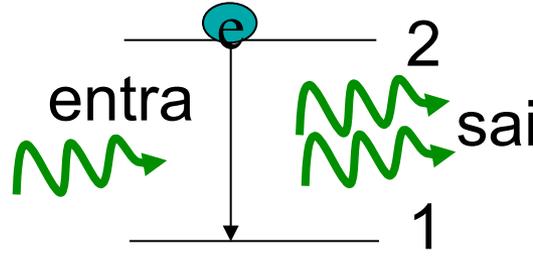
LASER - Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Precisamos "clonar" muitos fótons!

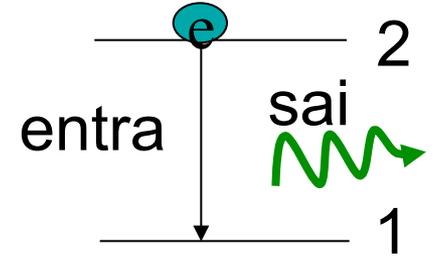
Tres processos, todos importantes:



absorção



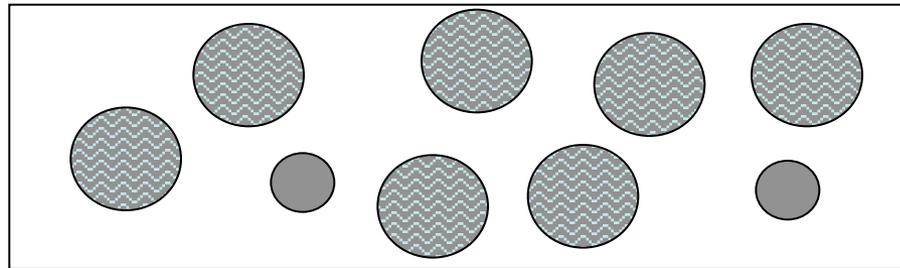
emissão
estimulada



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!)*



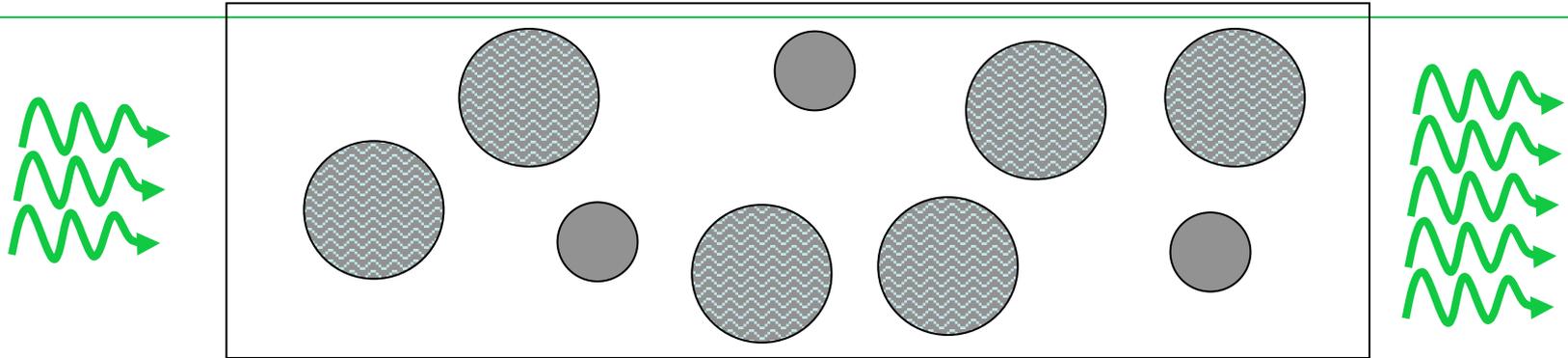
2) Um método para reciclar os fótons para produzir mais clones
("feedback") *(espelhos)*

Requerimentos básicos para um laser:

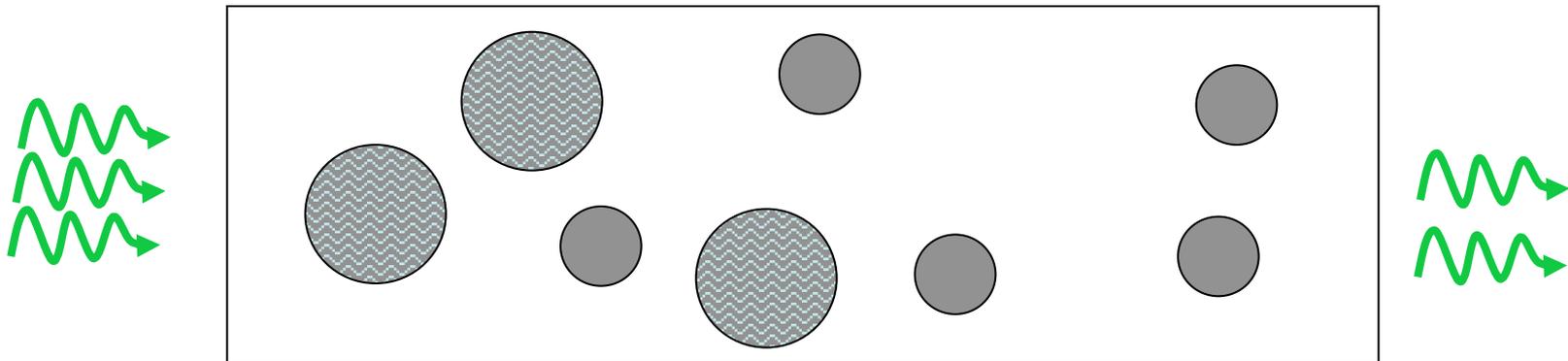
1) Mais átomos em um nível superior que em um inferior

("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)

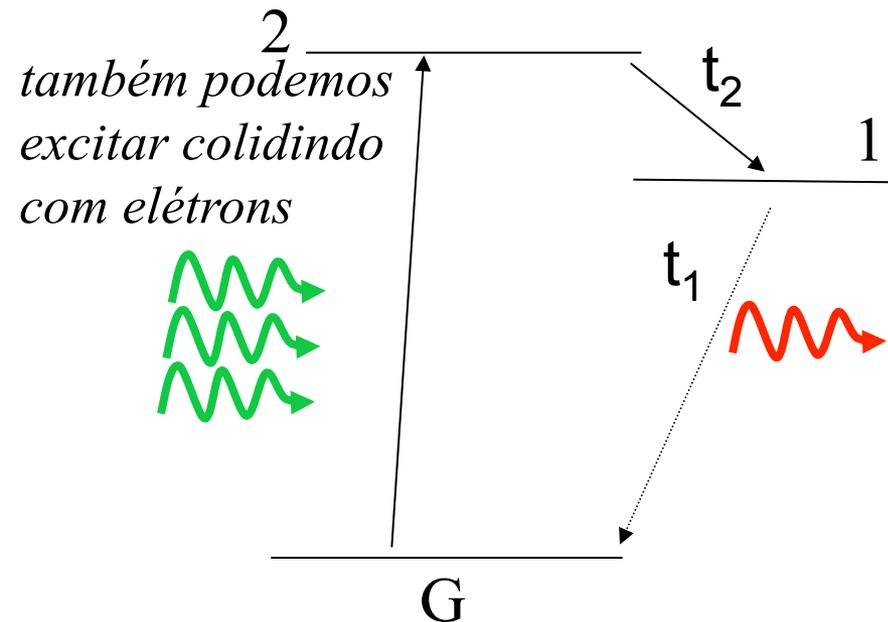


$N_{\text{sup}} < N_{\text{inf}}$, menos saem do que entram.

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

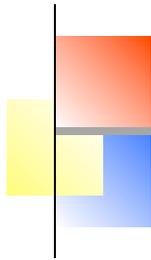
R. c. **checar no aplicativo**

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 slider, a color spectrum, and laser power meters for internal and output power. The output power meter shows a green 'Lasing' indicator and a red 'Danger!' indicator. On the right, the 'Configure your atom's electronic energy levels' panel shows two energy levels: a ground state (G) and an excited state (1). A red arrow indicates a transition from the ground state to the excited state, and a red circle with '1' indicates the lifetime of the excited state. The 'Energy Levels' section has radio buttons for 'Two' and 'Three' levels, with 'Two' selected. The 'Options' section has a checkbox for 'Enable mirrors', which is currently unchecked. A 'Reset All' button is located below the options. At the bottom, there are buttons for 'View Picture of Actual Laser', 'Play', 'Pause', 'Step', and 'Help!'. The PhET logo is visible in the top right corner of the simulation area.

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

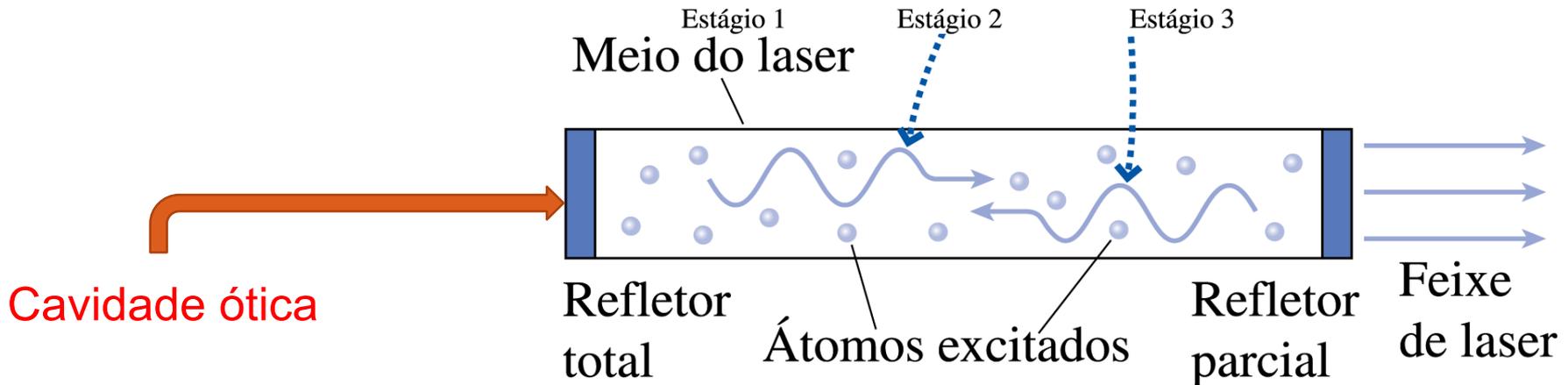
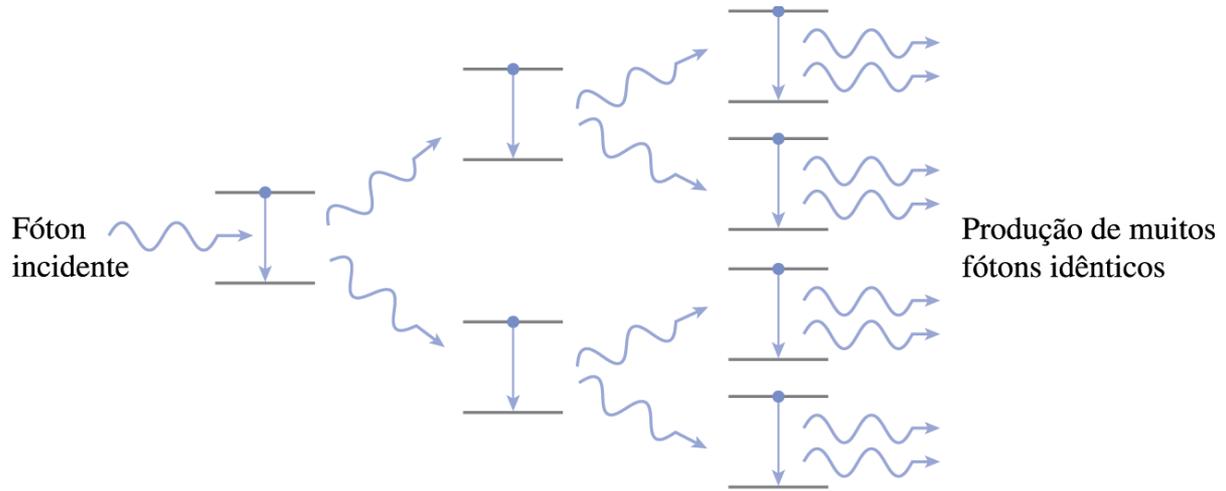
Emissão estimulada e lasers



Laser: *Light amplification by stimulated emission of radiation*

Excitação:

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

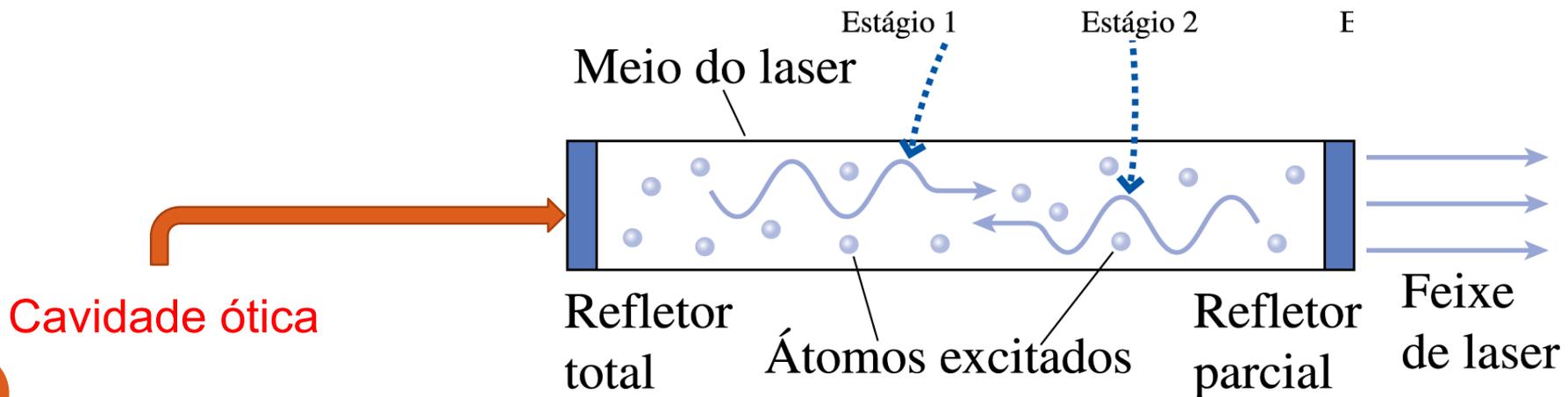
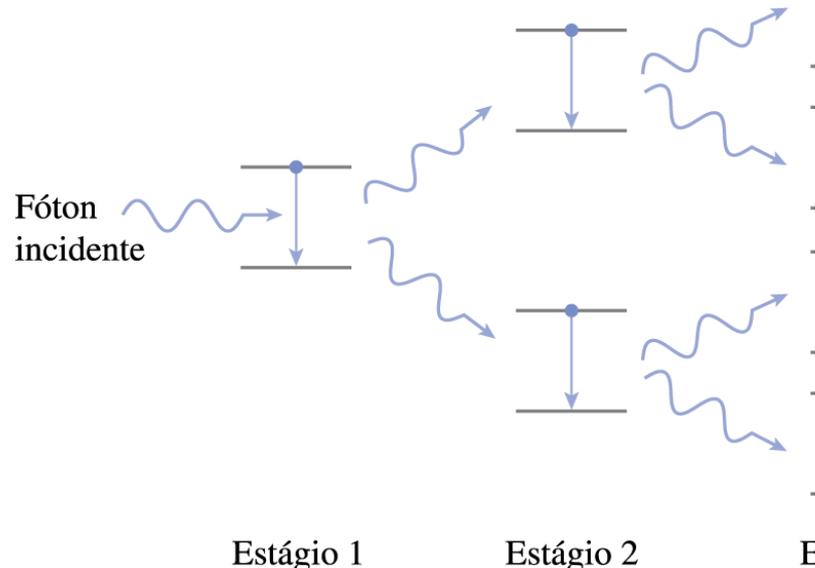


Emissão estimulada e lasers

Laser: *Light amplification by stimulated emission of radiation*

Excitação:

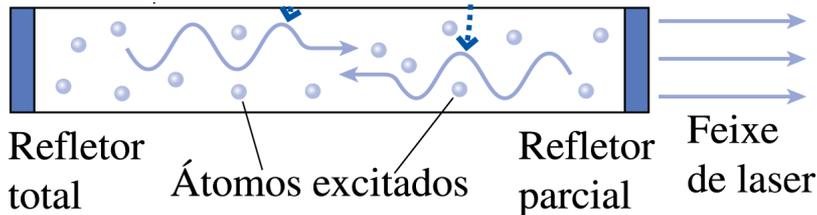
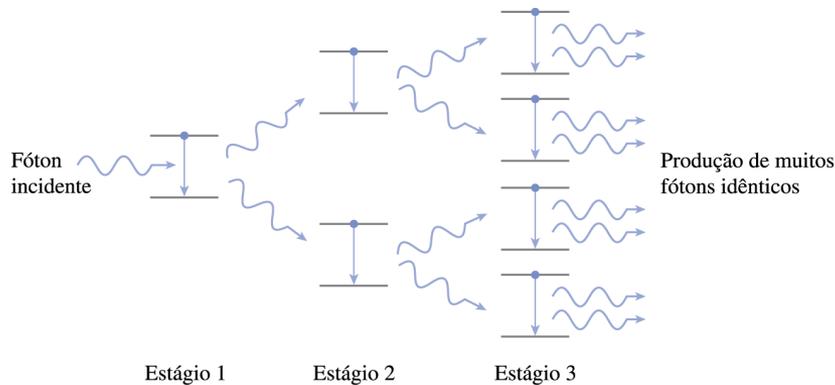
Inversão de população: número de átomos no estado excitado tem que ser maior que o do estado fundamental



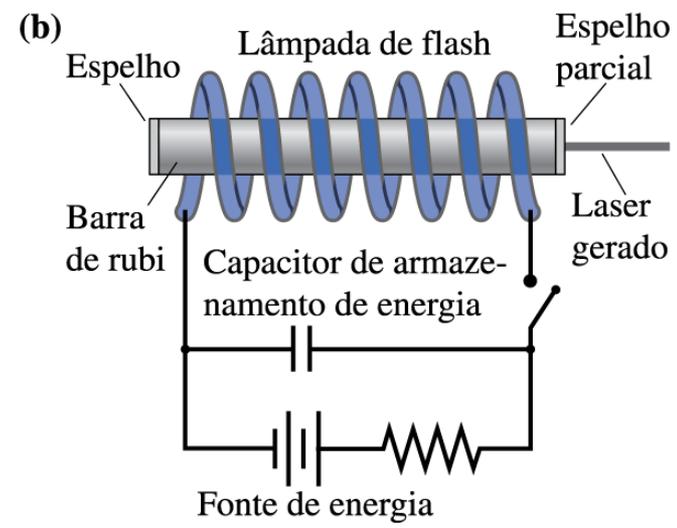
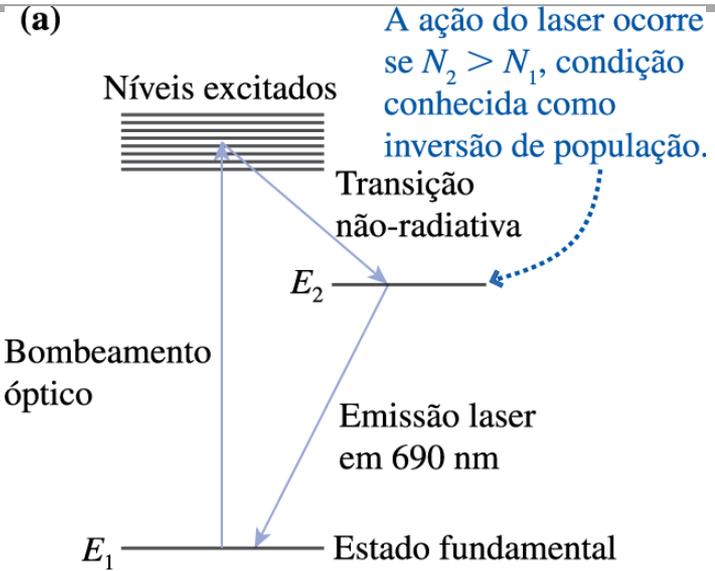
Emissão estimulada e lasers

Laser de Rubi

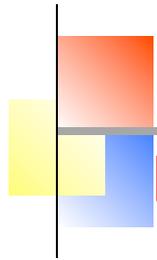
Laser de Rubi – Primeiro laser desenvolvido



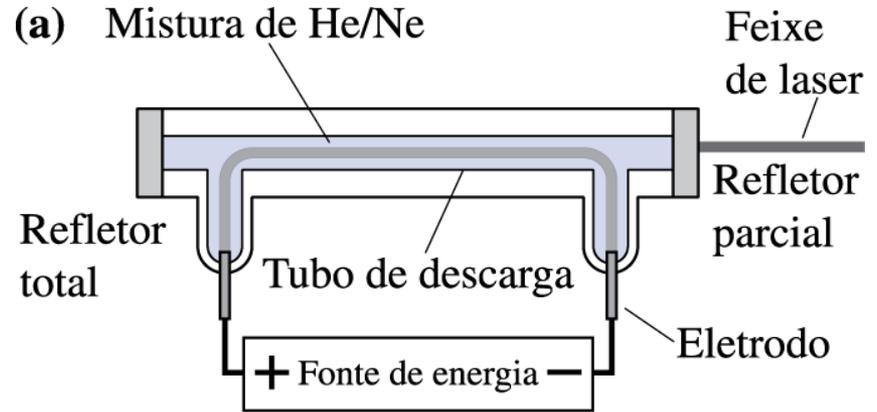
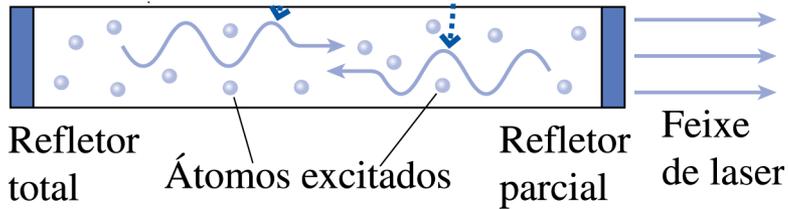
10 ns – libera 1 J de energia. Isso corresponde a 100 MW de potência. (pequena cidade)



Emissão estimulada e lasers



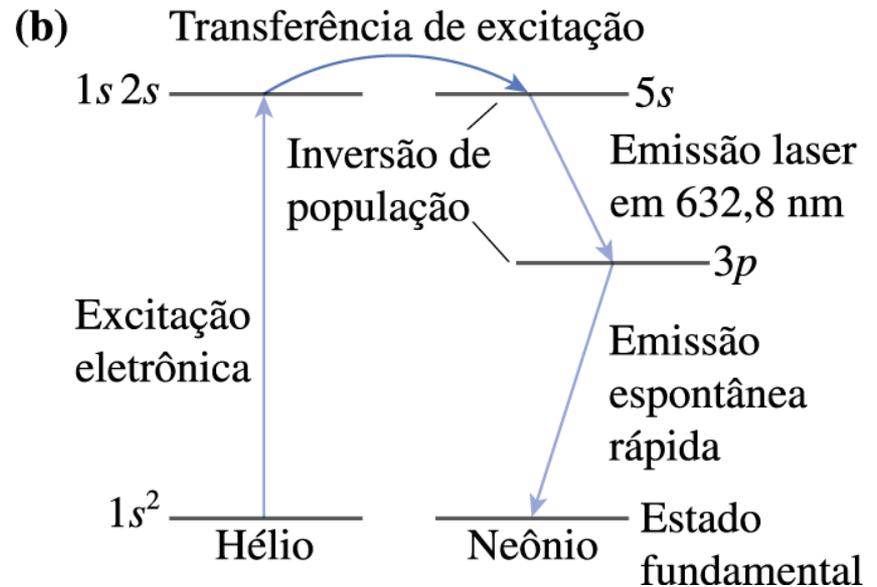
Laser de He/Ne



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 μm (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).

