



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Disciplina: Física IV – Física Moderna

Instrutor: Prof. Carlos Eduardo Souza - Cadu

Sala: A2-15 (IF, andar 1P)

Email: carlooseduardosouza@id.uff.br

Site do curso: http://cursos.if.uff.br/fisicalV_XXI_0216/



Disciplina: Física IV – Física Moderna

Capítulo 42

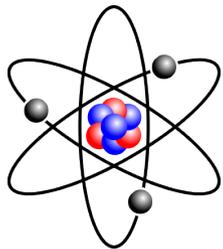
Física Atômica



Disciplina: Física IV – Física Moderna

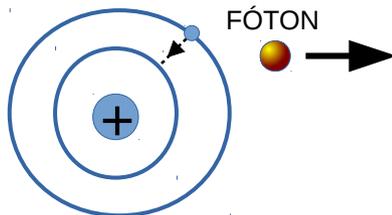
Em retrospectiva do que já estudamos aqui nesta disciplina, já estudamos dois modelos para a descrição dos átomos:

Modelo de Rutherford – Planetário



→ Não era estável e nem descrevia o espectro discreto observado nos experimentos...

Modelo de Bohr – Níveis de Energia Estacionários



→ Só explica o átomo de Hidrogênio



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.



Eq. de Schrödinger em 3D

Em 3 dimensões...

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



Eq. de Schrödinger em 3D

Em 3 dimensões...

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

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



Eq. de Schrödinger em 3D

Em 3 dimensões...

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

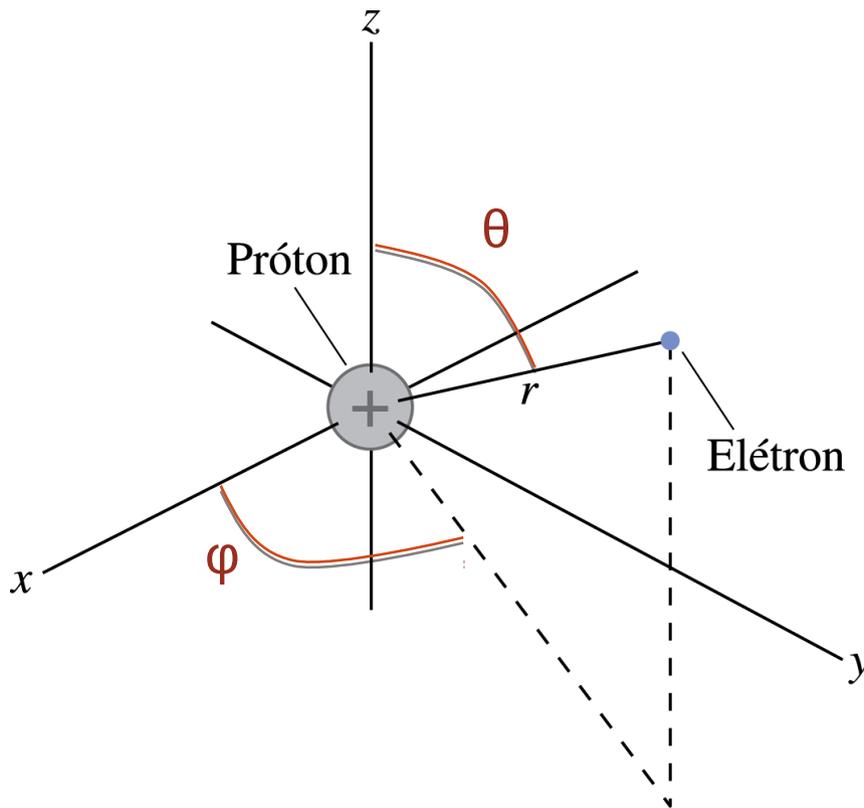
- $|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(x,y,z)|^2$ representa a densidade volumétrica de probabilidade da partícula ter posição.
- Para cada valor de E há em princípio 2 soluções independentes $\psi_1(\vec{r})$ e $\psi_2(\vec{r})$; Solução geral da forma
- Para ser uma solução **física**, $\psi(\vec{r})$ deve satisfazer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



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*)



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



O átomo de Hidrogênio

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



O átomo de Hidrogênio

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



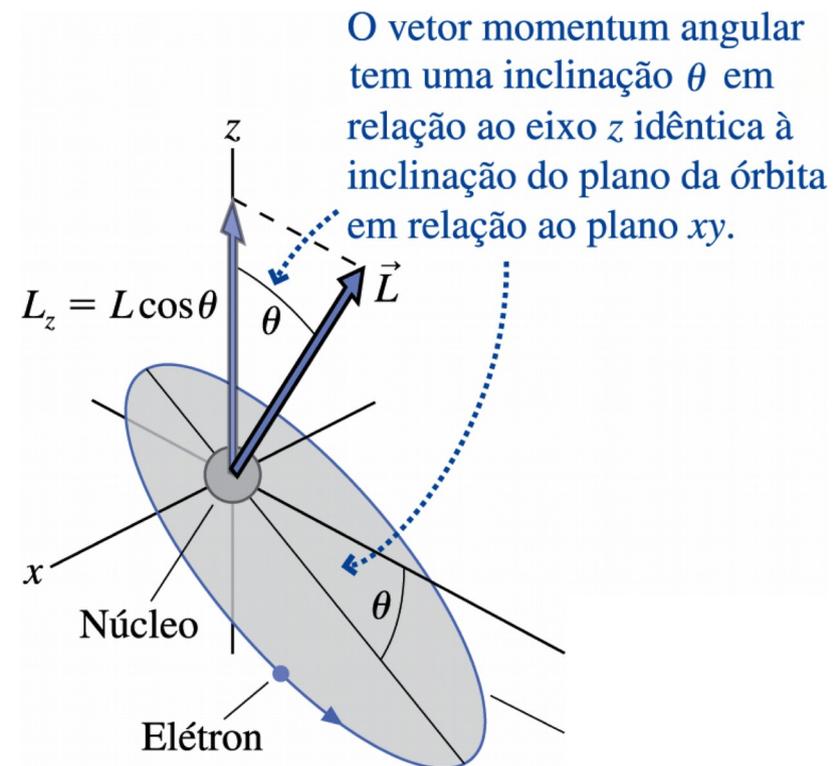
O átomo de Hidrogênio

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!!





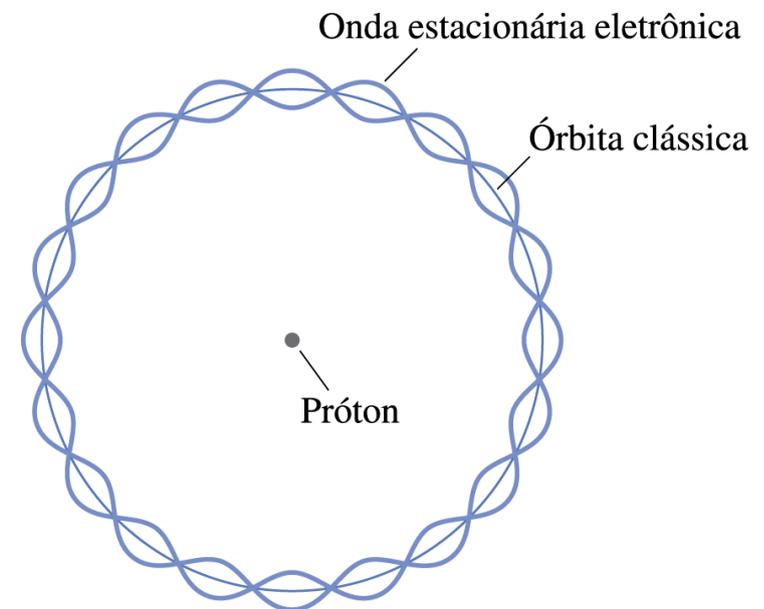
O átomo de Hidrogênio

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.

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

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



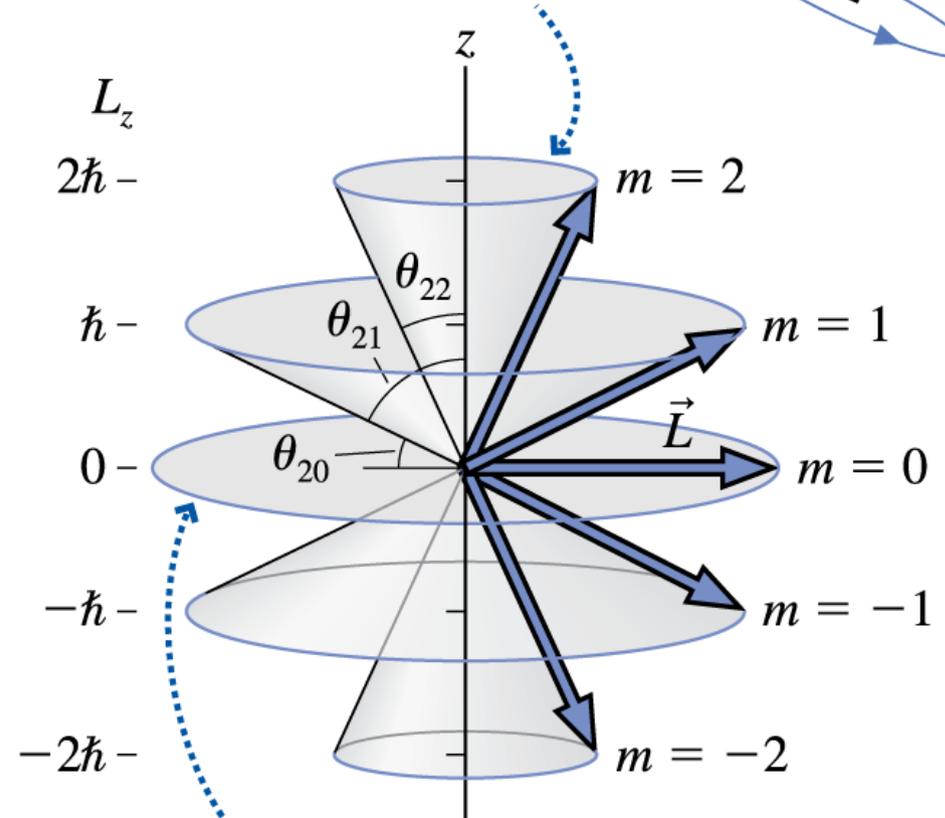
Isso continua valendo na MQ completa, em qualquer situação (não só para o átomo de H). Ainda, tem de ser verdade para cada uma das três componentes L_x, L_y, L_z



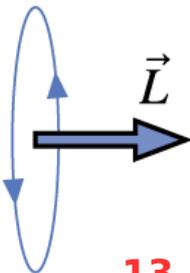
O átomo de Hidrogênio

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}

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.





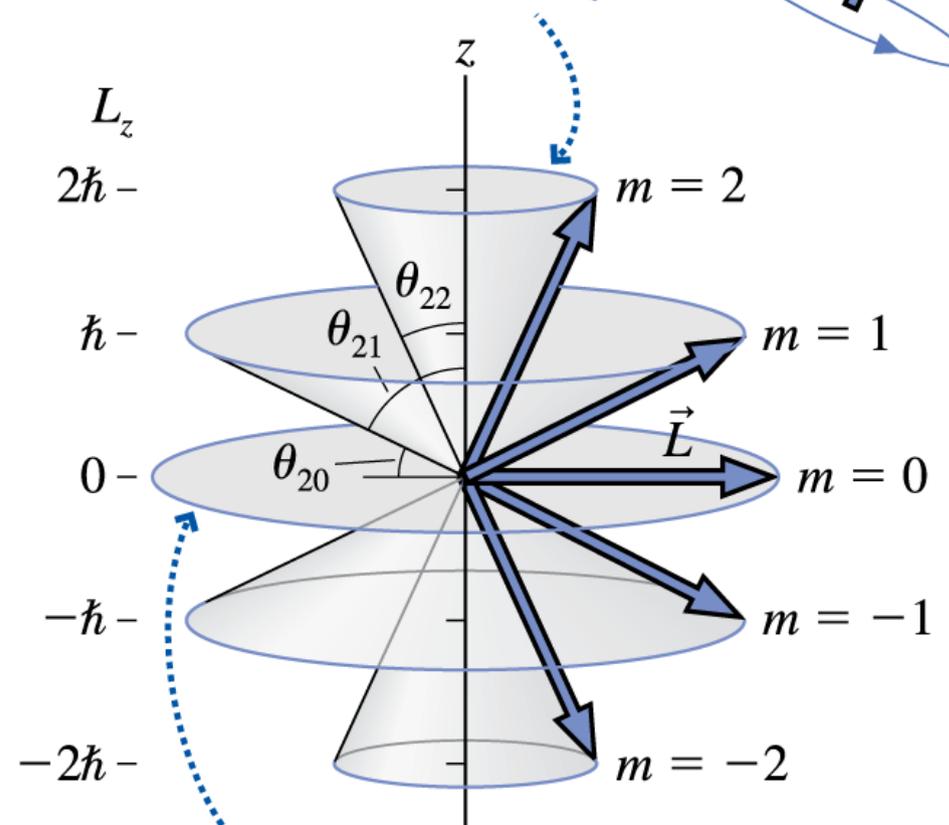
O átomo de Hidrogênio

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}

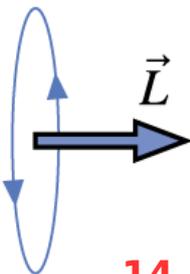
Análogo a ser impossível haver valores simultâneos de x e p bem-definidos para uma partícula. Por exemplo: $\Delta L_x \Delta L_y \geq \hbar L_z$

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

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

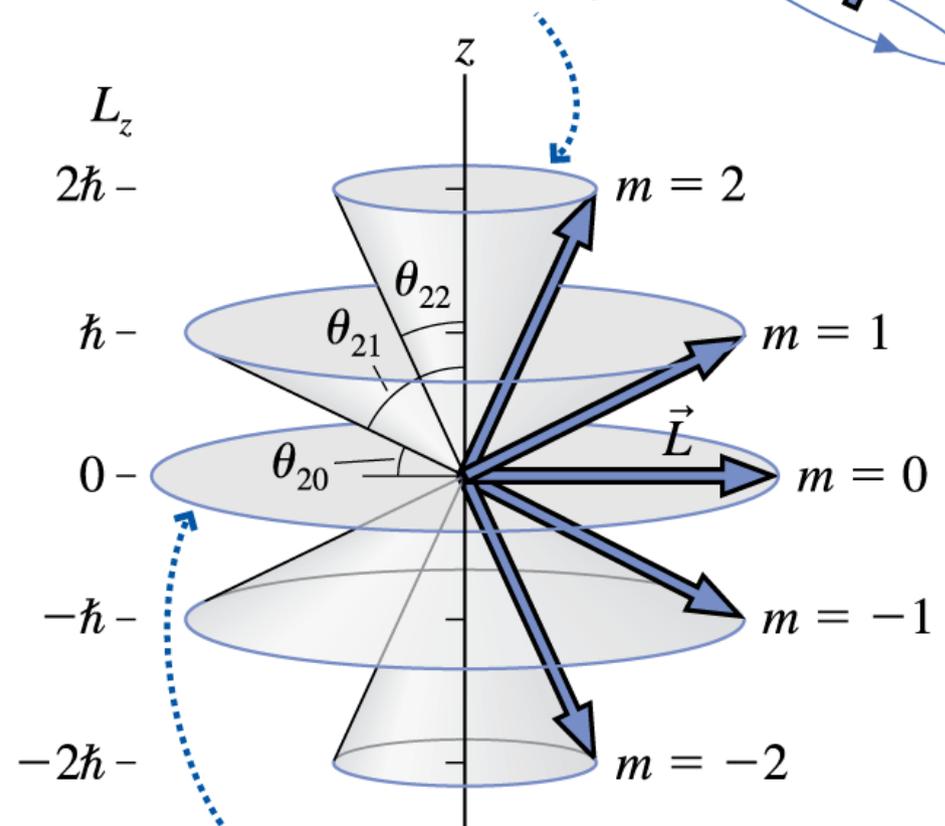
Pode-se mostrar ainda que L só pode assumir valores da forma

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

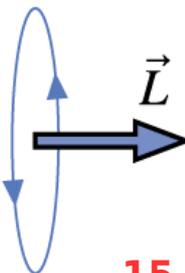
onde $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

➔ $-l \leq m \leq l$

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 quanto rápido o elétron pode estar girando ao redor do núcleo



Derivação semiclassica de $l \leq n - 1$

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

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

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

onde $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e}$ (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 : $\frac{l(l+1)}{n^2} < 1 \Rightarrow l \leq n - 1$!!



O átomo de Hidrogênio

Problema:

Sabendo que, de acordo com a MQ, o átomo de Hidrogênio admite:

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

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

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

Quantos estados estacionários **diferentes** existem com a mesma energia E_3 ?

- A) 1 B) 3
C) 5 D) 9



O átomo de Hidrogênio

Problema:

Sabendo que, de acordo com a MQ, o átomo de Hidrogênio admite:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} = -\frac{13,6eV}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \\ L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{e} \quad L_z = m\hbar \end{array} \right.$$

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

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

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



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	$E = 0 \text{ eV}$	----- Limite de ionização -----		
4	$-0,85 \text{ eV}$	<u>4s</u>	<u>4p</u>	<u>4d</u> <u>4f</u>
3	$-1,51 \text{ eV}$	<u>3s</u>	<u>3p</u>	<u>3d</u>
2	$-3,40 \text{ eV}$	<u>2s</u>	<u>2p</u>	
1	$-13,60 \text{ eV}$	<u>1s</u>		

Estado fundamental



Eq. de Schrödinger – coord 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



Eq. de Schrödinger – coord esféricas

Funções de onda radiais para:

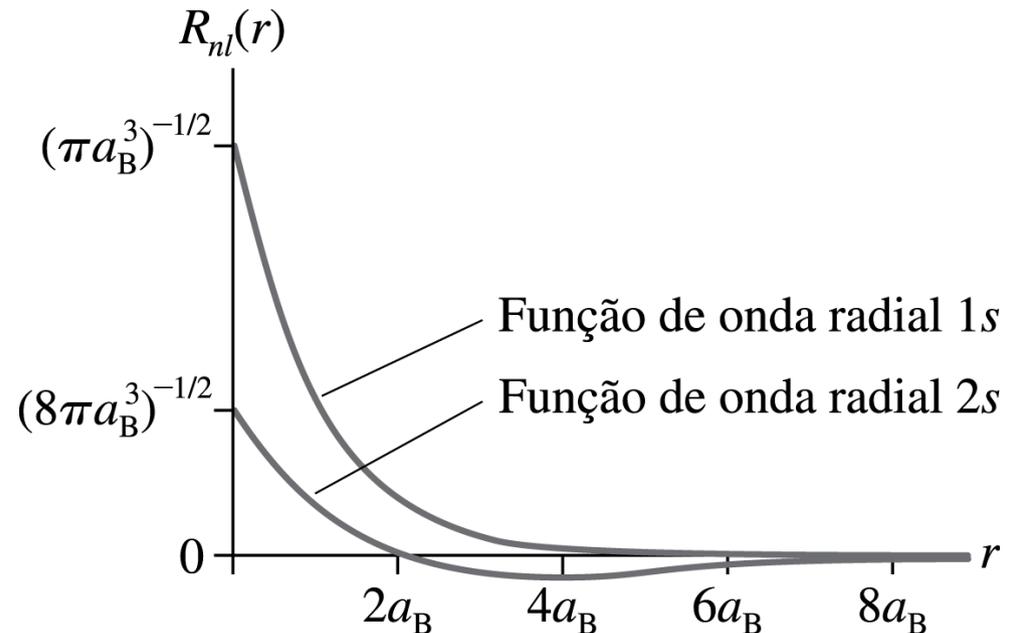
$$n = 1, l = 0 (1s) ,$$

$$n = 2, l = 0 (2s) \text{ e } n = 2, l = 1 (2p).$$

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

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

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





Normalização em coords esféricas

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

função de
onda radial

função de
onda angular

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

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)



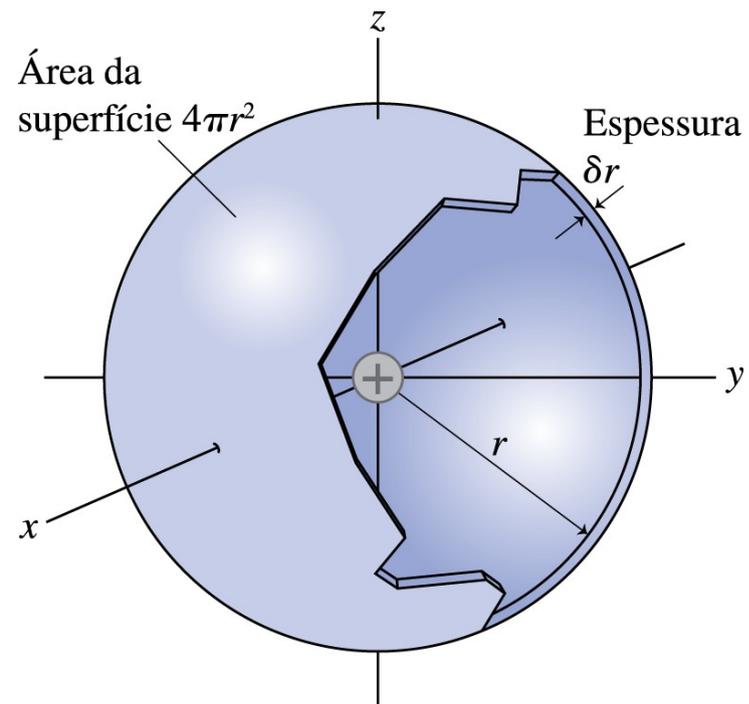
Densidade de probabilidade radial

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

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 .



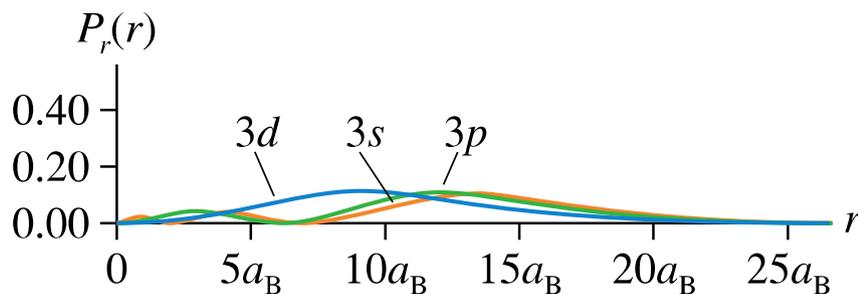
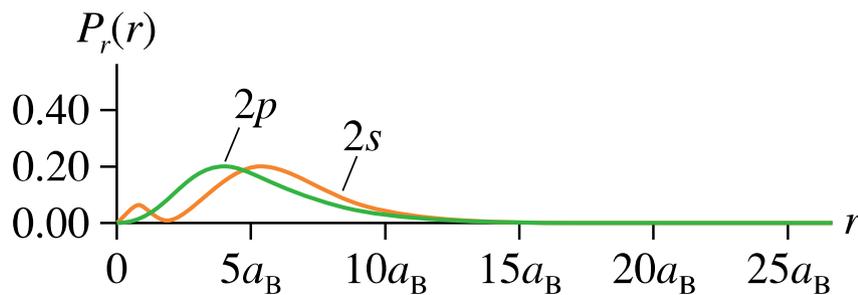
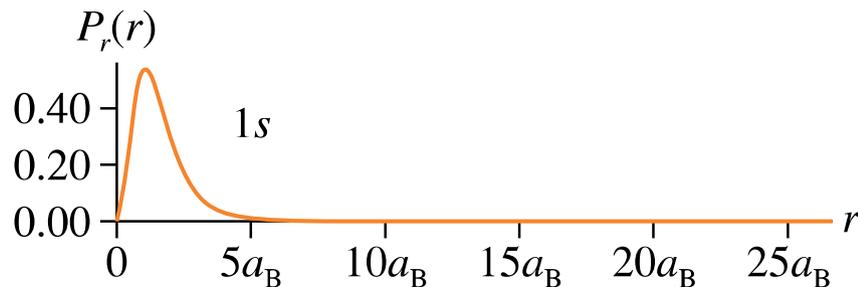
A probabilidade de encontrar o elétron em um ponto entre $r = r_{\min}$ e $r = r_{\max}$ é:

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



Densidades de Probab. Radiais

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

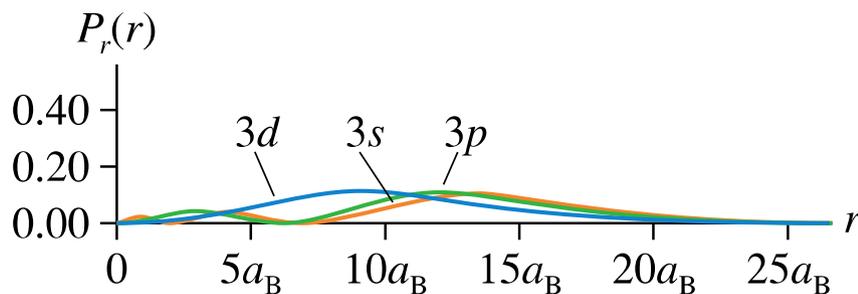
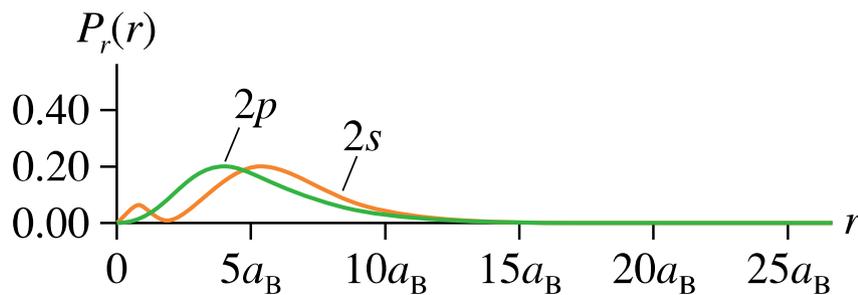
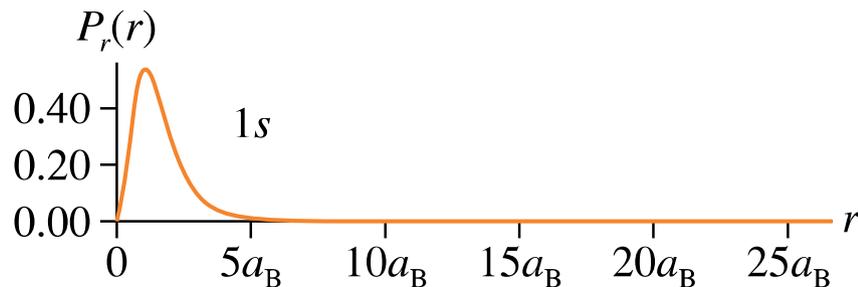


- 1) Estados $1s, 2p, 3d, \dots$ ($n, l=n-1$) [i.e., l máximo] têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).
- 2) Para um dado n , quanto menor é l , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$ (pois menor $l \rightarrow$ menor energia rotacional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



Densidades de Probab. Radiais

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

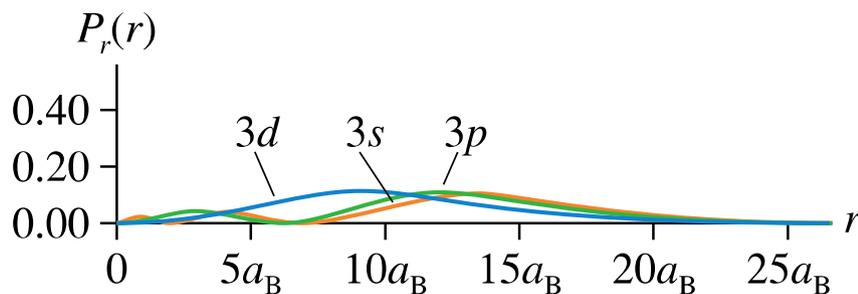
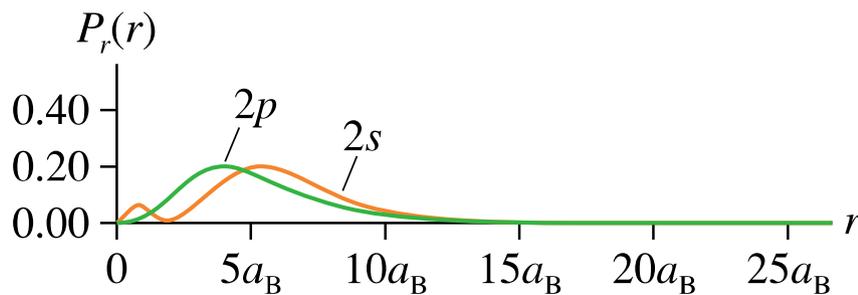
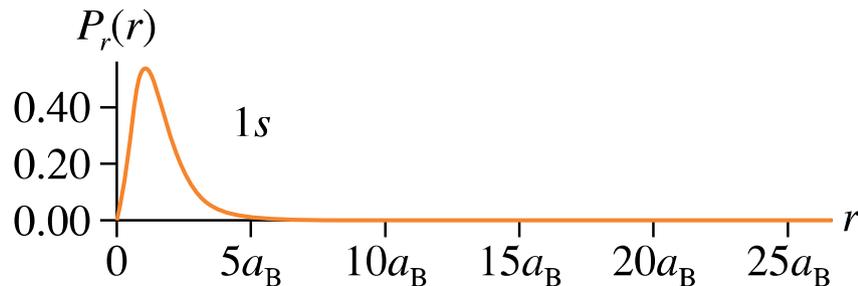


- 1) Estados $1s, 2p, 3d, \dots$ ($n, l=n-1$) [i.e., l máximo] têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).
- 2) Para um dado n , quanto menor é l , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$ (pois menor $l \rightarrow$ menor energia rotacional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



Densidades de Probab. Radiais

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

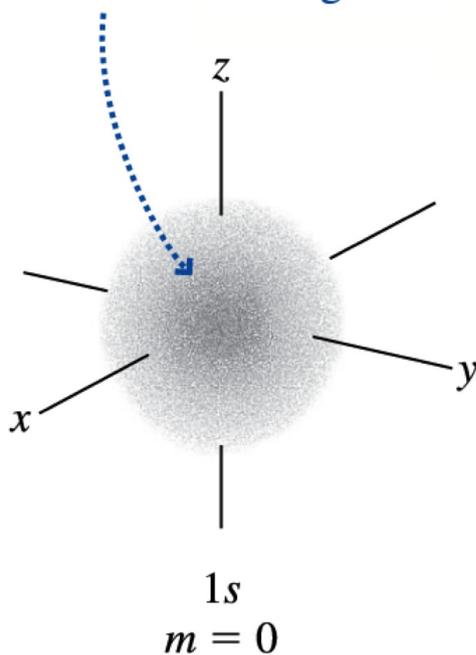


- 1) Estados $1s, 2p, 3d, \dots$ ($n, l=n-1$) [i.e., l máximo] têm o maior $P_{\text{rad}}(r)$ em $r_{\text{pico}} = n^2 a_B$ (raios orbitais do modelo de Bohr).
- 2) Para um dado n , quanto menor é l , mais distante fica o maior pico de $P_{\text{rad}}(r)$ (pois menor $l \rightarrow$ menor energia rotacional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

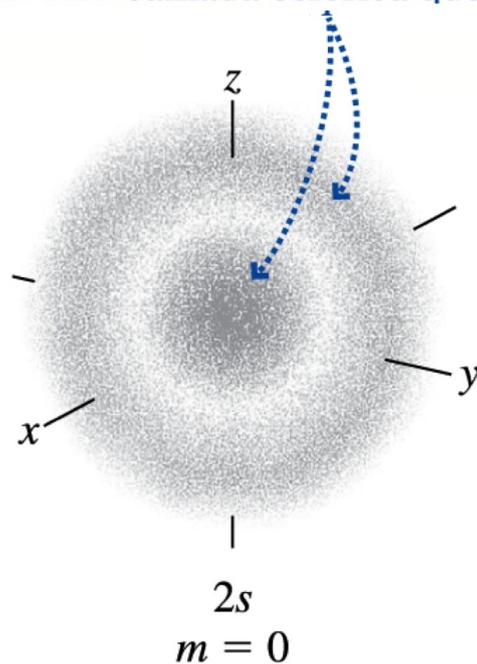


As funções de onda do átomo de Hidrogênio

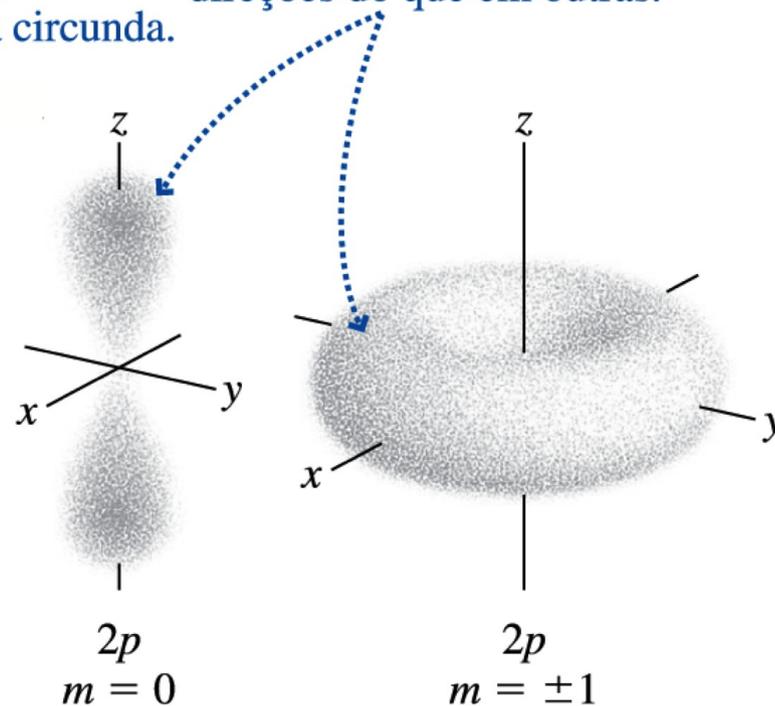
Um elétron no estado $1s$ tem maior densidade de probabilidade de ser encontrado na origem.



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.





O elétron tem momento angular...

Spin do Elétron!!

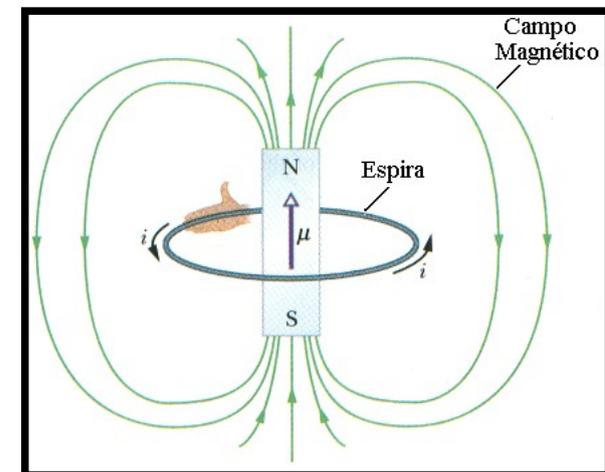


Spin do elétron

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*

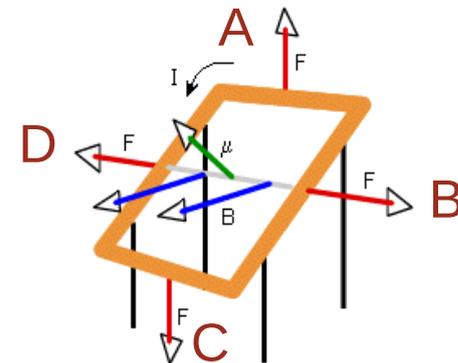
$$\vec{\mu} = IA\vec{A}$$

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



2 implicações:

- 1) A espira *gera* um campo **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}





Spin do elétron

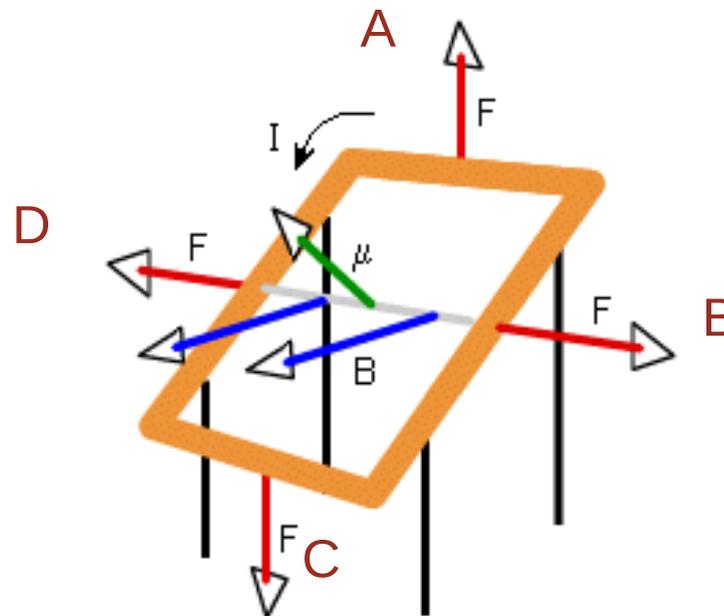
Relembre (Física II): uma *espira de fio de área A* pela qual passa *corrente I* se comporta como um *dipolo magnético (ímã)*, com *momento magnético*

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

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

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ext}$$

Problema: Qual a direção do torque?



A) A
C) C

B) B
D) D



Spin do elétron

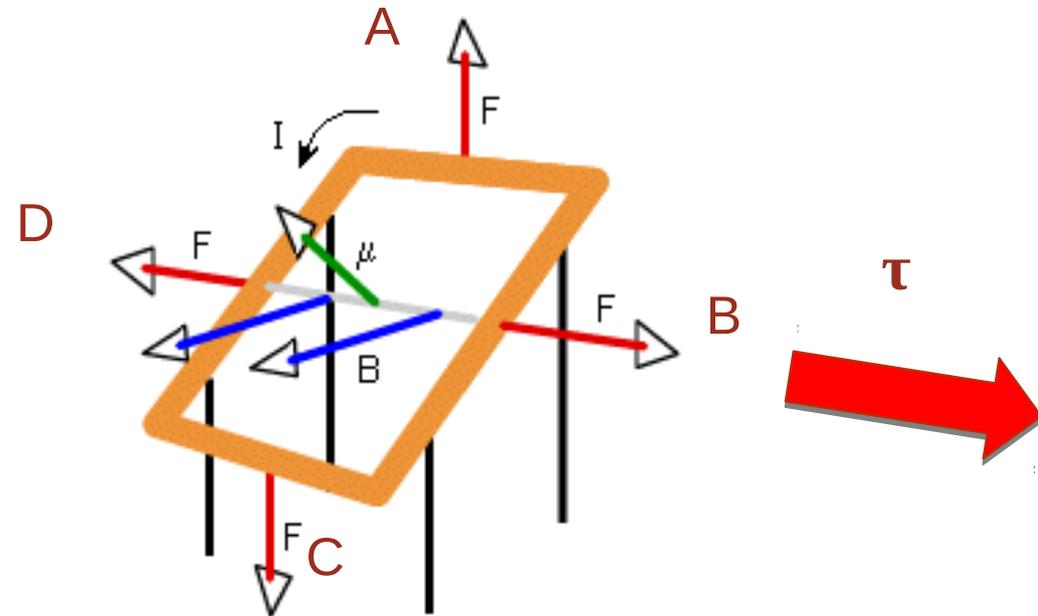
Relembre (Física II): uma *espira de fio de área A* pela qual passa *corrente I* se comporta como um *dipolo magnético (ímã)*, com *momento magnético*

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

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

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ext}$$

Problema: Qual a direção do torque?



A) A
C) C

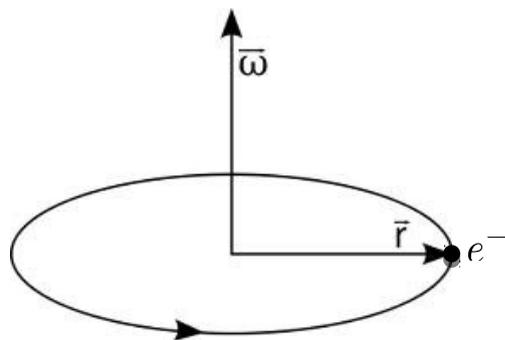
B) B
D) D



Spin do elétron

OBS:

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**

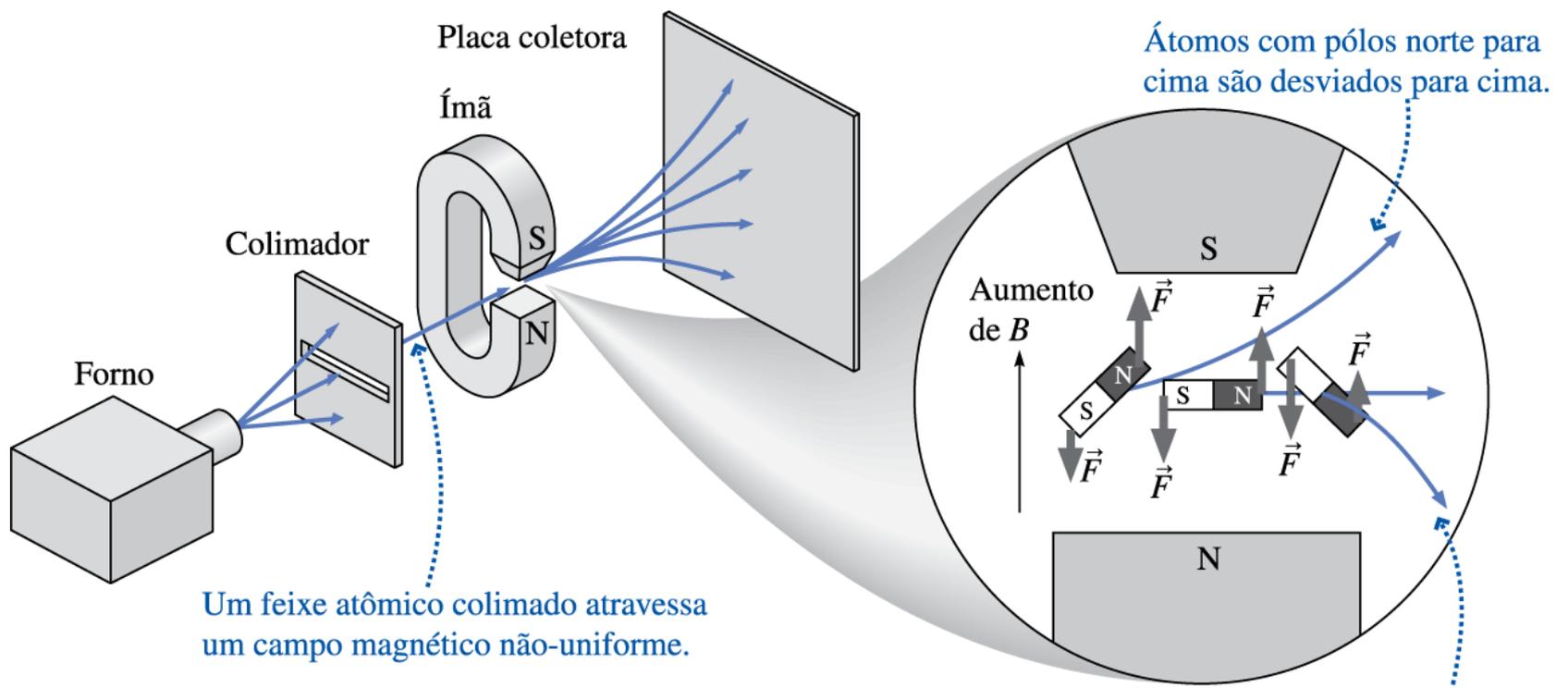
$$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = m_e \omega r^2 \quad \longrightarrow \quad \vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

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

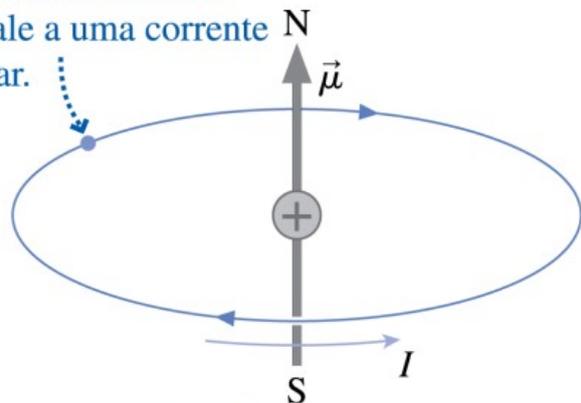
$$\mu^2 = l(l+1)\mu_B^2 \quad \text{e} \quad \mu_z = m\mu_B \quad \text{onde} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{mágneton de Bohr})$$



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



Um elétron em órbita equivale a uma corrente circular.



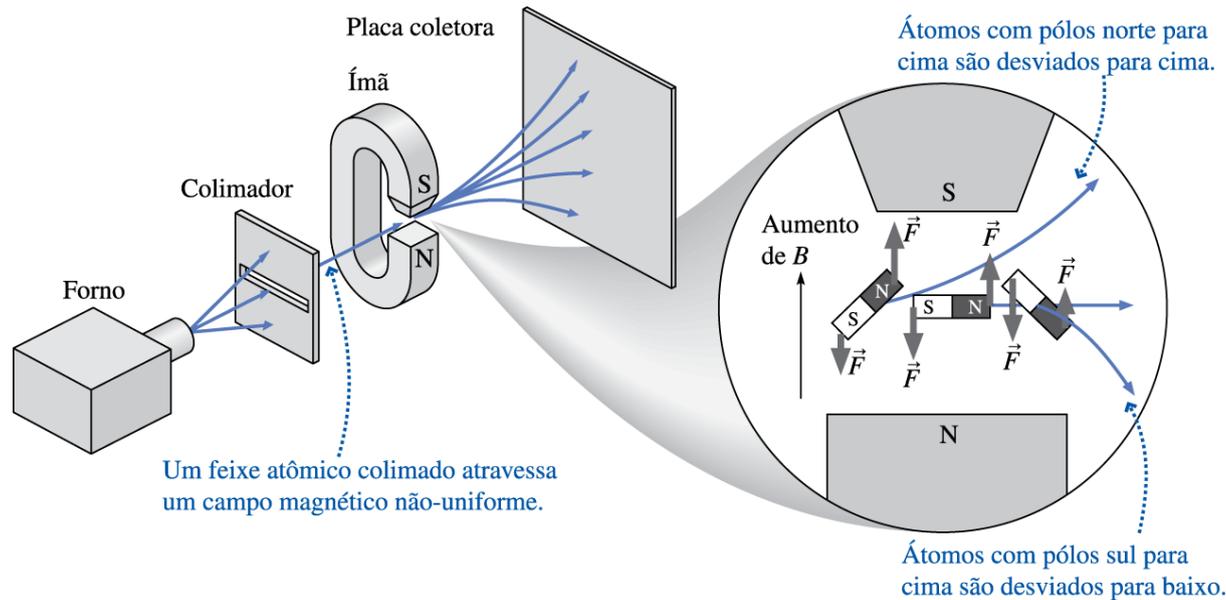
Uma corrente circular gera um momento magnético com pólos magnéticos norte e sul.



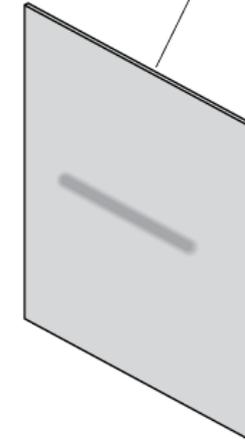
Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)

Previsão dos Resultados Experimentais:

→ Campo Magnético Desligado



(a) Placa coletora



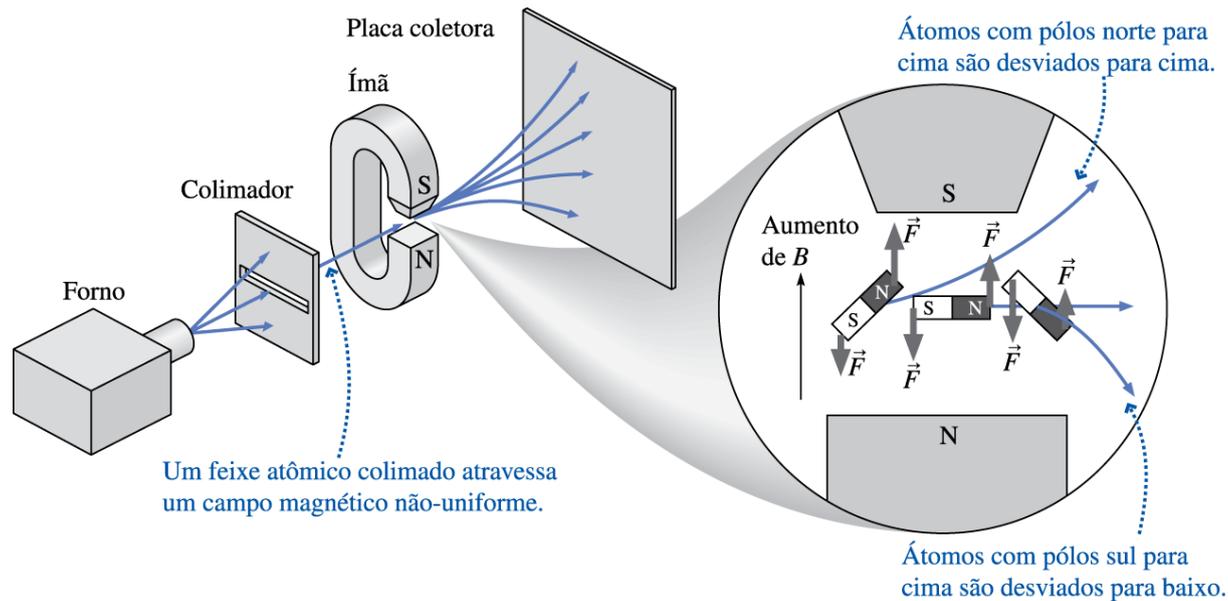
Sem campo magnético: não ocorre deflexão; todos os átomos atingem o centro.



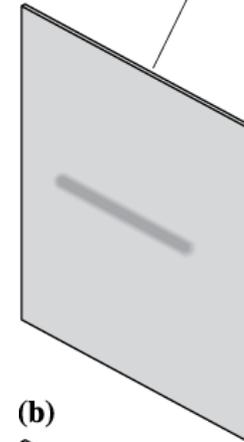
Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)

Previsão dos Resultados Experimentais:

→ Campo Magnético ligado

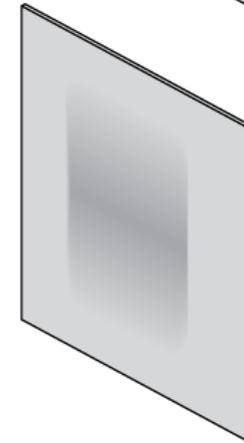


(a) Placa coletora



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

(b)



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

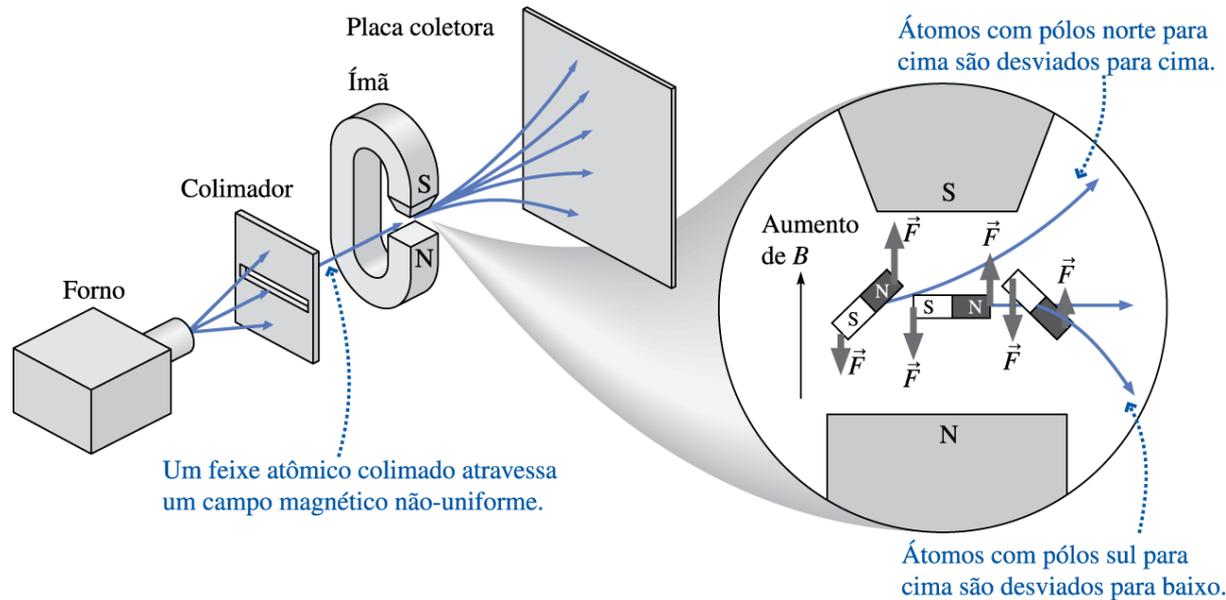
Previsão Física Clássica



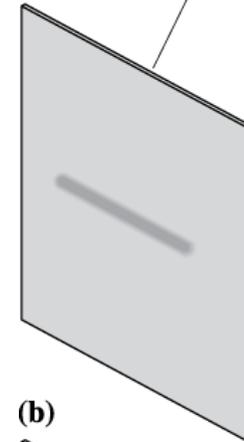
Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)

Previsão dos Resultados Experimentais:

→ Campo Magnético Desligado

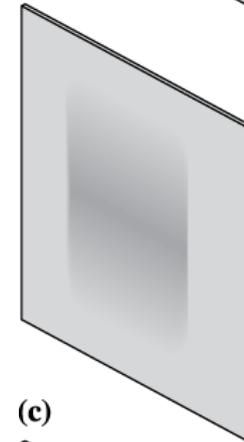


(a) Placa coletora



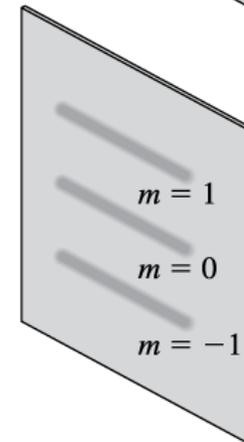
Sem campo magnético: não ocorre deflexão; todos os átomos atingem o centro.

(b)



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

(c)



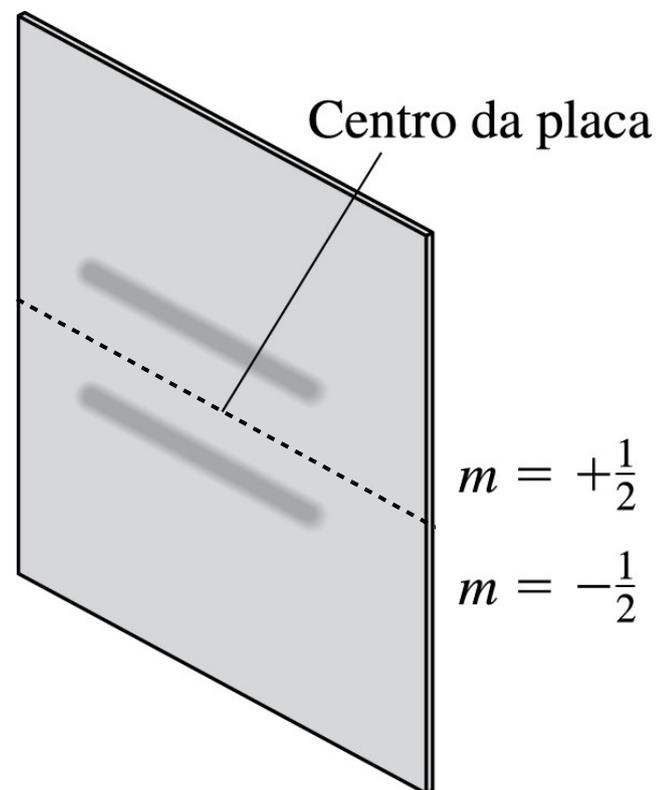
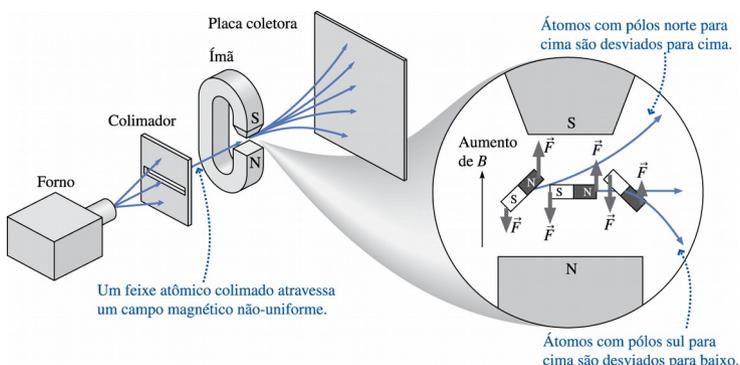
Átomos quânticos com $l = 1$: há três valores possíveis de L_z e, conseqüentemente, três grupos de átomos.

Previsão Física Quântica →



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

Resultado Experimental

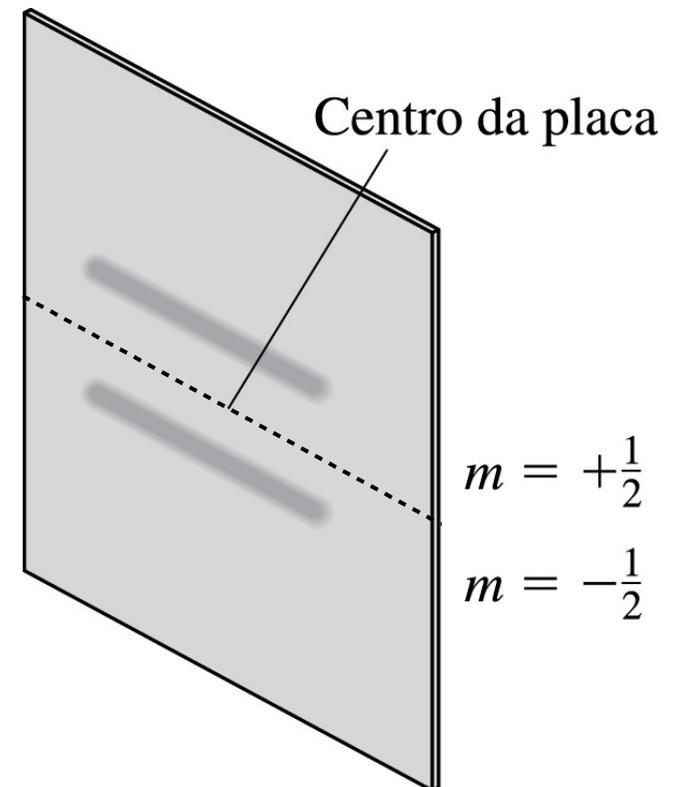
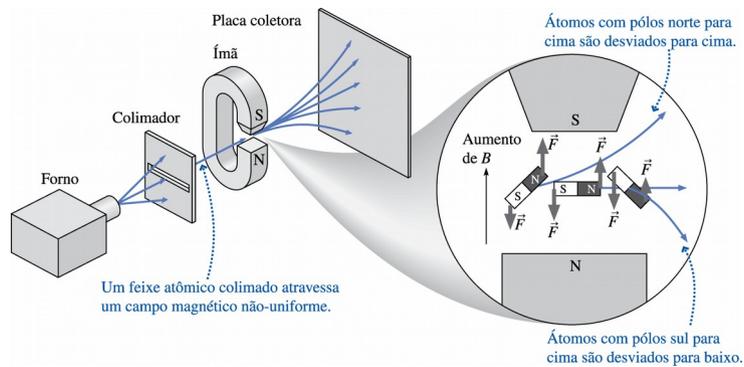


Observou-se **duas linhas!** Nem um contínuo (prev. clássica), nem uma única linha ($1s, l = 0$), nem um número ímpar ($2l + 1$)



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

Resultado Experimental



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).

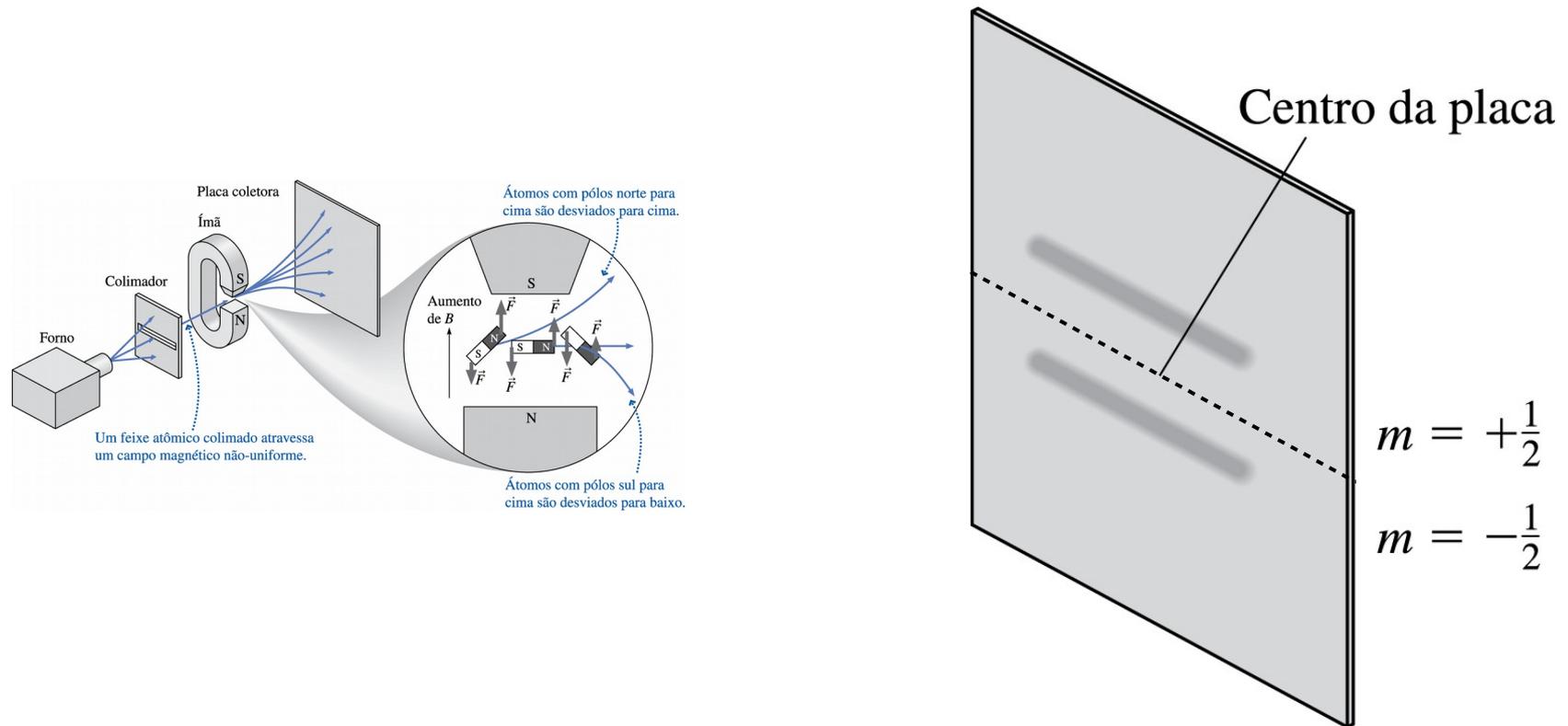


Experimento (O. Stern e W. Gerlach, 1922)

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

$$S_z = m_s \hbar.$$

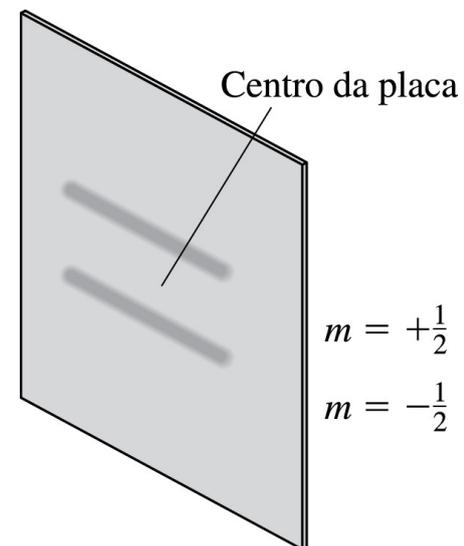
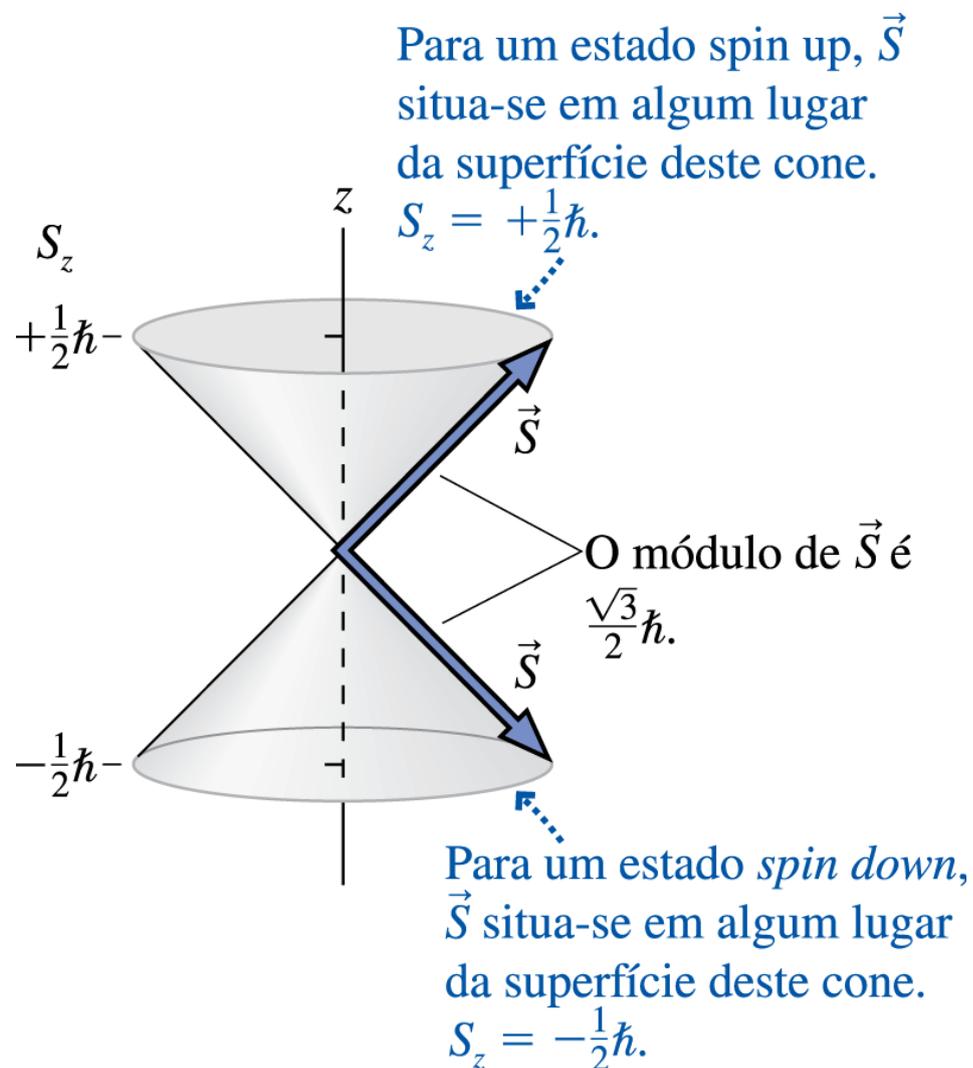
m_s = número quântico de spin ($m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$).



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



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



$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$



Átomos multieletrônicos...



Átomos multieletrônicos...

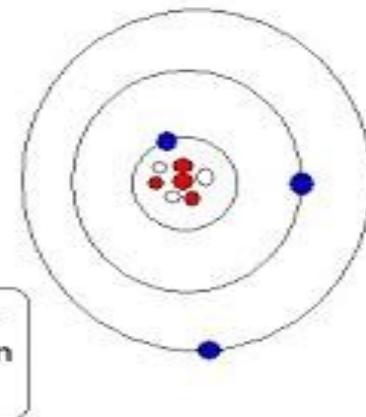
Como fica a descrição, segundo Schrödinger, de átomos mais complexos (que o átomo de Hidrogênio)?

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓ Período																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				



Átomos multieletrônicos (Z prótons e e^-)

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 e^-)

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

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

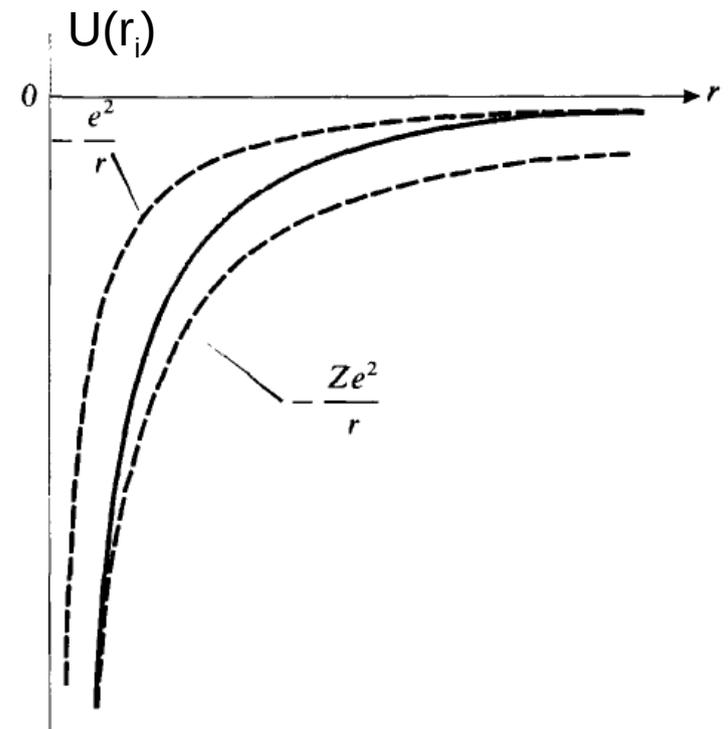
Quanto mais longe do núcleo, mais 'blindado' o núcleo parecerá, e vice-versa

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

e

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

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



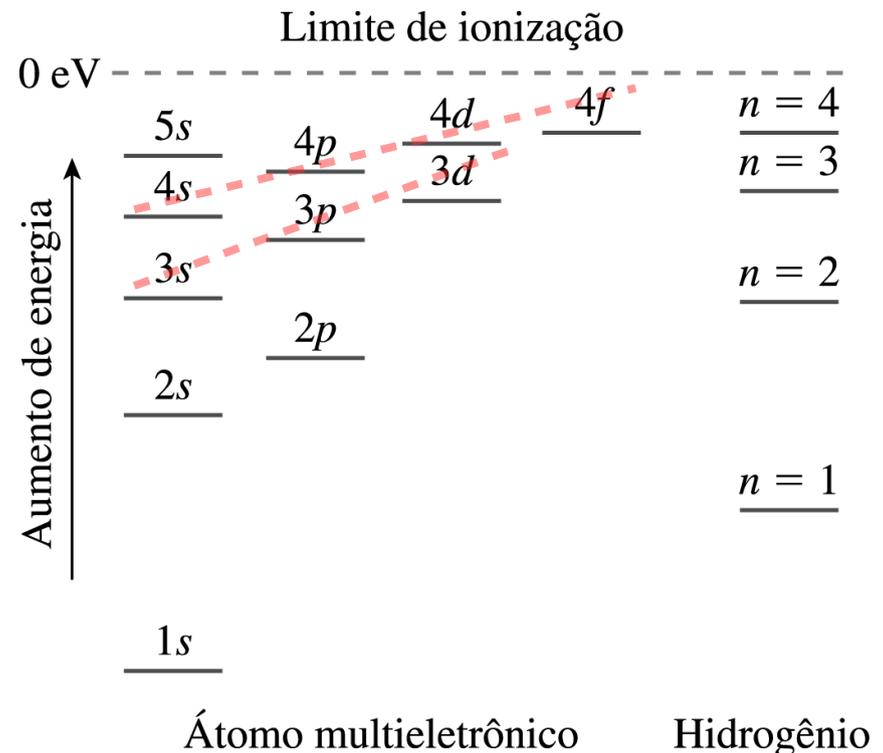


Átomos multieletrônicos (Z prótons e e^-)

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

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)



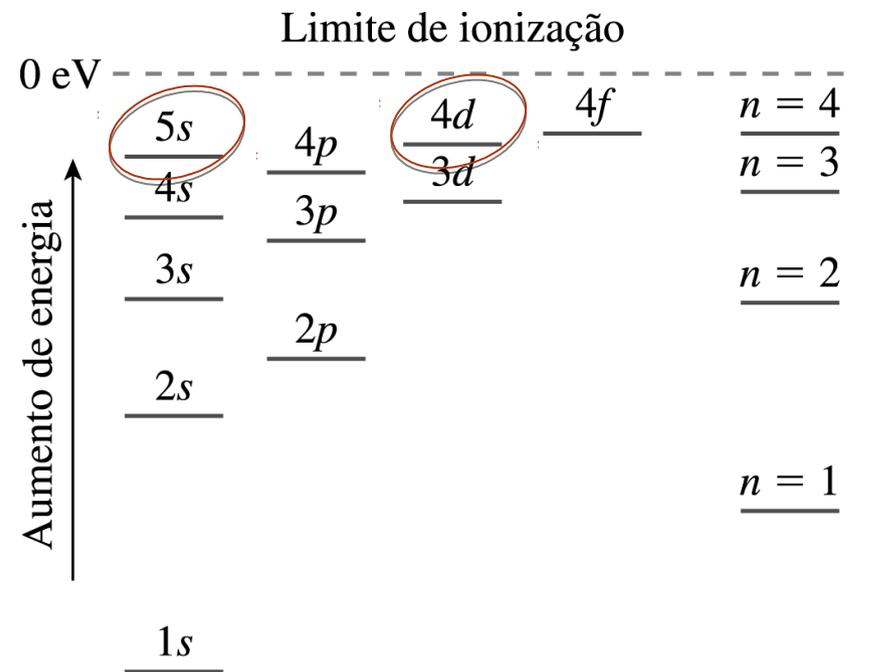


Átomos multieletrônicos (Z prótons e e⁻)

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

Observamos ainda que:

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



Átomo multieletrônico

Hidrogênio



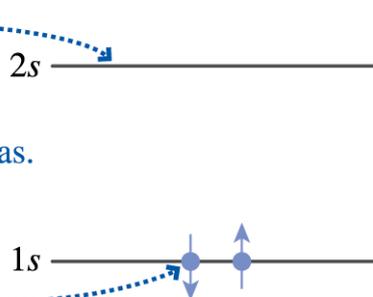
Princípio de Exclusão de Pauli

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

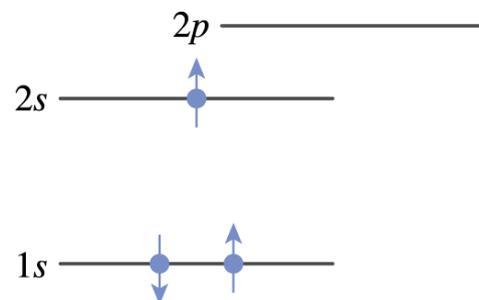
(a) Estado fundamental do He

As linhas horizontais representam as energias permitidas.

Cada círculo representa um elétron naquele nível de energia.



(a) Estado fundamental do Li



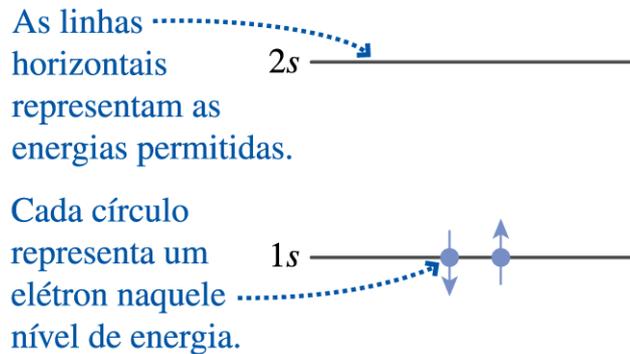
W.Pauli (1900-1958)



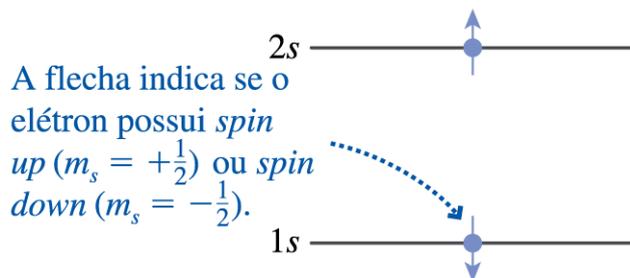
Princípio de Exclusão de Pauli

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

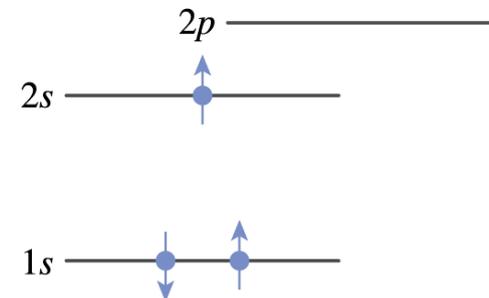
(a) Estado fundamental do He



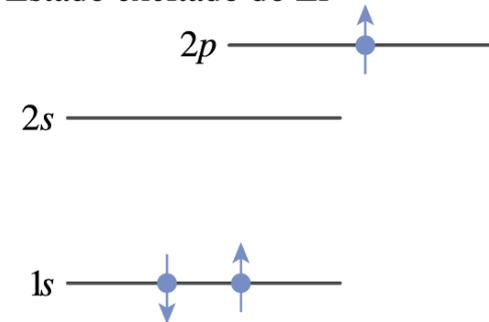
(b) Estado excitado do He



(a) Estado fundamental do Li



(b) Estado excitado do Li





Princípio de Exclusão de Pauli

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

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 .

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).



Física Quântica e os Elementos Químicos

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			



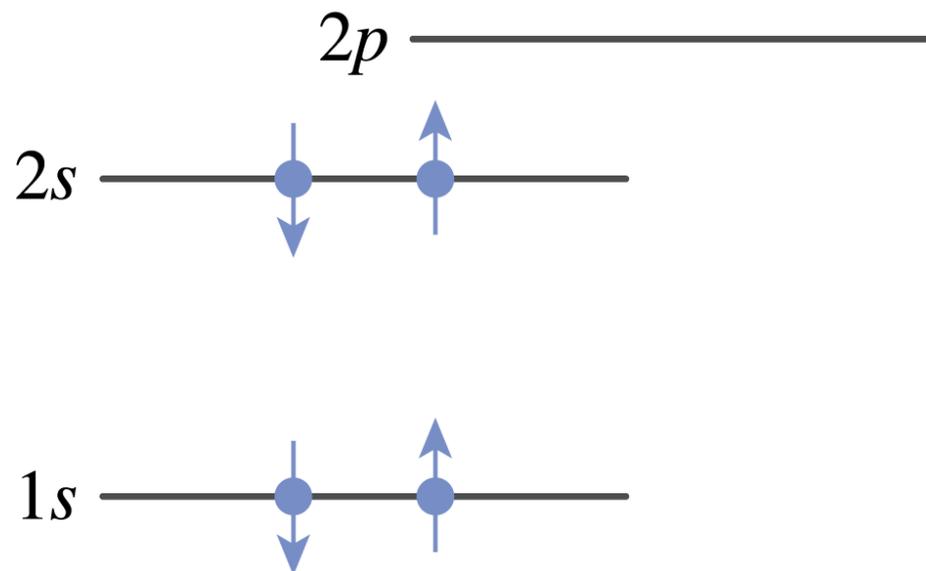
Física Quântica e os Elementos Químicos

- Níveis possíveis determinados pela solução da eq. de Schrödinger, 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



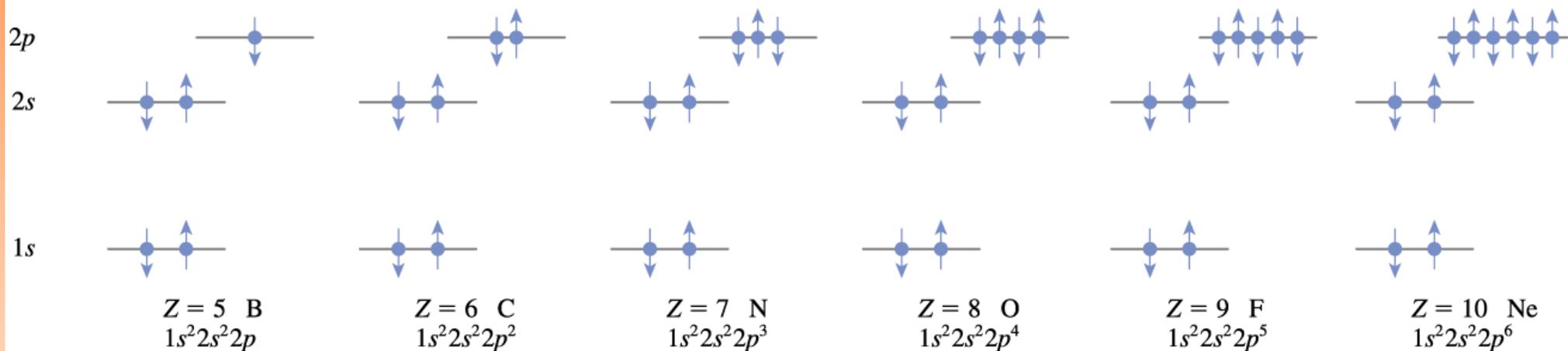
Física Quântica e os Elementos Químicos

Estado fundamental do Be



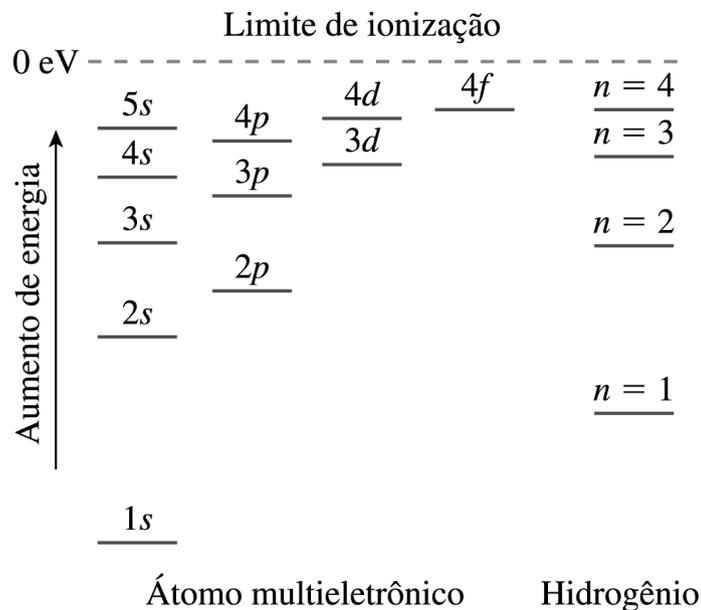
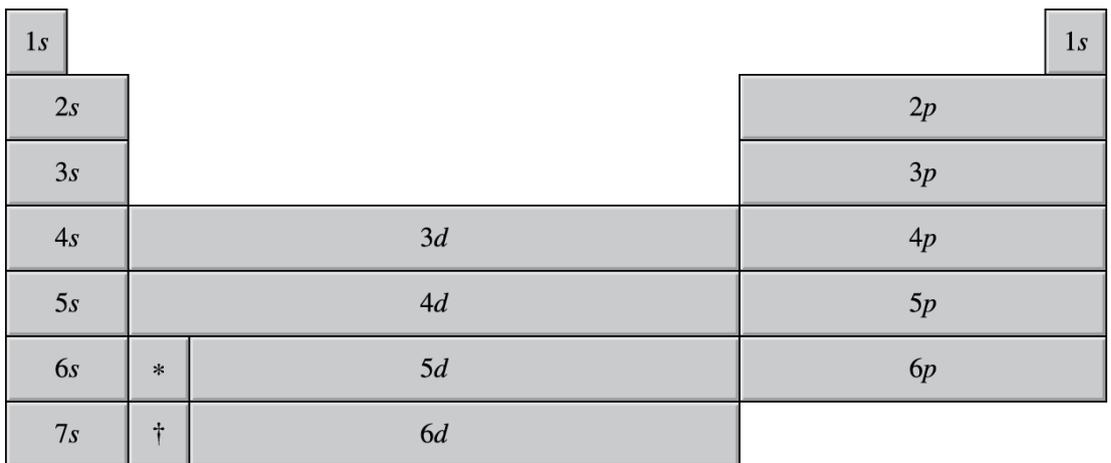


Física Quântica e os Elementos Químicos

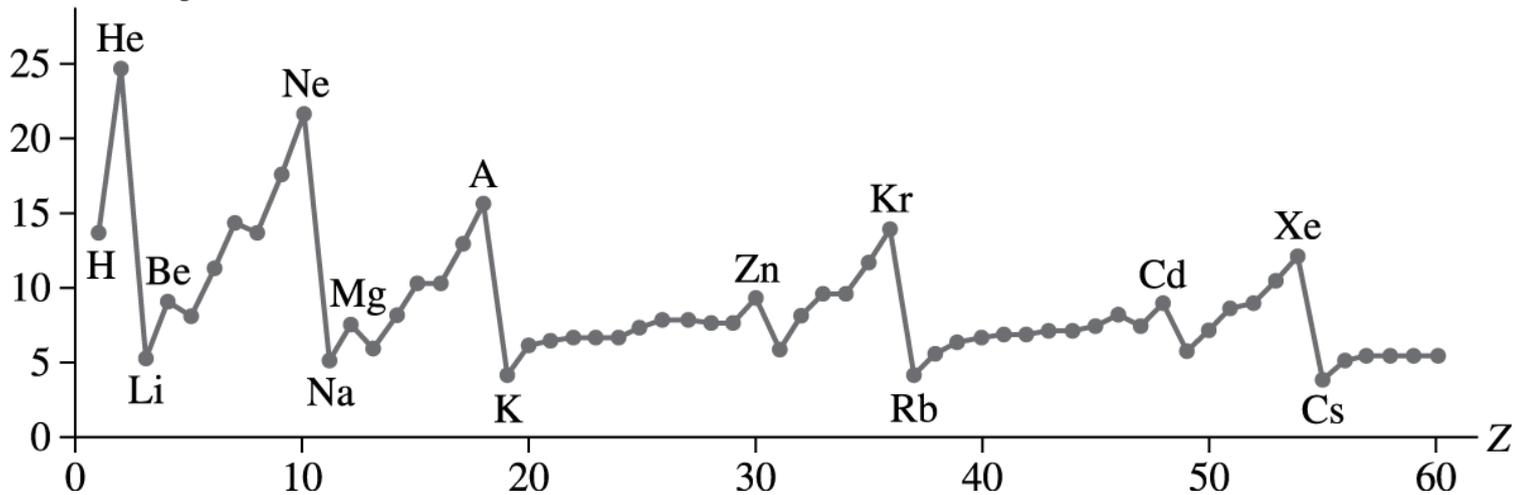




Física Quântica e os Elementos Químicos



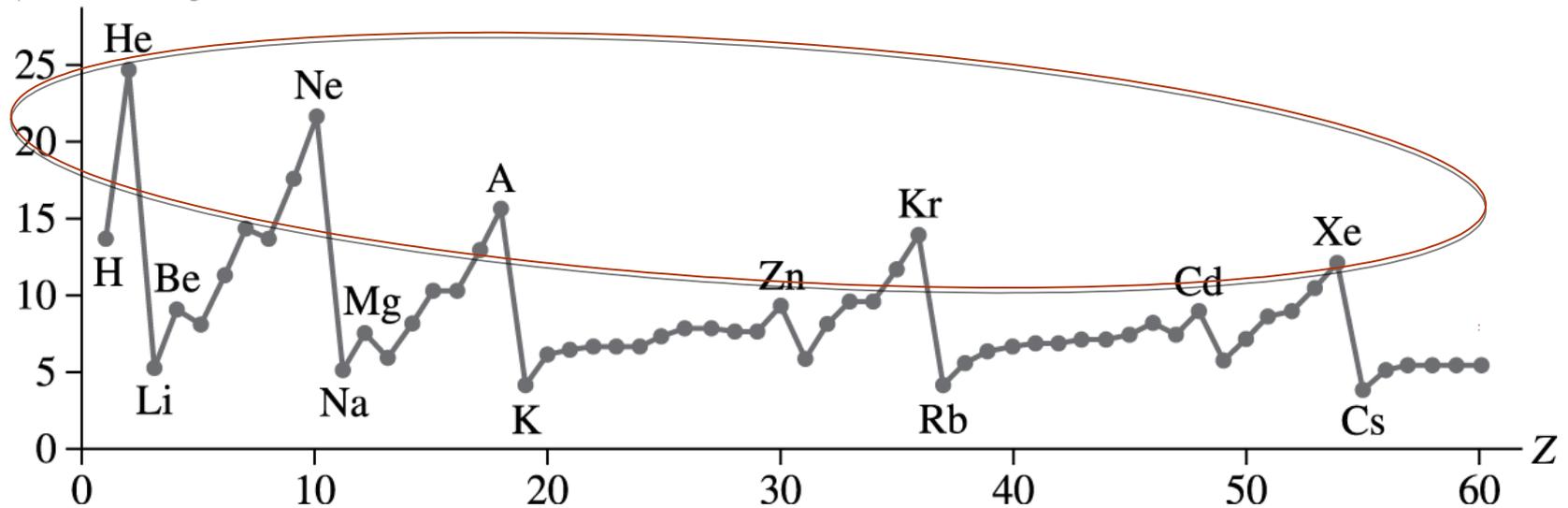
Energia de ionização (eV)





Física Quântica e os Elementos Químicos

Energia de ionização (eV)

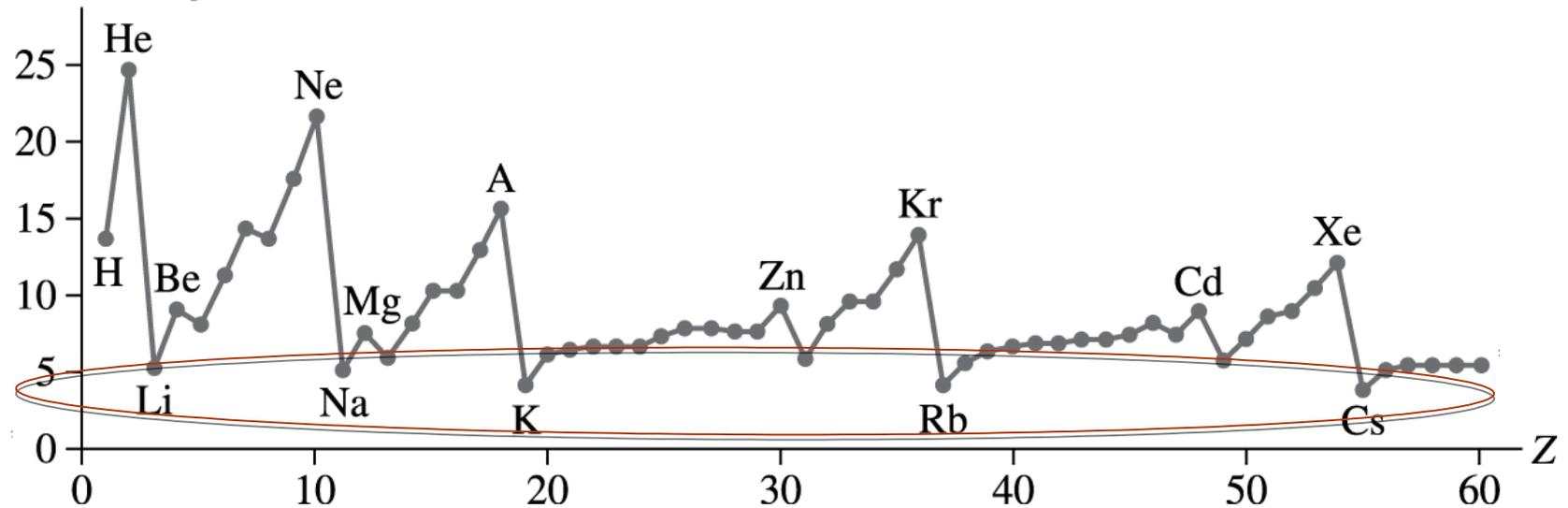


Gases nobres: último elétron completa uma subcamada completa (np^6)
➤ relativamente difícil de ionizar



Física Quântica e os Elementos Químicos

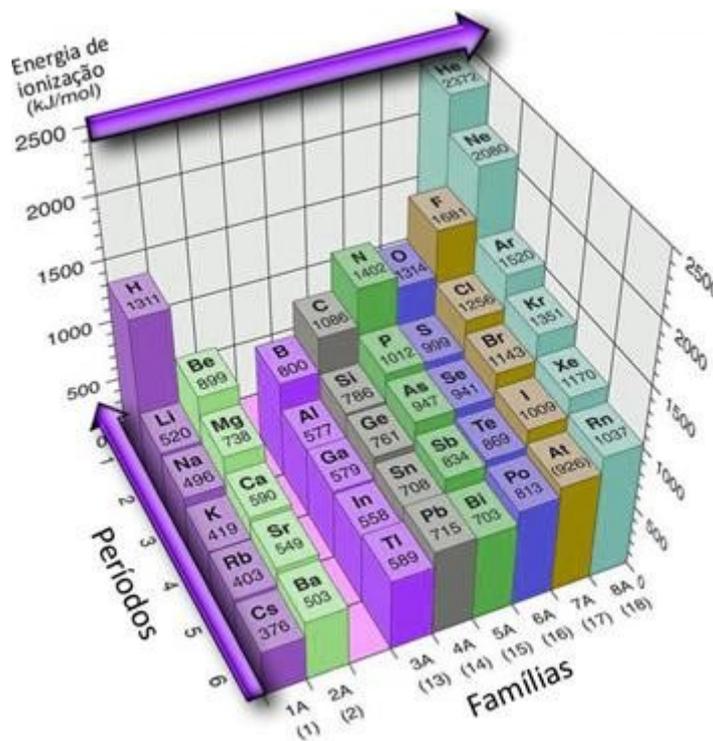
Energia de ionização (eV)



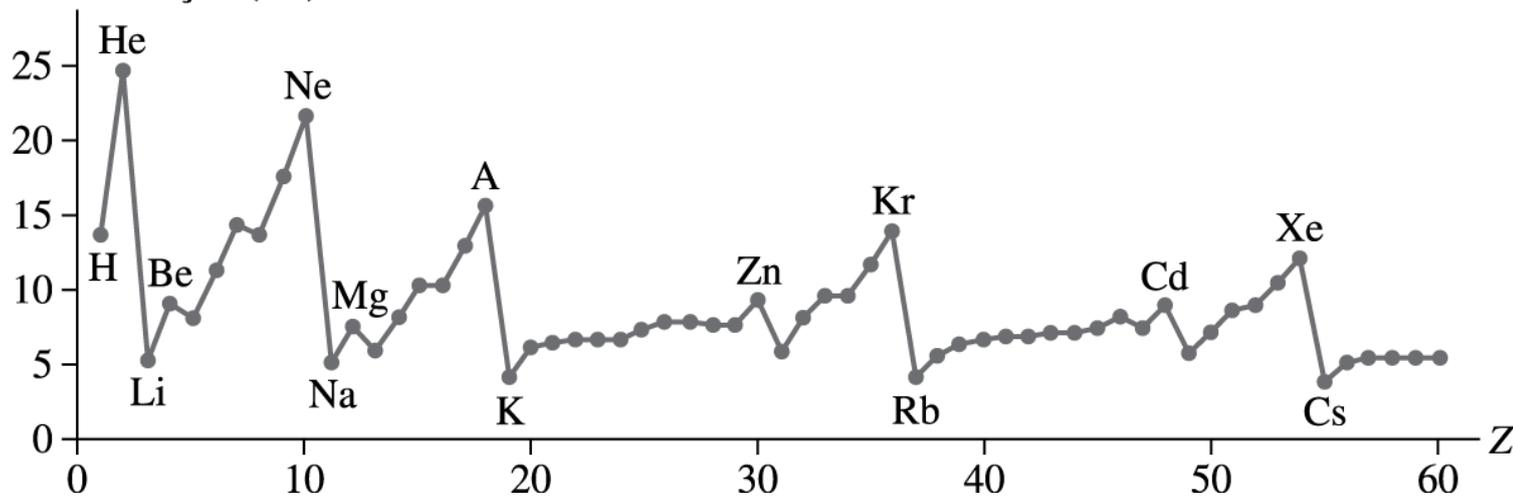
Metais Alcalinos: último elétron externo a uma camada completa (ns^1)
➤ relativamente fácil de ionizar



Física Quântica e os Elementos Químicos



Energia de ionização (eV)





Física Quântica e os Elementos Químicos

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

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

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

→ Estado fundamental: $[\text{Ne}]3s$



Física Quântica e os Elementos Químicos

Diagrama do Sódio

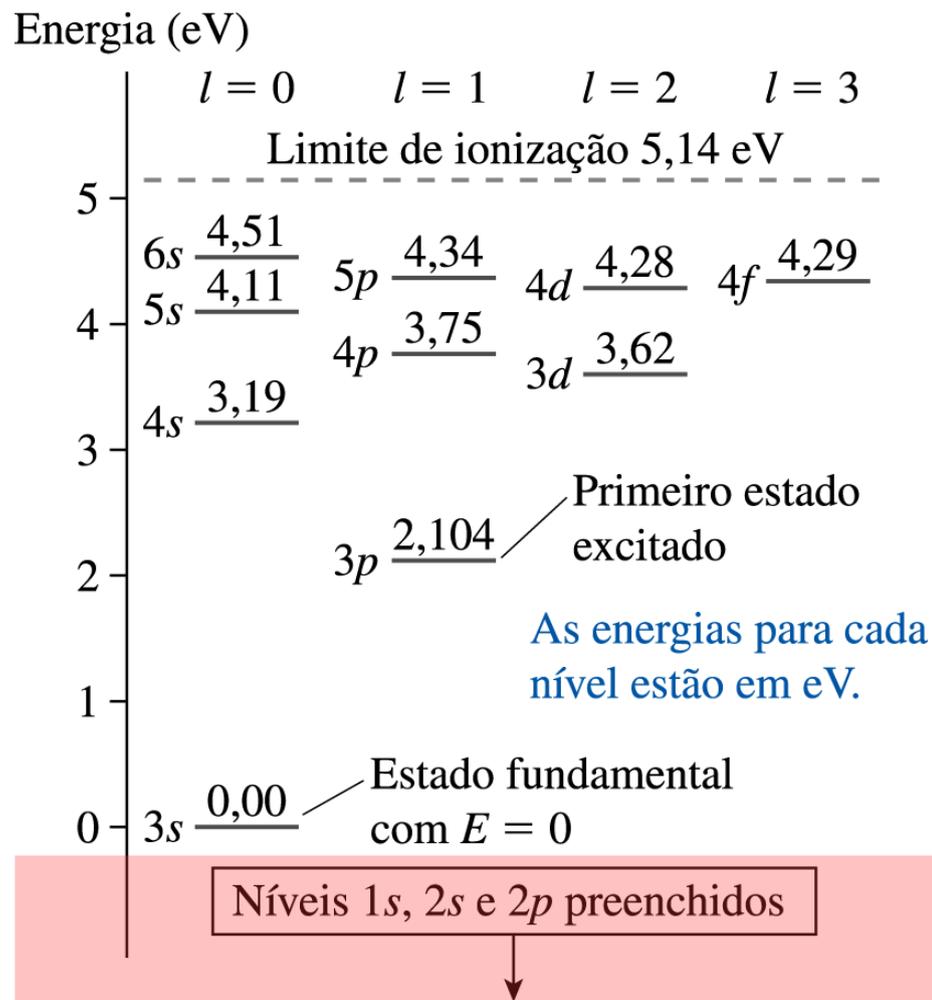
Estado fundamental: $[\text{Ne}]3s$

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

Convenção:

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

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



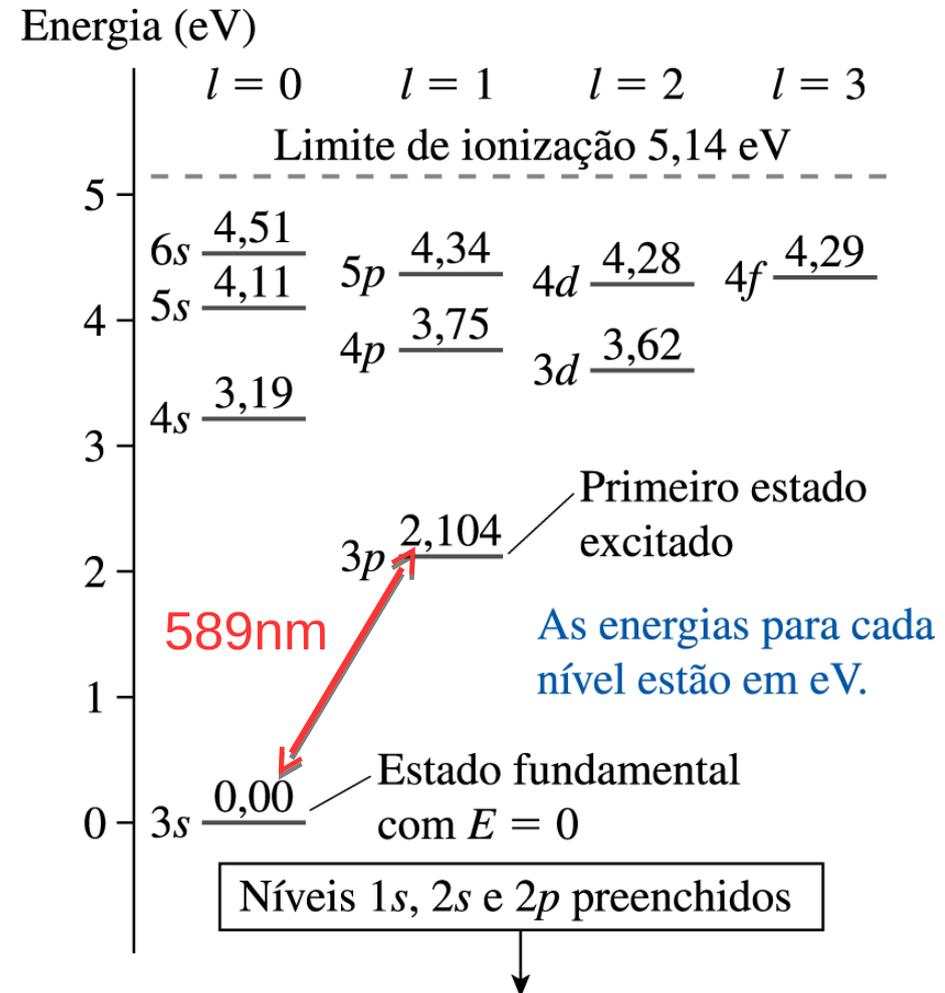


Física Quântica e os Elementos Químicos

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?? ➔



Física Quântica e os Elementos Químicos

→ Qualquer transição é possível?? ←

Não!!

Precisamos da Regra de Seleção...



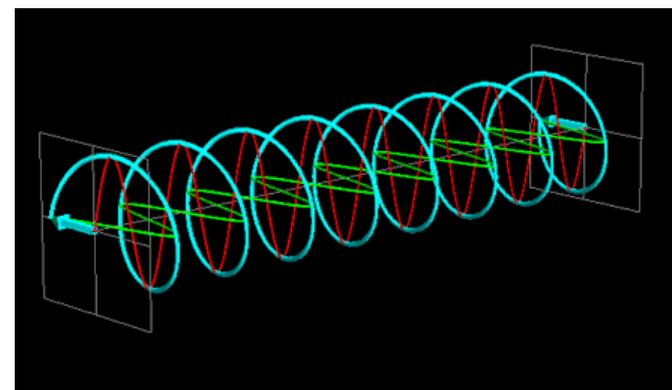
Regra de Seleção

Conservação de energia:

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

Conservação de momento angular:

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:

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



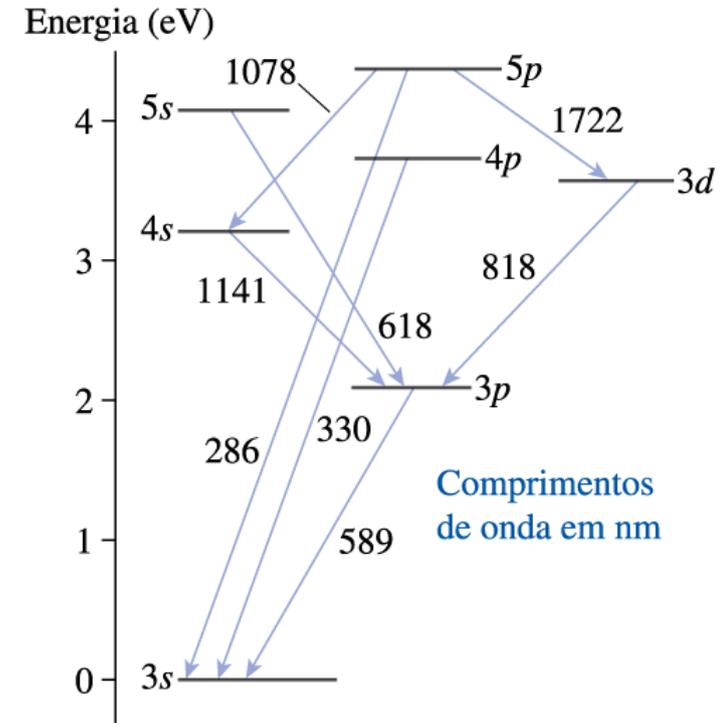
Regra de Seleção

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

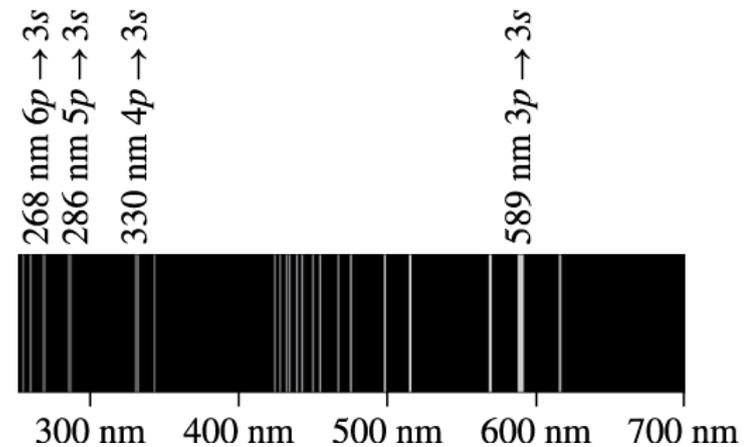
Regra de Seleção para Emissão e Absorção de Fótons

~~4s ↔ 3s~~

(a)



(b)

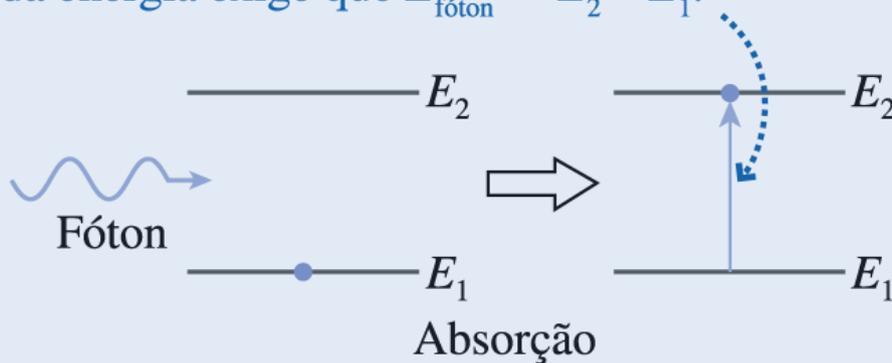




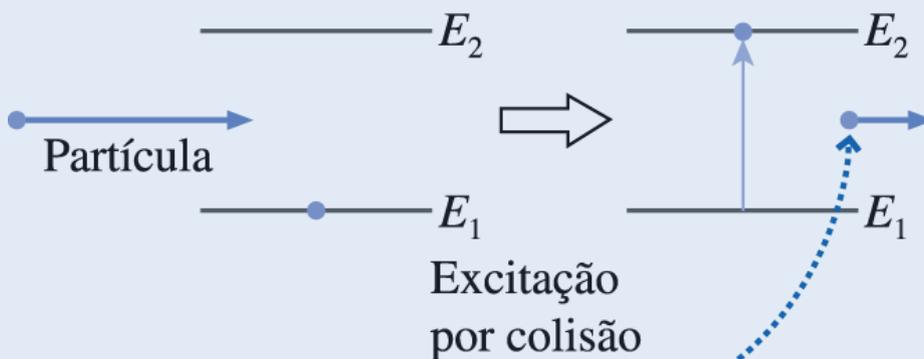
Regra de Seleção

Excitação por fótons

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



Excitação por colisões



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

obs: idem para emissão de fótons

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

obs: idem para decaimentos não-radiativos

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

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