

A eq. de Schrödinger em 3D: 
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(\vec{r})\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

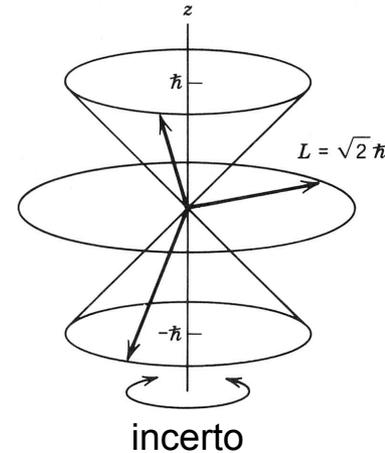
Independente do tempo: 
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi$$

$$E_T = E_{\text{Pot}} + \frac{p^2}{2m}$$

Separação de variáveis:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\underbrace{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}_{Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)} \Rightarrow R_{n\ell}(r); \Theta_{\ell m_\ell}(\theta); \Phi_{m_\ell}(\varphi)$$

$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \rightarrow$  harmônicos esféricos



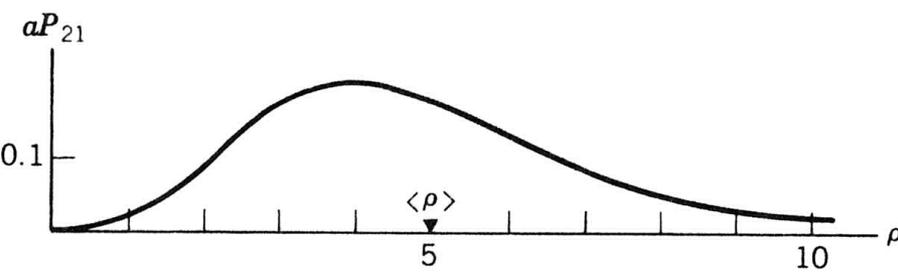
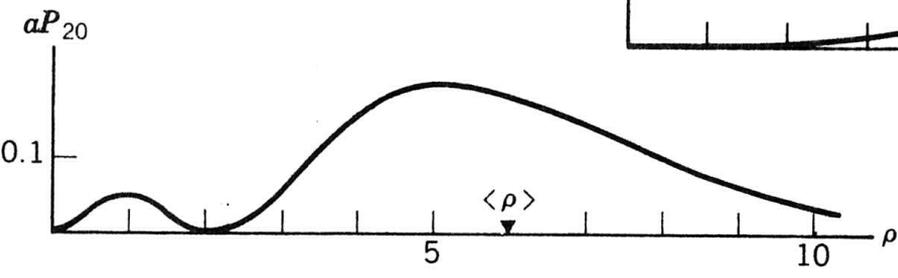
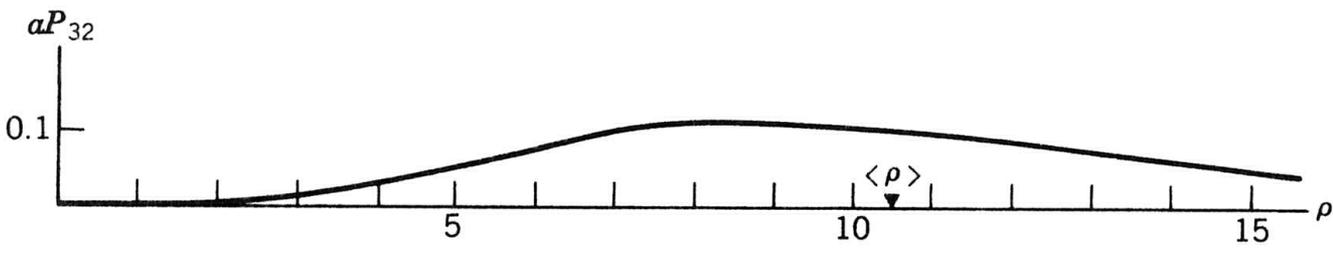
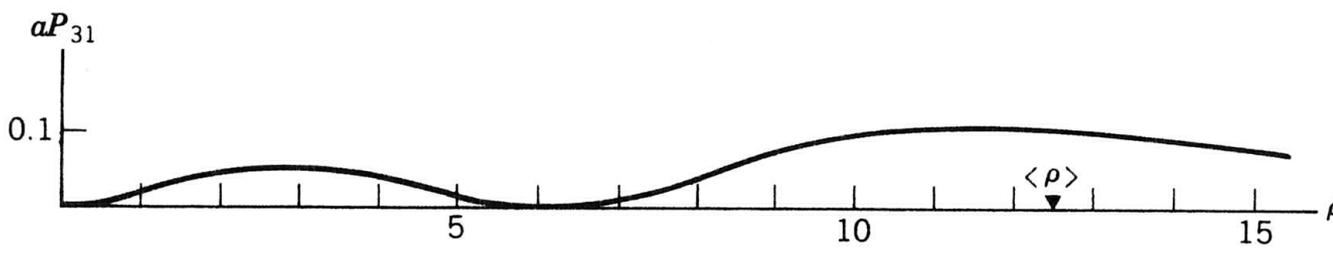
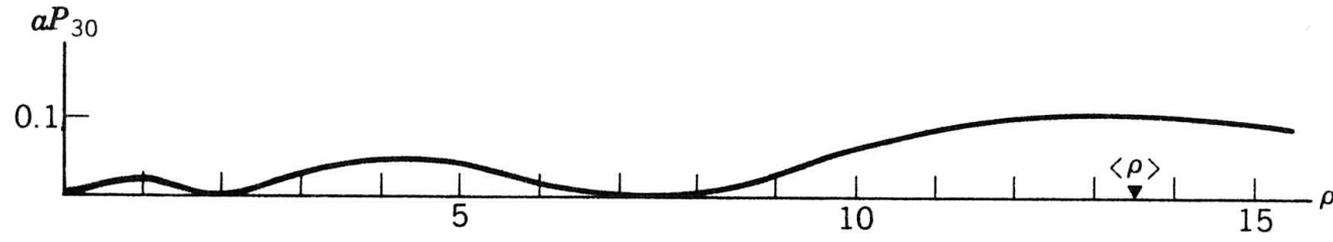
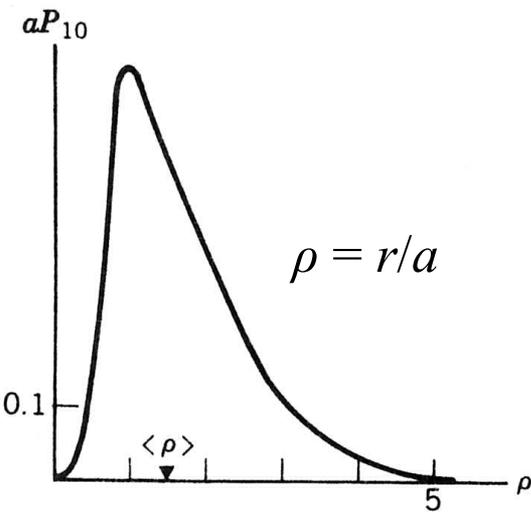
Os harmônicos esféricos são simultaneamente autofunções dos operadores  $L^2$  e  $L_z$ . Assim os estados estacionários, associados a um potencial central, apresentam autofunções de  $L^2$  e  $L_z$  tais que:

1. os autovalores de  $L^2$  são iguais a  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$ , sendo  $\ell$  um inteiro não negativo
  2. os autovalores de  $L_z$  são iguais a  $\hbar m$ , sendo  $m$  um inteiro tal que:  $-\ell \leq m \leq \ell$
- $\Rightarrow$  valores possíveis de  $L^2$  e de  $L_z$  são discretos  $\Rightarrow$  quantização do momento angular e do espaço. Implica também que essas grandezas podem ser determinadas simultaneamente com incerteza 0.

Paridade  $\rightarrow$  a paridade dos estados estacionários é determinada apenas por  $\ell$ : estados com  $\ell$  par, têm paridade par e com  $\ell$  ímpar, paridade ímpar.

Quantização da energia  $\rightarrow E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$

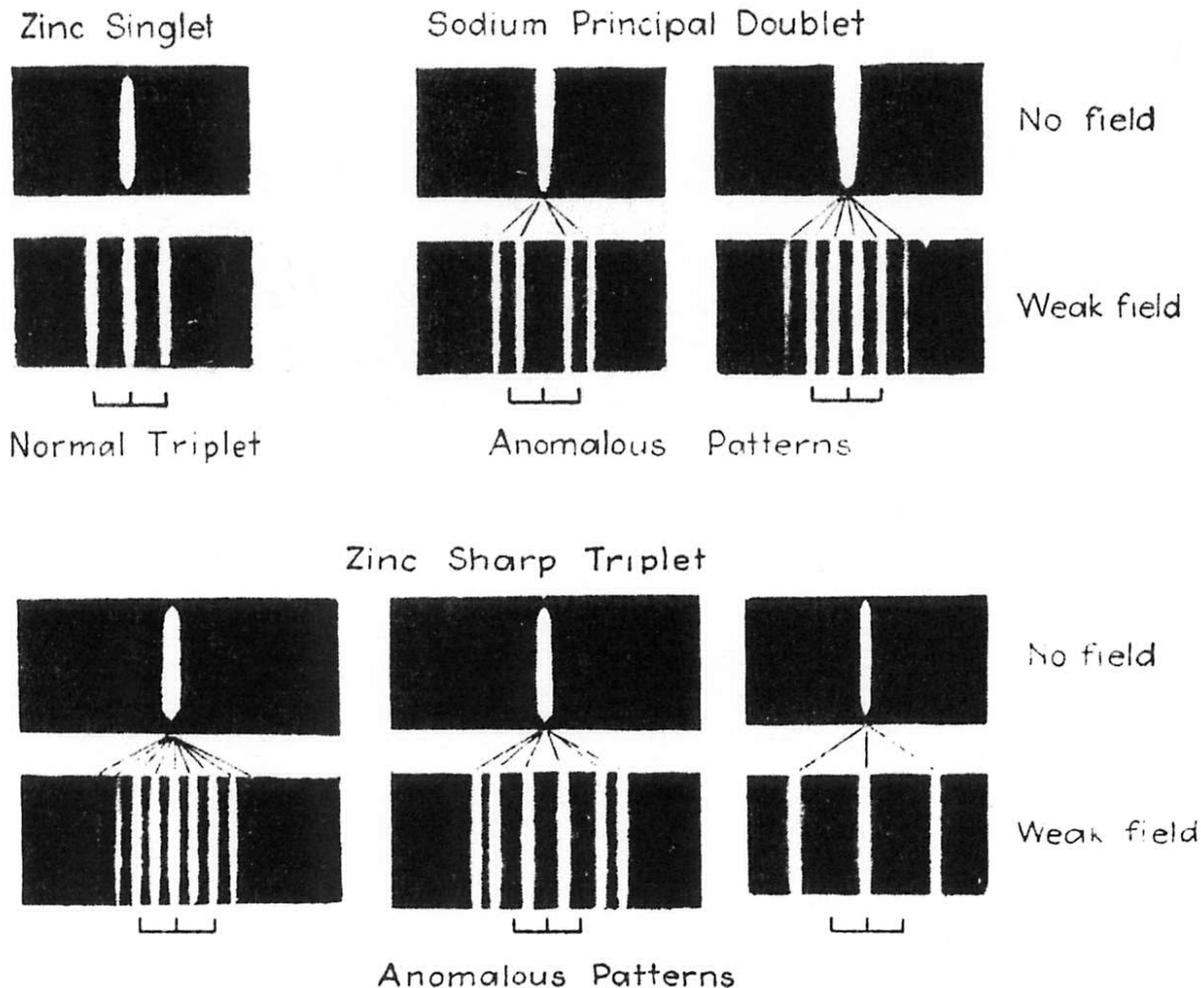
Lembrando que:  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ;  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ;  $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, 1, \dots, \ell$



# Problemas anteriores: Efeito Zeeman

1896 → Pieter Zeeman:

emissão de fótons sob  $B \Rightarrow$  alargamento das linhas



# Momentos de dipolo magnético

$e^-$  em órbita tem momento angular:  $\vec{L}$ ;  $L = mvr$

$$\text{Mas } \mu_\ell = iA = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{evr}{2} \Rightarrow \frac{\mu_\ell}{L} = \frac{evr}{2mvr} = \frac{e}{2m}$$

Só constantes universais!

$$\text{Vetorialmente: } \vec{\mu}_\ell = \frac{e}{2m} \vec{L}$$

Relação não depende da geometria da órbita

Sonda eletromagnética para perceber momento angular!

Podemos definir o magneton de Bohr, como:

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \times 10^{-23} \text{ A m}^2 \text{ (J/T)} = 5,788 \times 10^{-9} \text{ eV/Gauss}$$

Assim, podemos escrever o momento magnético do átomo como:

$$\mu_\ell = \frac{e}{2m} L = \frac{g_\ell \mu_b}{\hbar} L = \frac{g_\ell \mu_b}{\hbar} \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar = g_\ell \mu_b \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

No caso,  $g_\ell = 1$ , fator  $g$  orbital.

$$\mu_{\ell z} = -\frac{g_\ell \mu_b}{\hbar} L_z = -\frac{g_\ell \mu_b}{\hbar} m_\ell \hbar = -g_\ell \mu_b m_\ell$$

$\vec{\mu}_\ell$  e  $\vec{L}$  são anti-paralelos no caso do elétron

Componente  $z$

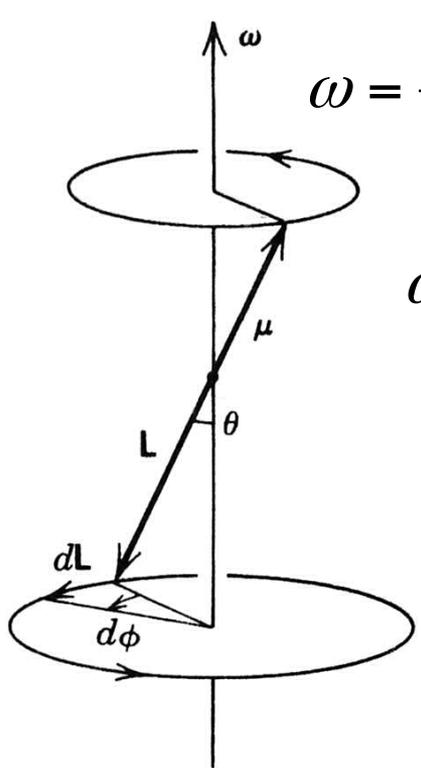
Dipolo magnético submetido a um campo magnético externo sofre um torque:

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

e tem energia potencial conforme sua orientação em relação ao campo:

$$\Delta E = \int_{90^\circ}^{\theta} \mu_\ell B \sin \theta d\theta = -\mu_\ell B \cos \theta \Big|_{90^\circ}^{\theta} = -\mu_\ell B \cos \theta = -\vec{\mu}_\ell \cdot \vec{B}$$

Caso não existam formas de dissipar a energia,  $\mu_\ell$  não pode mudar sua orientação em relação a  $\vec{B}$ . Nesse caso,  $\mu_\ell$  precessiona em torno da direção de  $\vec{B}$ , mantendo o ângulo entre eles constante.



$$\omega = \frac{g_\ell \mu_b}{\hbar} B = \frac{e}{2m} B$$

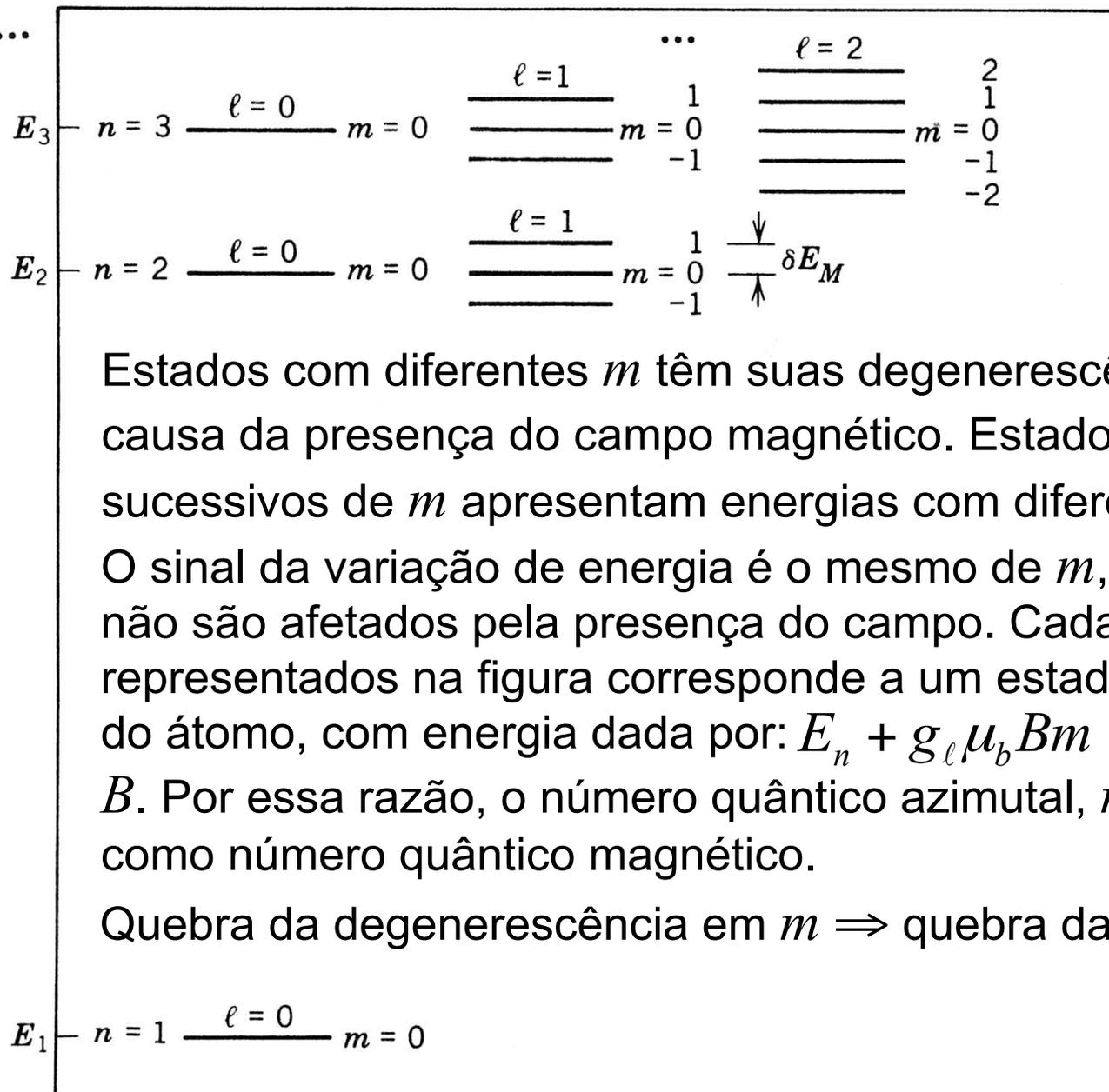
Frequência de Larmor

$$\omega = \frac{eB}{2m} \Rightarrow \nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{eB}{4\pi m}$$

$\longleftrightarrow$

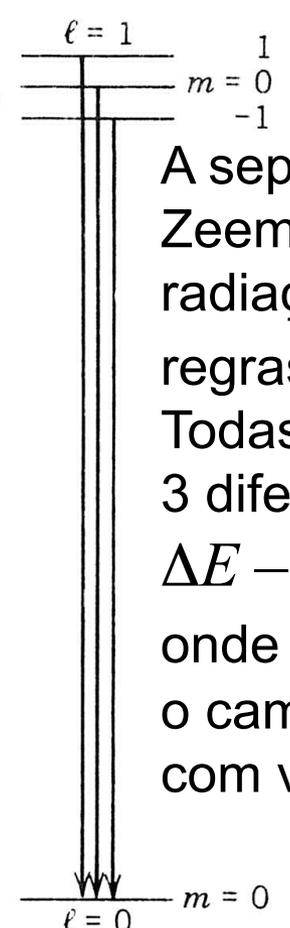
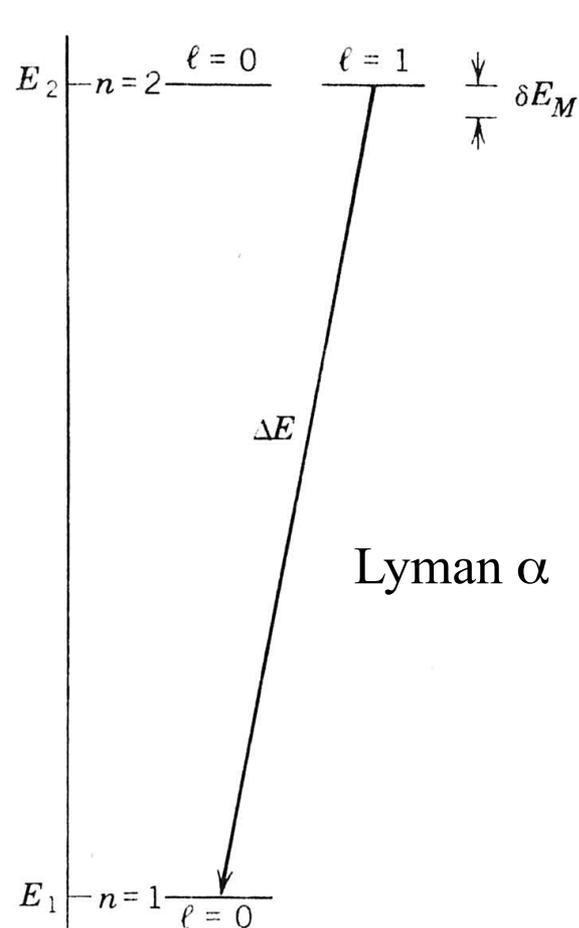
Lorentz  
clássico

$\delta\nu = \frac{eB}{4\pi m_e}$



Estados com diferentes  $m$  têm suas degenerescências quebradas por causa da presença do campo magnético. Estados  $(n\ell)$  com valores sucessivos de  $m$  apresentam energias com diferenças de:  $\delta E_M = g_\ell \mu_b B$ . O sinal da variação de energia é o mesmo de  $m$ , e os estados com  $m = 0$  não são afetados pela presença do campo. Cada um dos níveis representados na figura corresponde a um estado de precessão diferente do átomo, com energia dada por:  $E_n + g_\ell \mu_b B m$  na presença do campo  $B$ . Por essa razão, o número quântico azimutal,  $m$ , é também conhecido como número quântico magnético.

Quebra da degenerescência em  $m \Rightarrow$  quebra da simetria rotacional



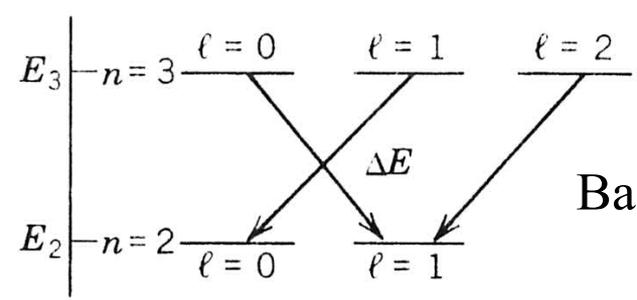
A separação dos níveis provocada pelo efeito Zeeman produz mudanças na frequência da radiação emitida pelo átomo nas transições  $\Rightarrow$  regras de seleção:  $\Delta\ell = \pm 1$  e  $\Delta m = 0$  ou  $\pm 1$ . Todas as transições indicadas envolvem apenas 3 diferentes energias de fótons emitidos:

$$\Delta E - \delta E_M; \Delta E; e \Delta E + \delta E_M$$

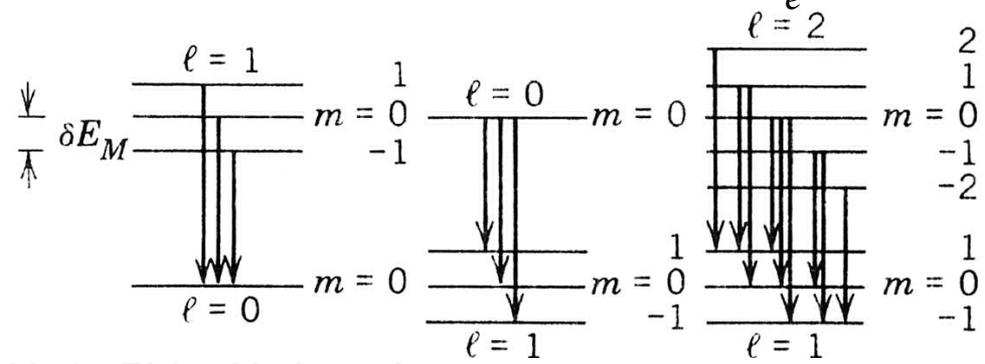
onde  $\Delta E$  representa a energia de transição sem o campo aplicado. Aparece então um tripleto, com variação de frequência dada por:

$$\delta\nu = \frac{\delta E_M}{h} = \frac{g\mu_b B}{2\pi\hbar} = \frac{eB}{4\pi m_e}$$

Resultado clássico!



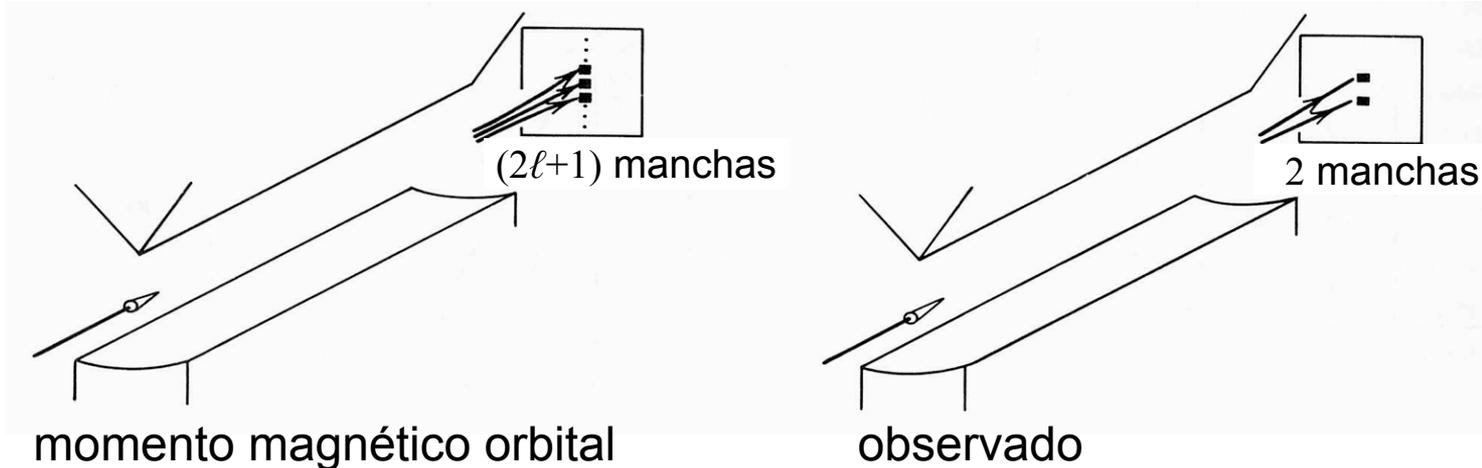
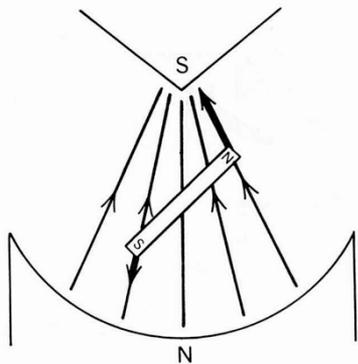
Balmer  $\alpha$



Em 1920 já se sabia que havia separação das linhas espectrais mesmo sem a presença de campos magnéticos externos (estrutura fina). Fenômeno então atribuído a processos internos ao átomo: “caroço magnético” responsável por produzir campo e interagir com os elétrons mais externos.

## 1922: experiência de Stern&Gerlach

Feixe de átomos atravessam uma região com campo magnético não uniforme:



Resultado observado concordava com o que se esperava pelo modelo do “caroço magnético” para a Ag. No entanto, um experimento análogo feito com átomos de H – para os quais não era esperada deflexão – obteve os mesmos resultados.

1924: Pauli sugere um novo grau de liberdade, formal, com 2 valores.

Goudsmit e Uhlenbeck: variável, quantizada, com 2 valores, com propriedades de momento angular.

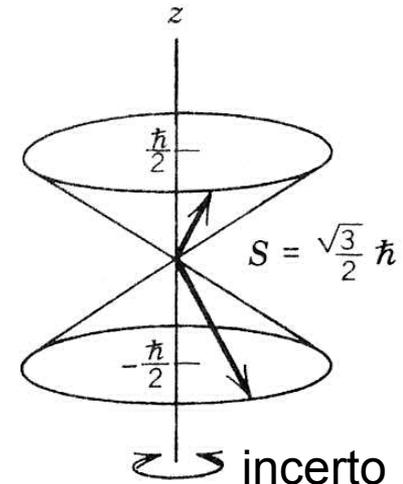
Analogia com o momento angular orbital  $\Rightarrow \begin{cases} L^2 \rightarrow \hbar^2 \ell(\ell + 1) & \text{e} & L_z \rightarrow \hbar m_\ell \\ S^2 \rightarrow \hbar^2 s(s + 1) & \text{e} & S_z \rightarrow \hbar m_s. \end{cases}$

$S_z = \hbar m_s$  com  $m_s = -s, \dots, s$  e foram observadas 2 manchas  $\Rightarrow$  2 valores de  $m_s$ . Como  $\Delta m_s = 1 \Rightarrow m_s = \pm 1/2$ . Assim, o momento angular de spin é dado:

$$S_z = \hbar m_s = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \text{e} \quad S^2 = \hbar^2 s(s + 1) = \frac{3}{4} \hbar^2$$

Temos também o aparecimento de um momento de dipolo magnético devido ao momento angular de spin:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \quad \text{e} \quad \mu_{s_z} = -g_s \mu_b m_s \quad \text{com} \quad g_s = 2$$



Um estado estacionário de um átomo monoelétrônico é descrito por um conjunto de 4 números quânticos:

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) e^{-iE_n t/\hbar} (\uparrow \text{ ou } \downarrow)$$

## Interação spin-órbita

Definimos o momento angular total do átomo pela soma dos vetores momento angular orbital e de spin:  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

As grandezas  $J^2$  e  $J_z$  devem obedecer as mesmas regras que suas similares  $L$  e  $S$  obedecem. Assim:  $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$  e  $J_z = \hbar m_j$

$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ . A definição de  $J$  implica em:  $m_j = m_\ell + m_s$ , uma vez que  $J_z = L_z + S_z$ . Isso, por sua vez, implica em que  $m_j$  deve ser semi-inteiro, pois  $m_\ell$  é inteiro e  $m_s$  é semi-inteiro. Assim,  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$  e, no caso  $\ell = 0 \Rightarrow j = \frac{1}{2}$ .

A adição dos 2 vetores quantizados,  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ , para produzir  $\mathbf{J}$ , fornece apenas 2 possibilidades para  $j$ :  $j = \ell + \frac{1}{2}$  ou  $j = \ell - \frac{1}{2}$

Um campo magnético é gerado, na posição do elétron, pelo seu movimento orbital. Como o elétron tem um momento de dipolo magnético de spin, aparece uma energia de interação entre eles:  $V_{SL} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_{\text{internal}}$

$$V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{1}{r} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{2m_e c^2} = \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

A diferença de energia entre estados com  $j = \ell + \frac{1}{2}$  ou com  $j = \ell - \frac{1}{2}$  é:

$$\delta E_{SL} = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 (2\ell + 1)} \left( \frac{1}{\ell + 1} + \frac{1}{\ell} \right) = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 \ell (\ell + 1)}$$

# Átomos multi-eletrônicos

## Indistinguibilidade

2 partículas idênticas em 1 caixa infinitamente rígida (potencial  $\infty$ ), sem interação entre elas.

Funções de onda têm extensão finita  $\Rightarrow$  superposição  $\Rightarrow$  indistinguibilidade. O tratamento quântico exige uma formulação na qual a indistinguibilidade apareça explicitamente.

**Resultados de observáveis obtidos por cálculos de MQ não podem depender da possibilidade de identificação de partículas idênticas.**

Descrição usa combinações lineares dos 2 estados:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$\psi_T(1,2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$  e  $\psi_T(1,2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$  são soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo para a energia total  $E_T$ . Como a eq. é linear em  $\psi_T$ ,  $\psi_S$  e  $\psi_A$  também são soluções (degeneradas). O fator  $1/\sqrt{2}$  garante a normalização.

Degenerescência de troca! (a diferença entre as autofunções está relacionada com a troca das coordenadas das partículas). Trocando  $1 \leftrightarrow 2$ , temos:

$$\psi_S(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_S(1,2)$$

$$\psi_A(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_A(1,2)$$

No entanto, as densidades de probabilidade não se alteram com a troca de partículas:  $|\psi_S(1,2)|^2 = |\psi_S(2,1)|^2$  e  $|\psi_A(1,2)|^2 = |\psi_A(2,1)|^2$

# Princípio de exclusão, de Pauli

1925, Pauli, estudando os níveis de energia e o comportamento de átomos multi-eletrônicos, enunciou o princípio de exclusão, na sua condição fraca:

**Em um átomo multi-eletrônico nunca pode haver mais de 1  $e^-$  ocupando o mesmo estado quântico.**

Essa é uma propriedade dos  $e^-$  e não dos átomos. Vale para qualquer sistema que contenha  $e^-$ . Vamos ver o que acontece com a autofunção anti-simétrica de 2 partículas idênticas se elas estiverem no mesmo estado:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)] = 0 !!$$

Condição forte: **um sistema constituído de vários  $e^-$  deve ser descrito por uma autofunção total antissimétrica.**

A condição forte satisfaz a fraca e também à exigência de indistinguibilidade, que impõe autofunções de simetria bem definida.

# Forças de troca

Consideremos um sistema de 2  $e^-$ , desprezando a interação entre eles (como se eles não tivessem carga). A autofunção total deve ser antissimétrica:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \Rightarrow \text{as autofunções espaciais são:}$$

$$\psi_{\text{espac.}}^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad \psi_a \text{ e } \psi_b \text{ são normalizadas e } a \text{ e } b \text{ representam os conjuntos de}$$

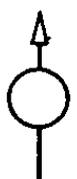
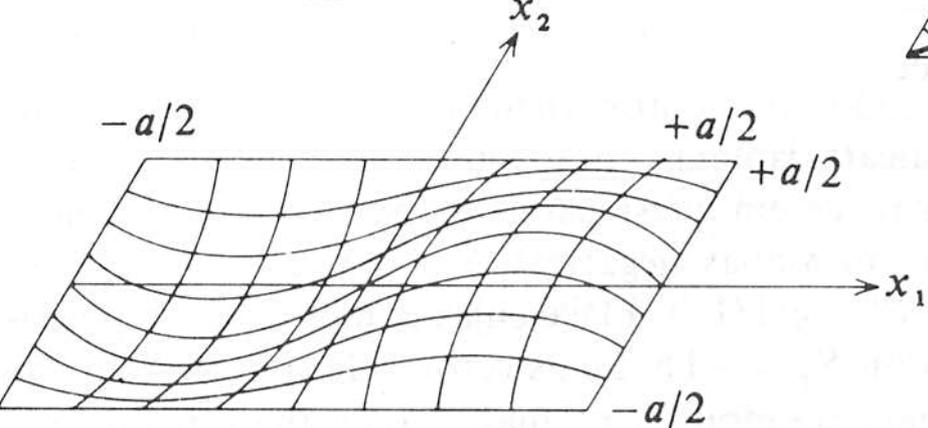
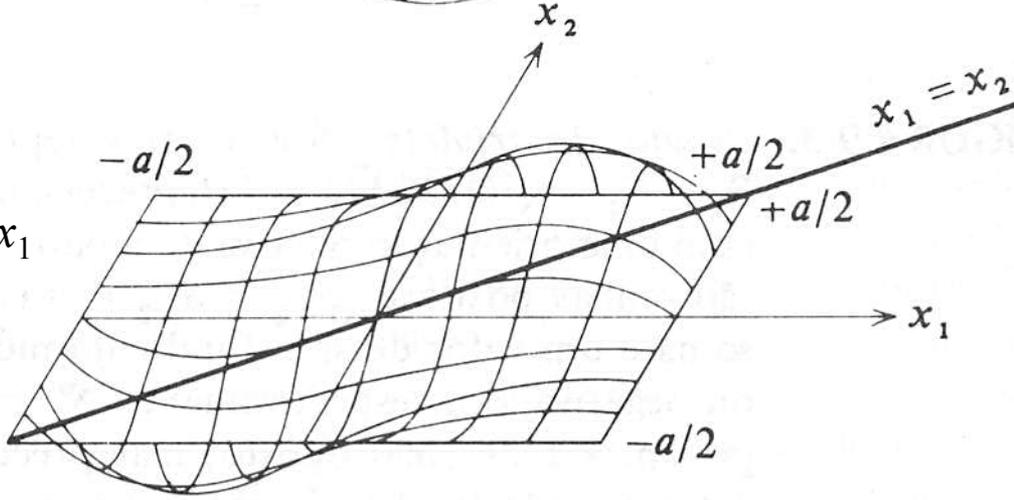
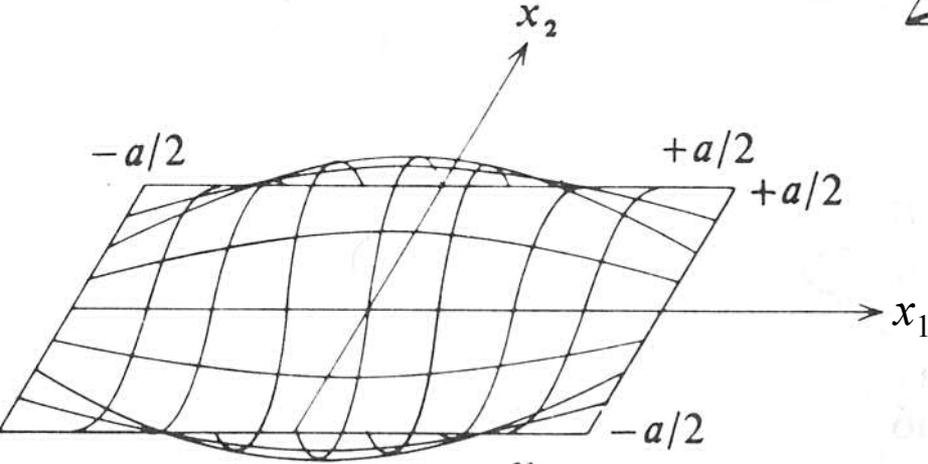
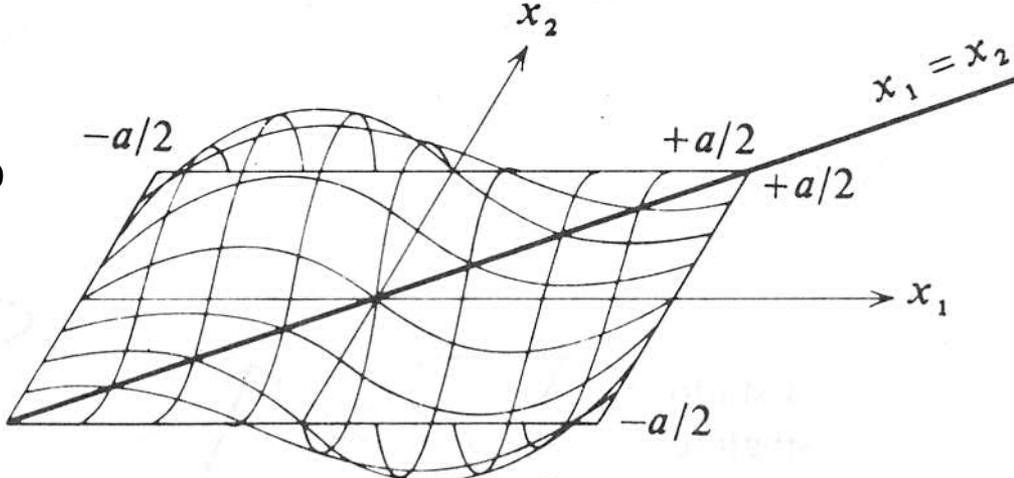
$$\psi_{\text{espac.}}^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad 3 \text{ números quânticos espaciais.}$$

As autofunções de spin são:

$$\psi_{\text{spin}}^A = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)] \quad (\text{Singleto})$$

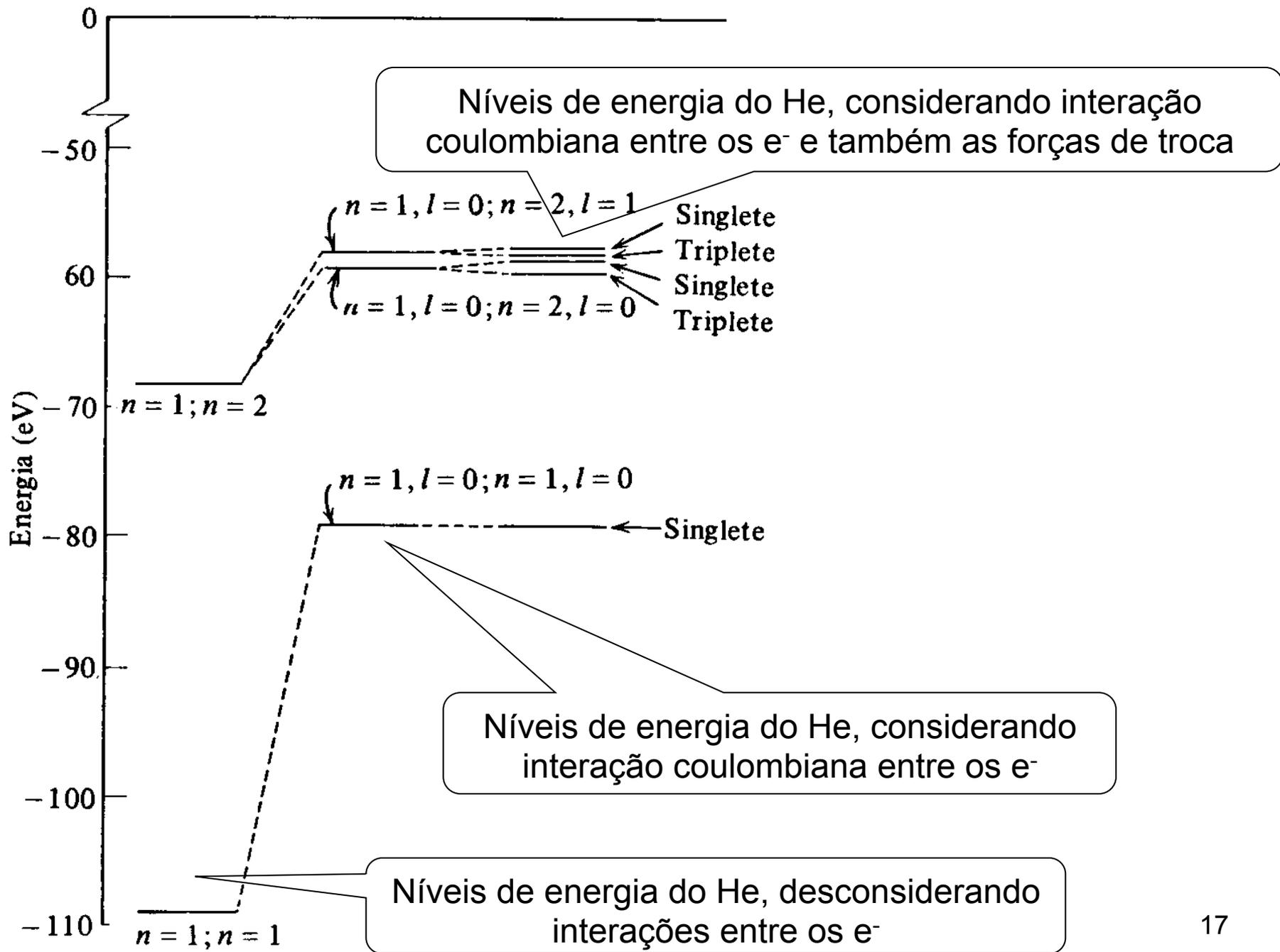
$$\psi_{\text{spin}}^S = \begin{cases} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)] \\ (\downarrow\downarrow) \end{cases} \quad (\text{Tripleto})$$

No caso da autofunção espacial antissimétrica, a probabilidade de encontrar os  $e^-$  juntos é  $\sim 0$ , enquanto que, no caso de spins antiparalelos, a probabilidade de encontrar os  $e^-$  próximos aumenta.

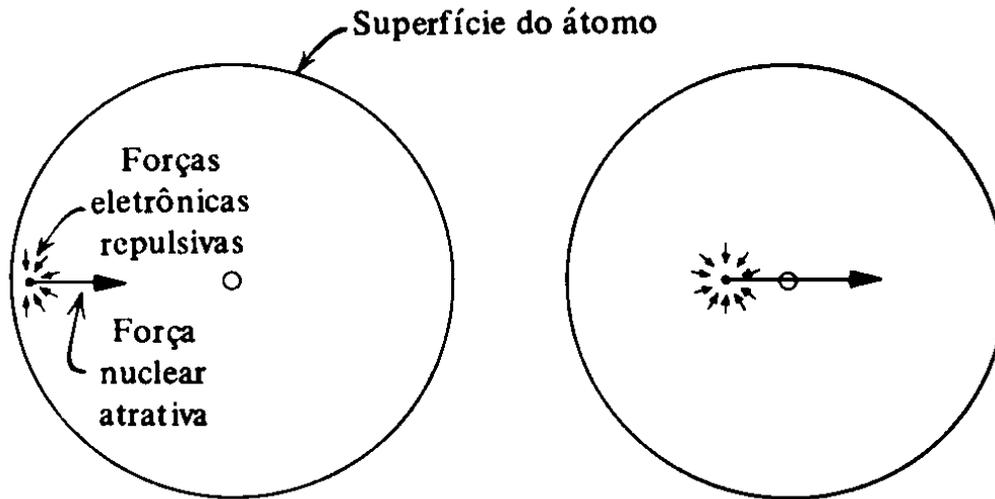


**Triplete**

**Singlete**



# A teoria de Hartree



Perto do núcleo:  $\sim +Ze$

Perto da borda:  $\sim +e (+Ze - [Z-1]e)$

1928, Douglas Hartree: resolver a eq. de Schrödinger independente de  $t$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + V(r) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

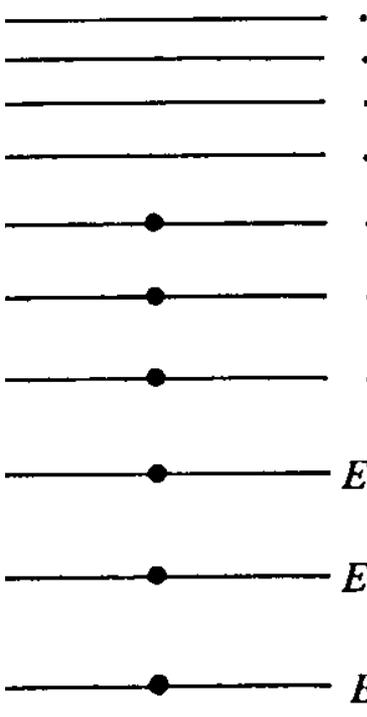
Problema: forma de  $V(r)$  não é conhecida inicialmente.

Proposta: tratamento autoconsistente. Ou seja,  $V(r)$  obtido a posteriori, a partir das distribuições de carga dos  $e^-$ , deve concordar com o  $V(r)$  usado para resolver a eq. de Schrödinger.

1) 1ª aproximação:  $V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & \text{se } r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & \text{se } r \rightarrow \infty \end{cases}$  + uma interpolação razoável no meio.

2) Resolve-se a eq. de Schrödinger para 1  $e^-$ , usando  $V(r)$  de 1). Com isso obtém-se as autofunções dos vários estados possíveis:

$\psi_\alpha(r, \theta, \phi); \psi_\beta(r, \theta, \phi); \psi_\gamma(r, \theta, \phi); \dots$  com energias totais:  $E_\alpha; E_\beta; E_\gamma; \dots$  sendo que  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  representam cada conjunto de 4 números quânticos.



3) Estado fundamental do átomo: os estados quânticos são preenchidos de maneira a minimizar a energia total do sistema, obedecendo à condição fraca do princípio de exclusão. Assim, teremos:  $\psi_\alpha(r_1, \theta_1, \phi_1); \psi_\beta(r_2, \theta_2, \phi_2); \dots$

4) Calcula-se a distribuição de carga eletrônica:  $-e\psi^*\psi$  para cada 1 dos  $e^-$  e soma-se a contribuição dos  $(Z - 1)$  outros  $e^-$  à contribuição do núcleo ( $Ze$ ), para definir a distribuição de carga vista por 1 determinado  $e^-$ .

5) Eletrodinâmica  $\Rightarrow$  calcula-se novo  $V(r)$  e faz-se a comparação com o  $V(r)$  de 1). Se estiver igual (dentro de uma precisão estipulada)  $\Rightarrow$  FIM. Se não  $\Rightarrow$  volta para o 2).

Depois de alguns ciclos o potencial deve convergir e a solução final está determinada.

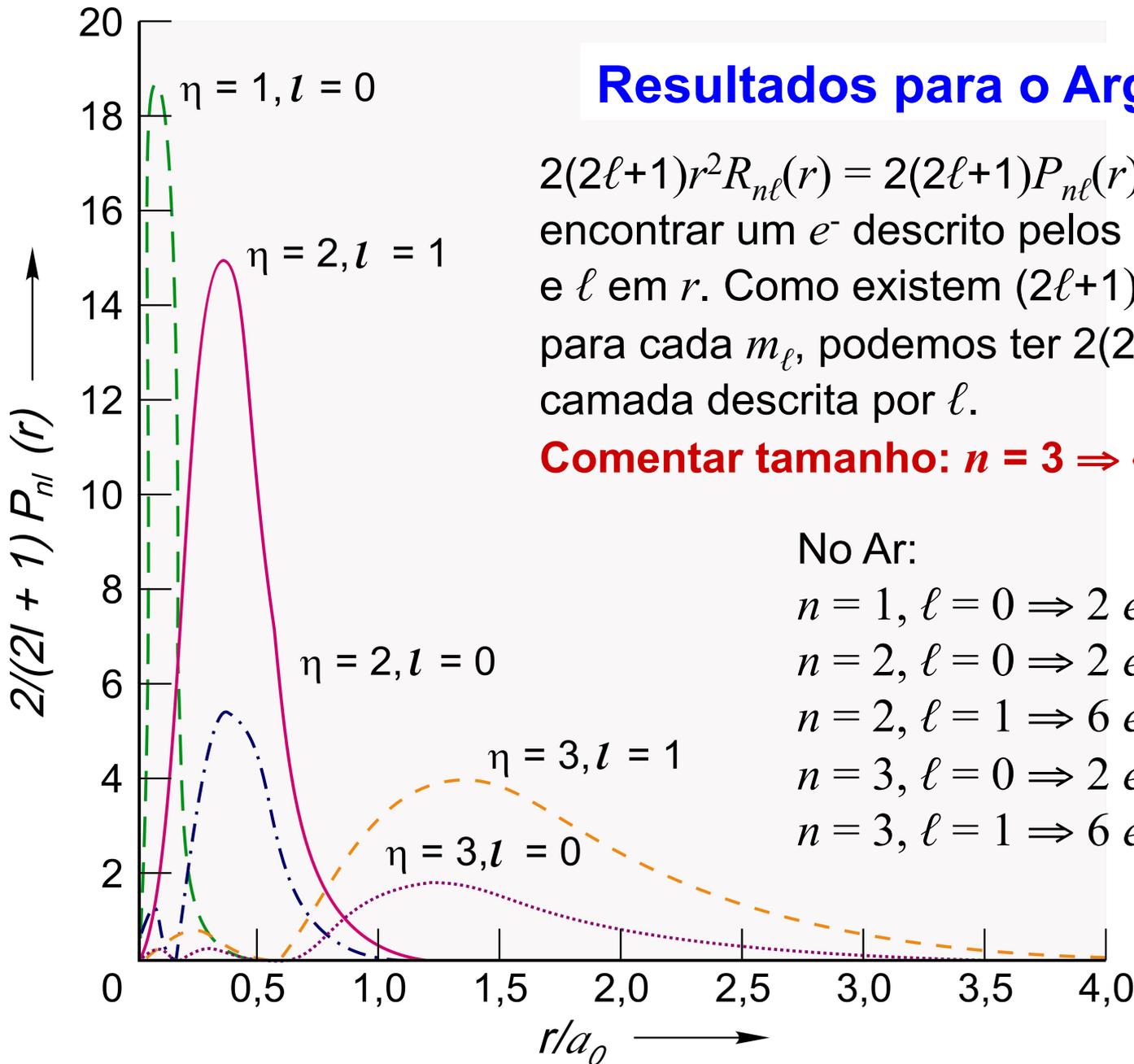
## Resultados

As autofunções obtidas pela teoria de Hartree são muito próximas àquelas obtidas para um átomo monoelétrônico, pois ambas se baseiam em potenciais com simetria esférica:  $\psi_{n\ell m_\ell m_s} = R_{n\ell}(r)\Theta_{\ell m_\ell}(\theta)\Phi_{m_\ell}(\varphi)[m_s]$

## Resultados para o Argônio, $Z = 18$

$2(2\ell+1)r^2R_{n\ell}(r) = 2(2\ell+1)P_{n\ell}(r) \rightarrow$  probabilidade de encontrar um  $e^-$  descrito pelos números quânticos  $n$  e  $\ell$  em  $r$ . Como existem  $(2\ell+1)$  possíveis  $m_\ell$  e 2  $m_s$  para cada  $m_\ell$ , podemos ter  $2(2\ell+1)$   $e^-$  em cada camada descrita por  $\ell$ .

**Comentar tamanho:  $n = 3 \Rightarrow \langle r \rangle \approx 1,5a_0$**



No Ar:

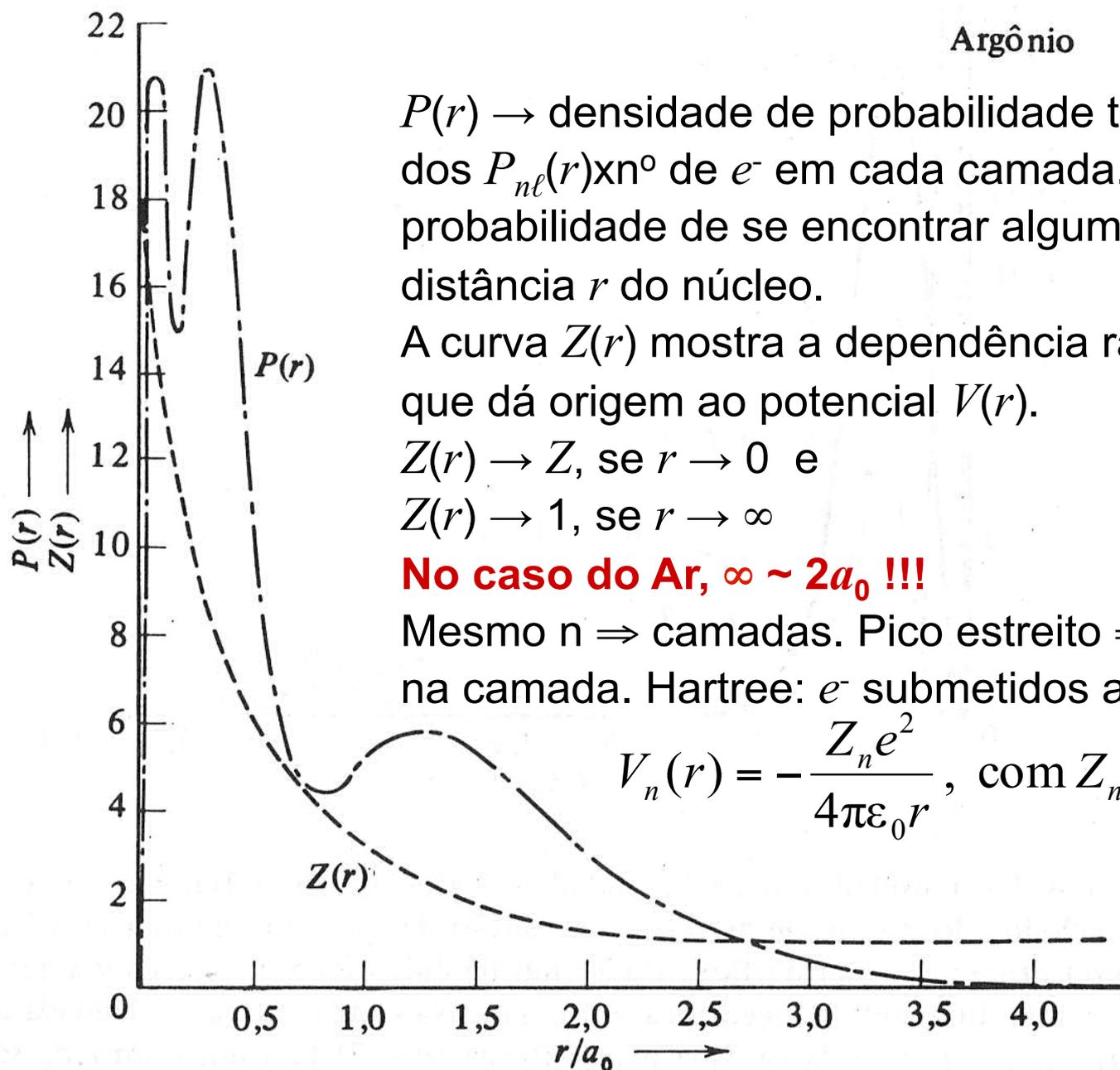
$$n = 1, \ell = 0 \Rightarrow 2 e^-$$

$$n = 2, \ell = 0 \Rightarrow 2 e^-$$

$$n = 2, \ell = 1 \Rightarrow 6 e^-$$

$$n = 3, \ell = 0 \Rightarrow 2 e^-$$

$$n = 3, \ell = 1 \Rightarrow 6 e^-$$



$P(r) \rightarrow$  densidade de probabilidade total. Soma sobre  $n$  e  $\ell$  dos  $P_{n\ell}(r) \times n^0$  de  $e^-$  em cada camada. Assim,  $P(r)$  dá a probabilidade de se encontrar algum  $e^-$  a uma certa distância  $r$  do núcleo.

A curva  $Z(r)$  mostra a dependência radial da carga efetiva que dá origem ao potencial  $V(r)$ .

$Z(r) \rightarrow Z$ , se  $r \rightarrow 0$  e

$Z(r) \rightarrow 1$ , se  $r \rightarrow \infty$

**No caso do Ar,  $\infty \sim 2a_0$  !!!**

Mesmo  $n \Rightarrow$  camadas. Pico estreito  $\Rightarrow Z(r)$  bem definido na camada. Hartree:  $e^-$  submetidos a um potencial:

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ com } Z_n = Z(r) \text{ na camada}$$

TABELA 9-2. Ordenação em Energia das Subcamadas Populadas Mais Externas

Só para elas!

Números Quânticos $n, l$	Nome da Subcamada	Capacidade da Subcamada $2(2l + 1)$
—	—	—
—	—	—
6,2	6d	10
5,3	5f	14
7,0	7s	2
-----		
6,1	6p	6
5,2	5d	10
4,3	4f	14
6,0	6s	2
-----		
5,1	5p	6
4,2	4d	10
5,0	5s	2
-----		
4,1	4p	6
3,2	3d	10
4,0	4s	2
-----		
3,1	3p	6
3,0	3s	2
-----		
2,1	2p	6
2,0	2s	2
-----		
1,0	1s	2

Dependência em  $l$  da energia das sub-camadas pode ser + importante do que a de  $n$ . Mas só para as sub-camadas externas com  $n$  elevado.

Atenção no externa

Inversão 3d 4s

↑  
Energia crescente (menos negativa)

**Regra:** para um dado  $n$ , a subcamada externa de menor  $l$  tem menor  $E$ . Para um dado  $l$ , a subcamada externa de menor  $n$  tem menor  $E$ .

$np \rightarrow (n+1)s$

Esse efeito se acentua quando  $n$  cresce:  $7s < 5f$

← Menor energia (mais negativa)

Closed shells

Alkalies

Alkaline earths

Rare Halogens gases

Groups:

1

2

13

14

15

16

17

18

1 <b>H</b> $1s$	
3 <b>Li</b> $1s^2 2s^1$	4 <b>Be</b> $2s^2$
11 <b>Na</b> $2s^2 2p^6 3s^1$	12 <b>Mg</b> $3s^2$
19 <b>K</b> $3s^2 3p^6 4s^1$	20 <b>Ca</b> $4s^2$
37 <b>Rb</b> $3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$	38 <b>Sr</b> $5s^2$
55 <b>Cs</b> $4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$	56 <b>Ba</b> $6s^2$
87 <b>Fr</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^1$	88 <b>Ra</b> $7s^2$

Transition elements

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 <b>Sc</b> $3d^1 4s^2$	22 <b>Ti</b> $3d^2 4s^2$	23 <b>V</b> $3d^3 4s^2$	24 <b>Cr</b> $3d^5 4s^1$	25 <b>Mn</b> $3d^5 4s^2$	26 <b>Fe</b> $3d^6 4s^2$	27 <b>Co</b> $3d^7 4s^2$	28 <b>Ni</b> $3d^8 4s^2$	29 <b>Cu</b> $3d^{10} 4s^1$	30 <b>Zn</b> $3d^{10} 4s^2$	
39 <b>Y</b> $4d^1 5s^2$	40 <b>Zr</b> $4d^2 5s^2$	41 <b>Nb</b> $4d^4 5s^1$	42 <b>Mo</b> $4d^5 5s^1$	43 <b>Tc</b> $4d^5 5s^2$	44 <b>Ru</b> $4d^7 5s^1$	45 <b>Rh</b> $4d^8 5s^1$	46 <b>Pd</b> $4d^{10}$	47 <b>Ag</b> $4d^{10} 5s^1$	48 <b>Cd</b> $4d^{10} 5s^2$	
57 <b>La</b> $5d^1 6s^2$	72 <b>Hf</b> $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 <b>Ta</b> $4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 <b>W</b> $4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 <b>Re</b> $4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 <b>Os</b> $4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 <b>Ir</b> $4f^{14} 5d^7 6s^1$	78 <b>Pt</b> $4f^{14} 5d^9 6s^1$	79 <b>Au</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	80 <b>Hg</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	
89 <b>Ac</b> $6d^1 7s^2$	104 <b>Rf</b> $5f^{14} 6d^2 7s^2$	105 <b>Db</b> $5f^{14} 6d^3 7s^2$	106 <b>Sg</b> $5f^{14} 6d^4 7s^2$	107 <b>Bh</b> $5f^{14} 6d^5 7s^2$	108 <b>Hs</b> $5f^{14} 6d^6 7s^2$	109 <b>Mt</b> $5f^{14} 6d^7 7s^2$	110 <b>Uu</b> $5f^{14} 6d^8 7s^1$	111 <b>Uu</b> $5f^{14} 6d^{10} 7s^1$	112 <b>Uu</b> $5f^{14} 6d^{10} 7s^2$	

5 <b>B</b> $2s^2 2p^1$	6 <b>C</b> $2s^2 2p^2$	7 <b>N</b> $2s^2 2p^3$	8 <b>O</b> $2s^2 2p^4$	9 <b>F</b> $2s^2 2p^5$	10 <b>Ne</b> $2s^2 2p^6$
13 <b>Al</b> $3s^2 3p^1$	14 <b>Si</b> $3s^2 3p^2$	15 <b>P</b> $3s^2 3p^3$	16 <b>S</b> $3s^2 3p^4$	17 <b>Cl</b> $3s^2 3p^5$	18 <b>Ar</b> $3s^2 3p^6$
31 <b>Ga</b> $3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 <b>Ge</b> $3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 <b>As</b> $3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 <b>Se</b> $3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 <b>Br</b> $3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 <b>Kr</b> $3d^{10} 4s^2 4p^6$
49 <b>In</b> $4d^{10} 5s^2 5p^1$	50 <b>Sn</b> $4d^{10} 5s^2 5p^2$	51 <b>Sb</b> $4d^{10} 5s^2 5p^3$	52 <b>Te</b> $4d^{10} 5s^2 5p^4$	53 <b>I</b> $4d^{10} 5s^2 5p^5$	54 <b>Xe</b> $4d^{10} 5s^2 5p^6$
81 <b>Tl</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	82 <b>Pb</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	83 <b>Bi</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	84 <b>Po</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	85 <b>At</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	86 <b>Rn</b> $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

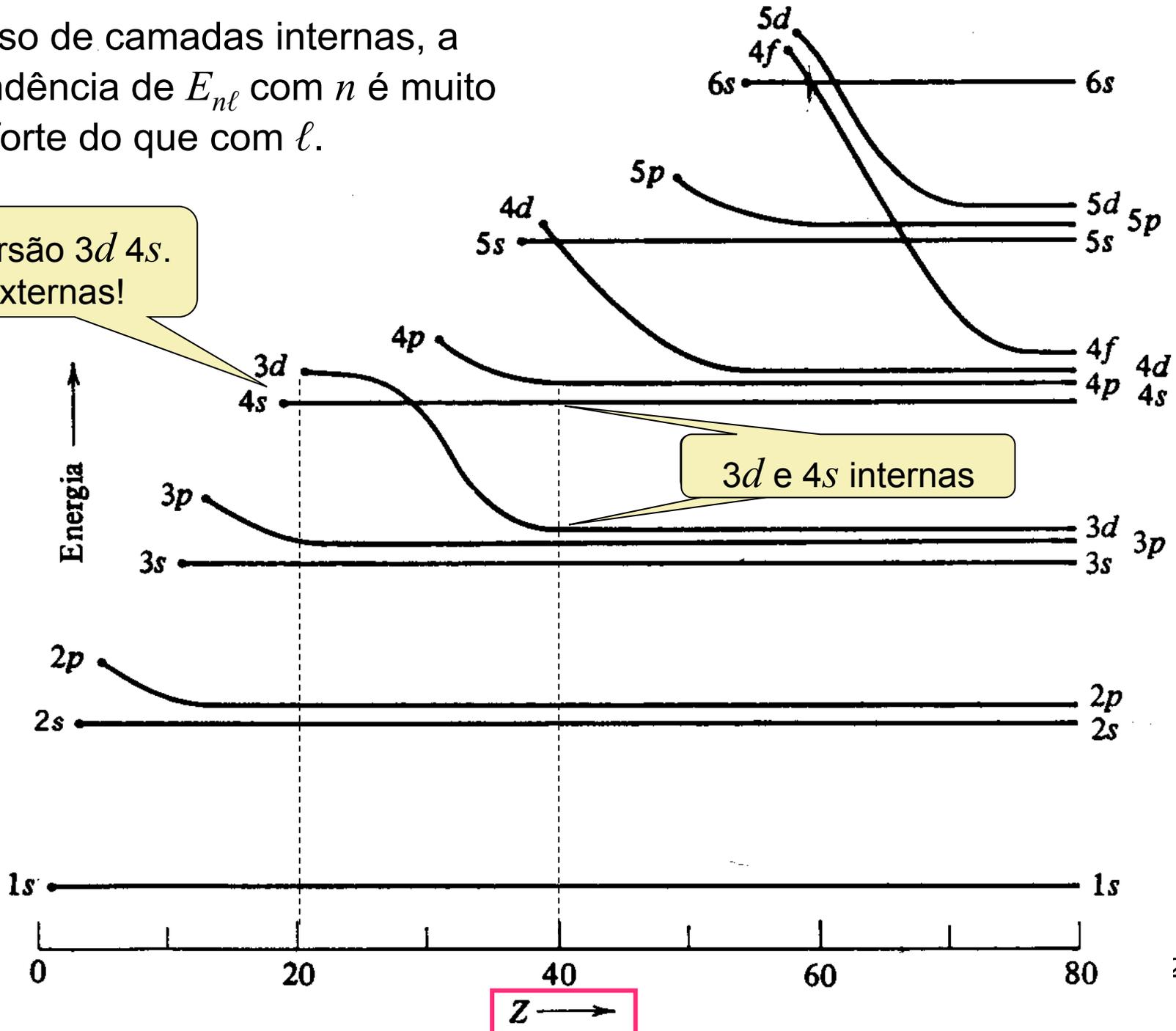
Lanthanides

Actinides

58 <b>Ce</b> $4f^2 6s^2$	59 <b>Pr</b> $4f^3 6s^2$	60 <b>Nd</b> $4f^4 6s^2$	61 <b>Pm</b> $4f^5 6s^2$	62 <b>Sm</b> $4f^6 6s^2$	63 <b>Eu</b> $4f^7 6s^2$	64 <b>Gd</b> $4f^7 6s^2 5d^1$	65 <b>Tb</b> $4f^9 6s^2$	66 <b>Dy</b> $4f^{10} 6s^2$	67 <b>Ho</b> $4f^{11} 6s^2$	68 <b>Er</b> $4f^{12} 6s^2$	69 <b>Tm</b> $4f^{13} 6s^2$	70 <b>Yb</b> $4f^{14} 6s^2$	71 <b>Lu</b> $4f^{14} 5d^1 6s^2$
90 <b>Th</b> $6d^2 7s^2$	91 <b>Pa</b> $5f^2 6d^1 7s^2$	92 <b>U</b> $5f^3 6d^1 7s^2$	93 <b>Np</b> $5f^4 6d^1 7s^2$	94 <b>Pu</b> $5f^6 7s^2$	95 <b>Am</b> $5f^7 7s^2$	96 <b>Cm</b> $5f^7 6d^1 7s^2$	97 <b>Bk</b> $5f^8 6d^1 7s^2$	98 <b>Cf</b> $5f^{10} 7s^2$	99 <b>Es</b> $5f^{11} 7s^2$	100 <b>Fm</b> $5f^{12} 7s^2$	101 <b>Md</b> $5f^{13} 7s^2$	102 <b>No</b> $5f^{14} 7s^2$	103 <b>Lr</b> $5f^{14} 6d^1 7s^2$

No caso de camadas internas, a dependência de  $E_{nl}$  com  $n$  é muito mais forte do que com  $\ell$ .

Inversão 3d 4s.  
Externas!

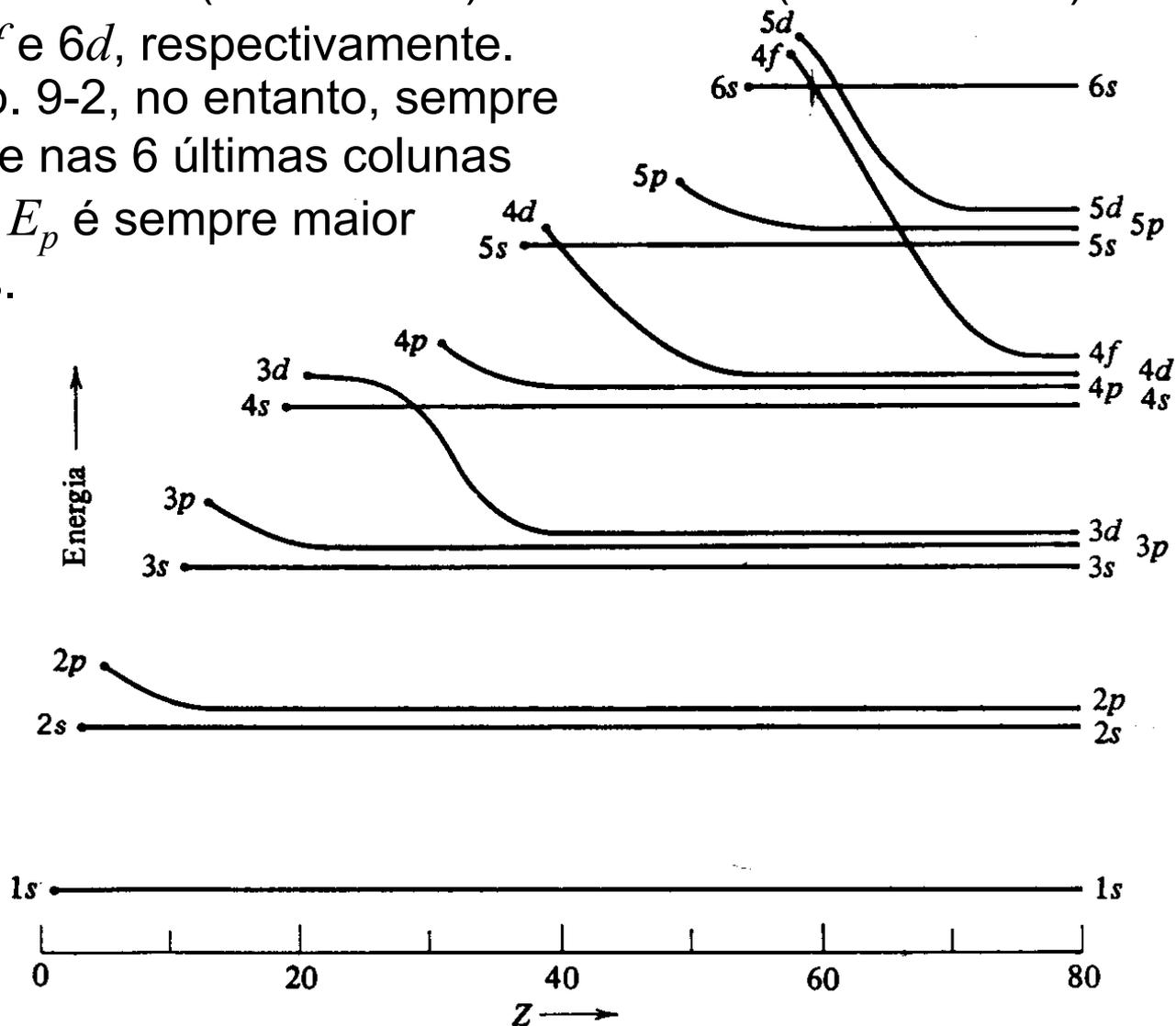


Existem trocas de configuração entre  $3d$  e  $4s$ , entre  $4d$  e  $5s$  ( $^{43}\text{Tc}$  e  $^{45}\text{Rh}$ ) e entre  $5d$  e  $6s$ . Diferenças de energia devem ser tão pequenas que outros fatores (spin-órbita, etc.) podem ter influência e haver troca da ordem em relação à da tab. 9-2. Terras raras ( $Z = 58$  a  $71$ ) e actinídeos ( $Z = 90$  a  $103$ ) têm trocas de  $4f$  e  $5d$  e  $5f$  e  $6d$ , respectivamente.

Algumas previsões da tab. 9-2, no entanto, sempre acertam: nas 2 primeiras e nas 6 últimas colunas não existem inversões  $\Rightarrow E_p$  é sempre maior que  $E_s$  ou  $E_d$  precedentes.

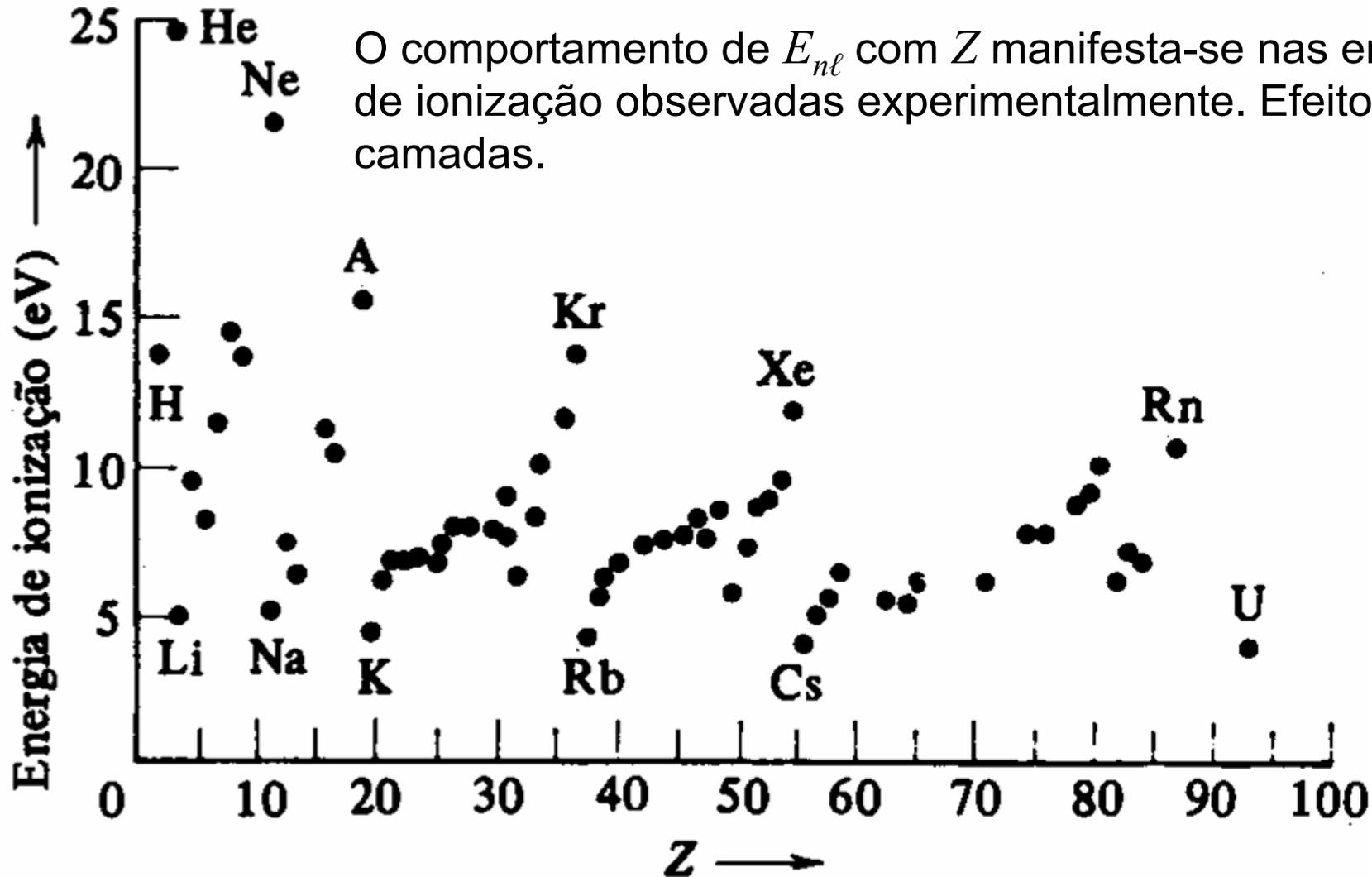
Vimos, também, que depois de uma  $np$  vem sempre uma  $(n+1)s$ , com  $E_{(n+1)s} > E_{(n)p}$ , sempre, com diferenças de energia bastante grandes (ver fig.). Com isso,

$r_{(n+1)s} > r_{np} \Rightarrow V(r)$  menor  $\Rightarrow e^-$  menos ligado.

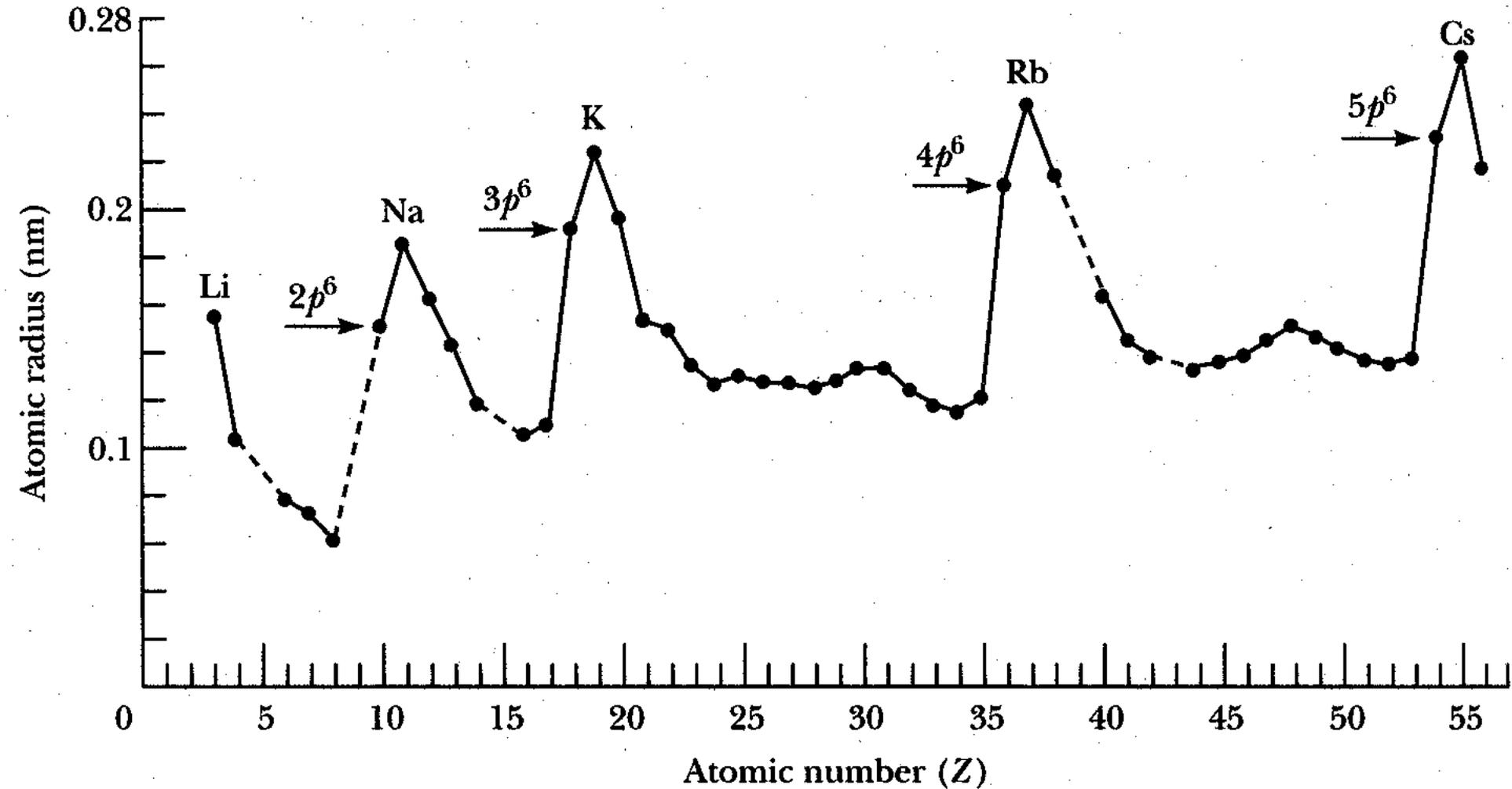


# Energia de ionização

Energia para ionizar o átomo  $\Rightarrow$  produzir sistema  $X^+ + e^-$

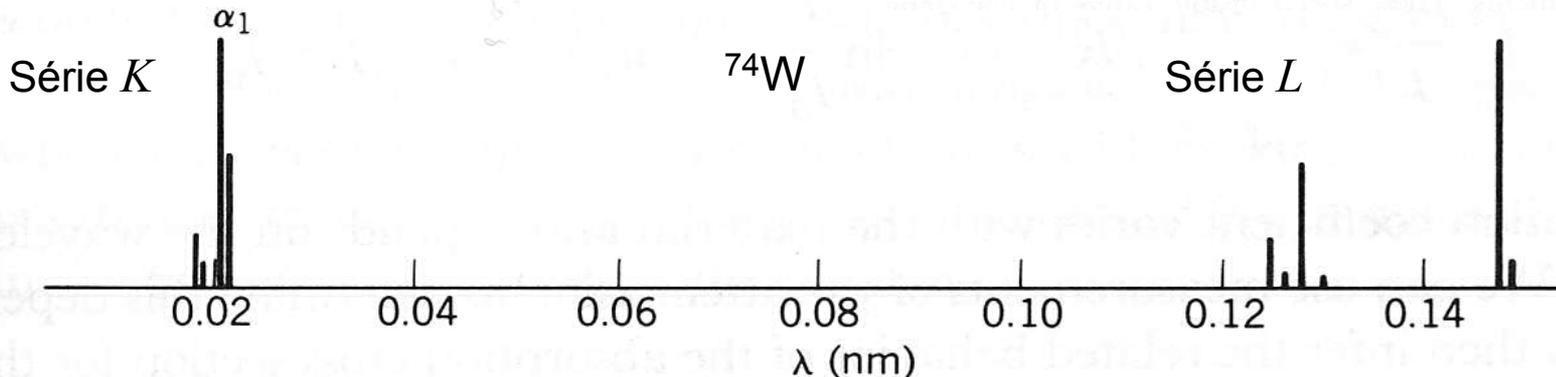
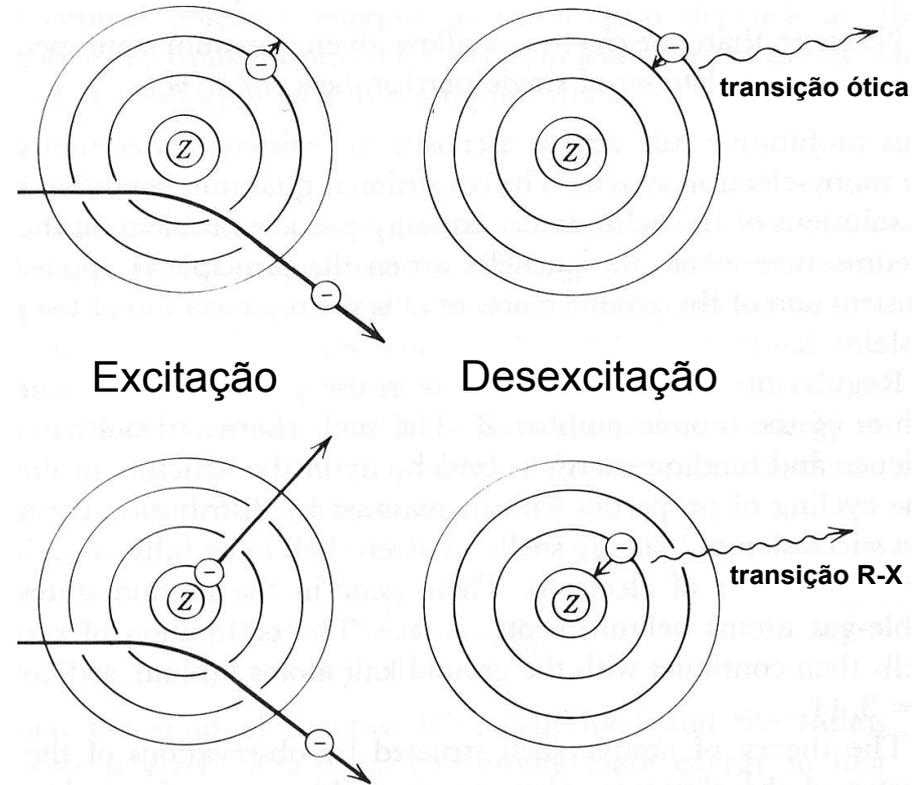


# Raios atômicos



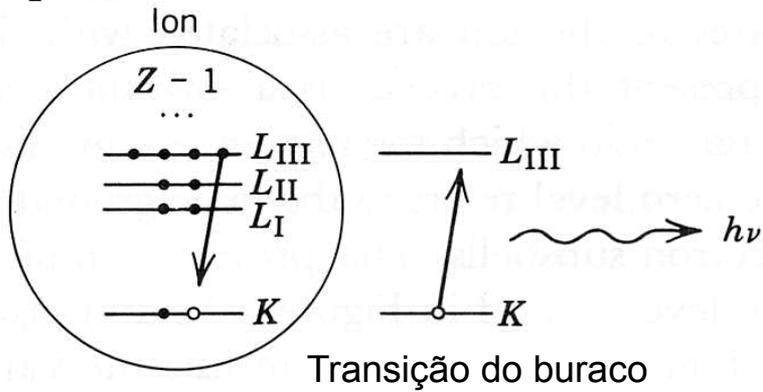
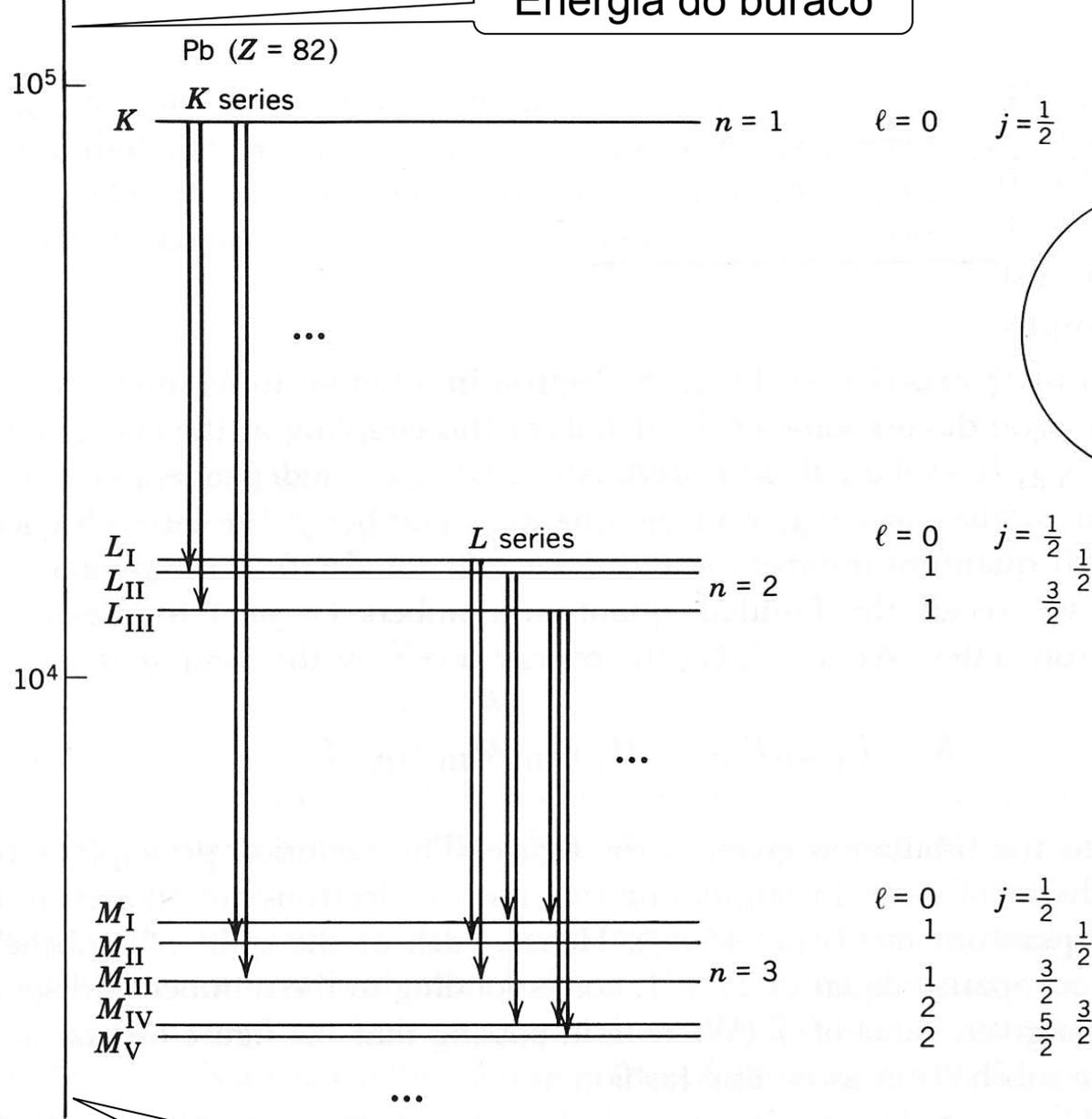
# Espectros de R-X

A organização da tabela periódica reflete a distribuição dos  $e^-$  nas camadas mais externas dos átomos. No entanto, é importante lembrar que a teoria de camadas também governa as camadas internas dos átomos, onde os  $e^-$  são muito mais ligados e as energias envolvidas mais intensas. Essa organização interna pode ser examinada por meio dos espectros de R-X emitidos quando ocorrem transições nessas camadas.



Energy (eV)

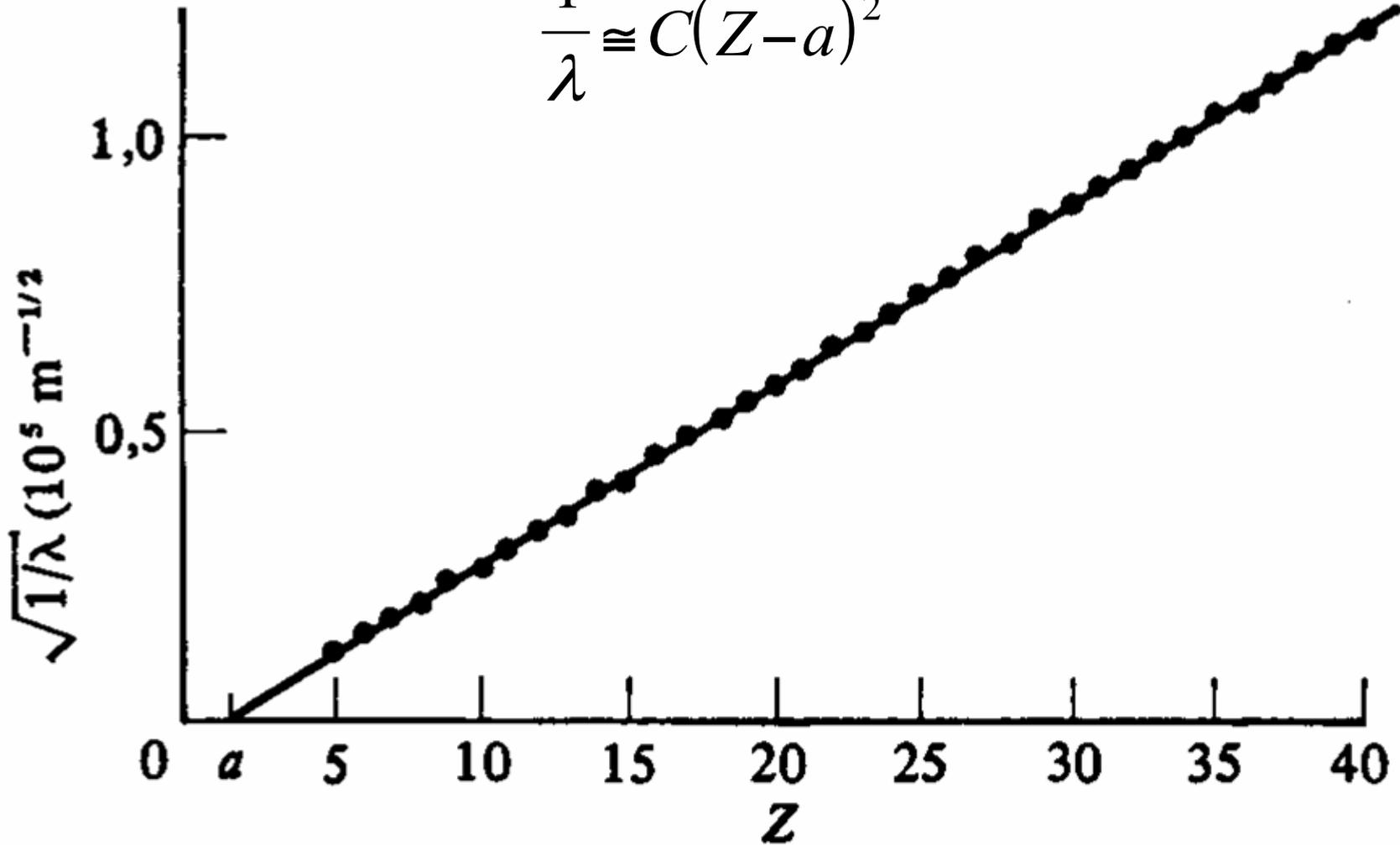
Energia do buraco



Escala logarítmica!

# Moseley, 1913

$$\frac{1}{\lambda} \cong C(Z-a)^2$$



# Estatística Quântica

Boltzmann → física clássica

- partículas idênticas distinguíveis quando em estados de energia diferentes;
- a presença de uma partícula em um estado particular, não altera a probabilidade de outra partícula ocupar aquele estado.

MQ → partículas indistinguíveis  $\Rightarrow$  a presença de uma partícula em um determinado estado influencia drasticamente o comportamento das outras.

Férmions (partículas com spin semi-inteiro): se existem  $n$  férmions em um estado quântico, a probabilidade de que um outro se junte a eles é reduzida por um fator  $(1 - n)$  do que seria a probabilidade se não houvesse a exigência de indistinguibilidade.

Bósons (partículas com spin inteiro): se existem  $n$  bósons em um estado quântico, a probabilidade de que um outro se junte a eles é aumentada por um fator  $(1 + n)$  do que seria a probabilidade se não houvesse a exigência de indistinguibilidade.

Vamos ver o caso de 2 bósons. A autofunção simétrica (indistinguibilidade) é dada por:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

2 partículas no mesmo estado  $\Rightarrow$  basta fazer  $\alpha \rightarrow \beta$ :

# Funções de distribuição quânticas

Bose-Einstein: 
$$f_{\text{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

Fermi-Dirac: 
$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1}$$

Boltzmann (clássica): 
$$f_{\text{Boltz}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

Essas funções de distribuição fornecem a probabilidade de ocupação, por intervalo de energia, dos estados de um sistema à temperatura  $T$ . Cuidado, pois a taxa de ocupação (ou número médio de partículas por estado), requer o conhecimento de mais um parâmetro, que é a densidade de estados (e a informação de quantas partículas podem ocupar um determinado estado).

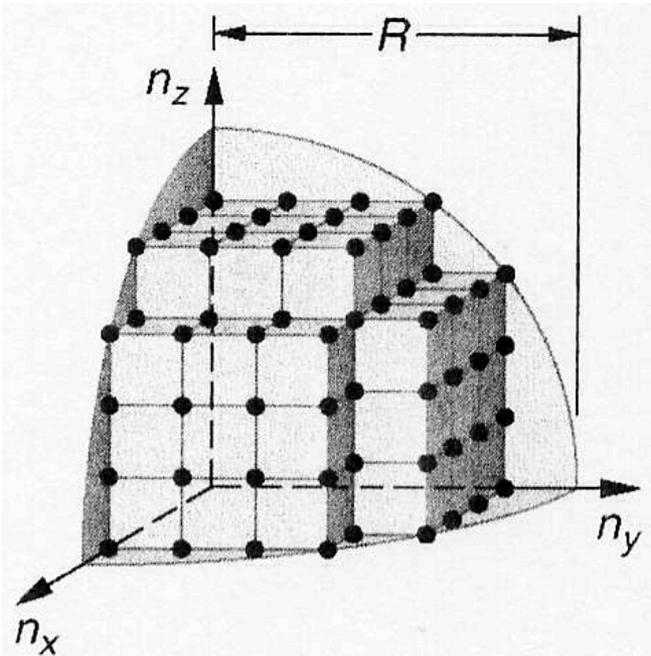
# Densidade de estados

Problema:  $N$  partículas (clássicas) confinadas em um volume  $V = L^3$ .

Níveis de energia para um poço infinito 3D de lado  $L$ :

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \text{ que podemos escrever: } E_n = E_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Que é a equação de 1 esfera de raio  $R = (E_n/E_0)^{1/2}$  no espaço  $n_x, n_y, n_z$ .



Assim, o número de estados abaixo de  $R$  é:

$$N = \left(\frac{1}{8}\right) \left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2}$$

E a densidade de estados:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{4} E_0^{-3/2} E^{1/2} = \frac{(2m)^{3/2} L^3}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}, \text{ ou}$$

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} = \frac{2\pi(2m)^{3/2} V}{h^3} E^{1/2}$$

Podemos então determinar a constante  $\alpha$  pela condição de normalização:

$$N = \int_0^{\infty} n_{\text{Boltz}}(E) dE = \int_0^{\infty} g(E) f_{\text{Boltz}}(E) dE = \int_0^{\infty} g(E) e^{-\alpha} e^{-E/kT} dE$$

Substituindo  $g(E)$ , temos: 
$$N = \frac{2\pi(2m)^{3/2} V}{h^3} e^{-\alpha} \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

Lembrando que:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}}; \text{ que } \Gamma(n+1) = n\Gamma(n); \text{ e que } \Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-E/kT} dE = \frac{\pi^{1/2}}{2(kT)^{-3/2}}$$

Ficamos então, com:

$$N = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} e^{-\alpha} \Rightarrow e^{\alpha} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N}$$

Vemos, então, que  $e^{\alpha}$  está associado a propriedades do sistema, como sua temperatura, a densidade de partículas ( $N/V$ ) e a massa dessas partículas.

## Limites de validade da distribuição de Maxwell-Boltzmann:

- partículas não relativísticas, pois usamos  $E_K = m v^2/2$ ;
- $\lambda \ll d$  (distância intermolecular muito maior que o comprimento de onda de de Broglie).

Mas:  $\lambda = h/p$  e  $p^2/2m = 3kT/2$ . Portanto:  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$ . Assim:

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad \text{ou,} \quad \left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} \ll 1$$

$$\text{Mas acabamos de ver que: } e^\alpha = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2} V}$$

$\Rightarrow e^{-\alpha} \ll 1$  para que a função de distribuição de Boltzmann possa ser usada.

Caso de 1 mol de  $H_2$  em CNTP:

$$\begin{aligned} e^{-\alpha} &= \frac{h^3 c^3 N}{(2\pi m c^2 kT)^{3/2} V} = \frac{(1,24 \text{ keV} \cdot \text{nm})^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{(2\pi \cdot 2 \text{ GeV} \cdot 0,025 \text{ eV})^{3/2} \cdot 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3} = \\ &= \frac{(1,24 \text{ eV} \cdot \text{m})^3 \cdot 6 \cdot 10^5}{(2\pi \cdot 2 \text{ eV} \cdot 25 \text{ eV})^{3/2} \cdot 22,4 \text{ m}^3 \cdot 10^6} = \frac{0,051}{(314)^{3/2}} = \frac{0,051}{5,5 \cdot 10^3} \approx 10^{-5} \ll 1 \end{aligned}$$

## Caso de $e^-$ de condução em um fio de prata.

A densidade da Ag é  $10,5 \text{ g/cm}^3$  e a massa molar é  $107,9 \text{ g/mol}$ . Vamos considerar 1  $e^-$  livre por átomo:

$$\frac{N}{V} = \frac{10,5 \text{ g/cm}^3}{107,9 \text{ g/mol}} 6 \cdot 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol} = 5,9 \cdot 10^{28} \text{ e}^-/\text{m}^3$$

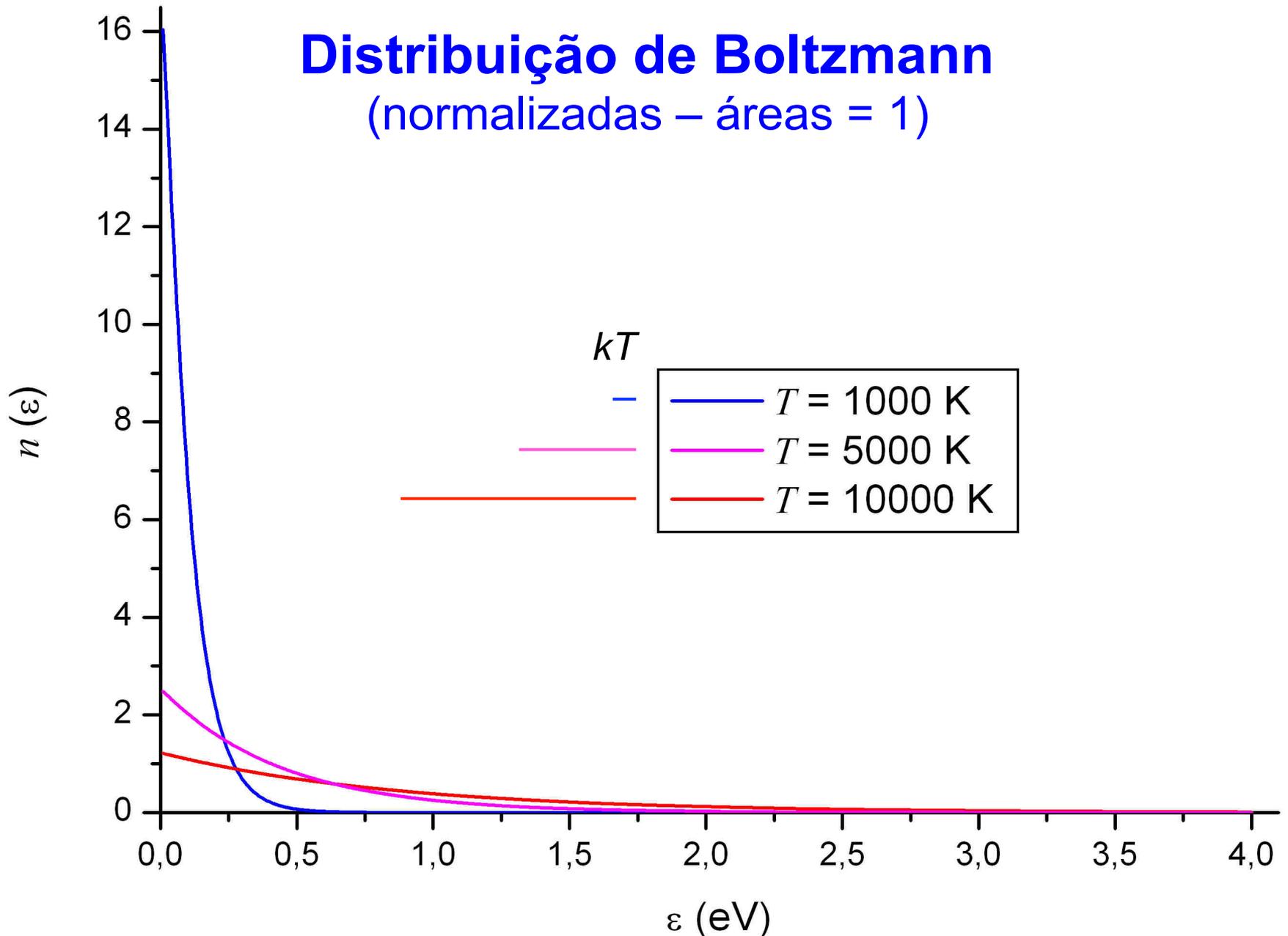
$$\begin{aligned} e^{-\alpha} &= \frac{h^3 c^3 N}{(2\pi m c^2 kT)^{3/2} V} = \frac{(1,24 \text{ keV} \cdot \text{nm})^3 \cdot 5,9 \cdot 10^{28}}{(2\pi \cdot 0,5 \text{ MeV} \cdot 0,025 \text{ eV})^{3/2} \text{ m}^3} = \\ &= \frac{(1,24 \text{ eV} \cdot \text{m})^3 \cdot 6 \cdot 10^{10}}{(\pi \cdot \text{eV} \cdot 25 \cdot 10^3 \text{ eV})^{3/2} \text{ m}^3} = \frac{11,2 \cdot 10^{10}}{2,2 \cdot 10^7} = 5,1 \cdot 10^3 \gg 1 \end{aligned}$$

Massa pequena e densidade alta  $\Rightarrow$  Boltzmann

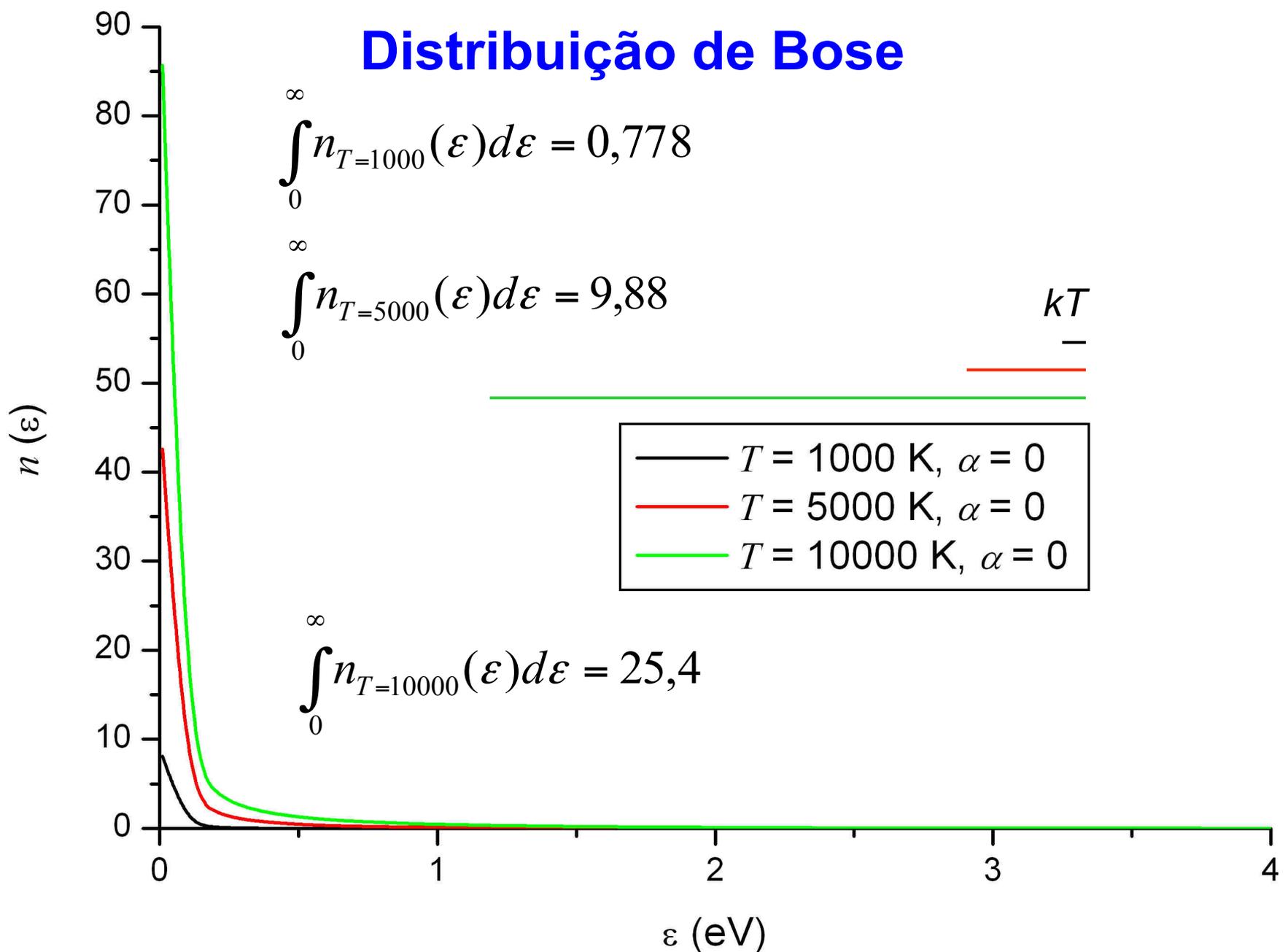


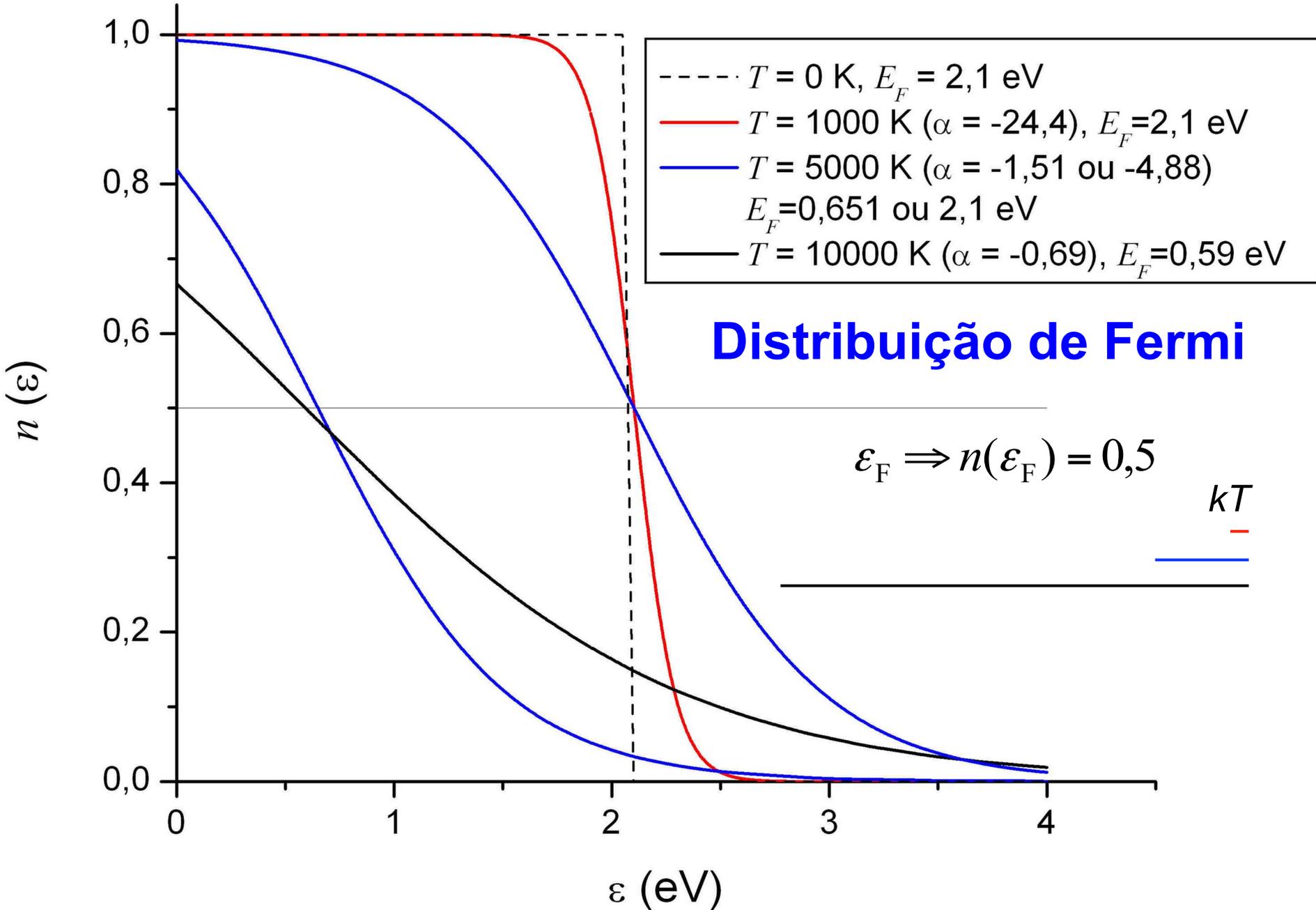
# Distribuição de Boltzmann

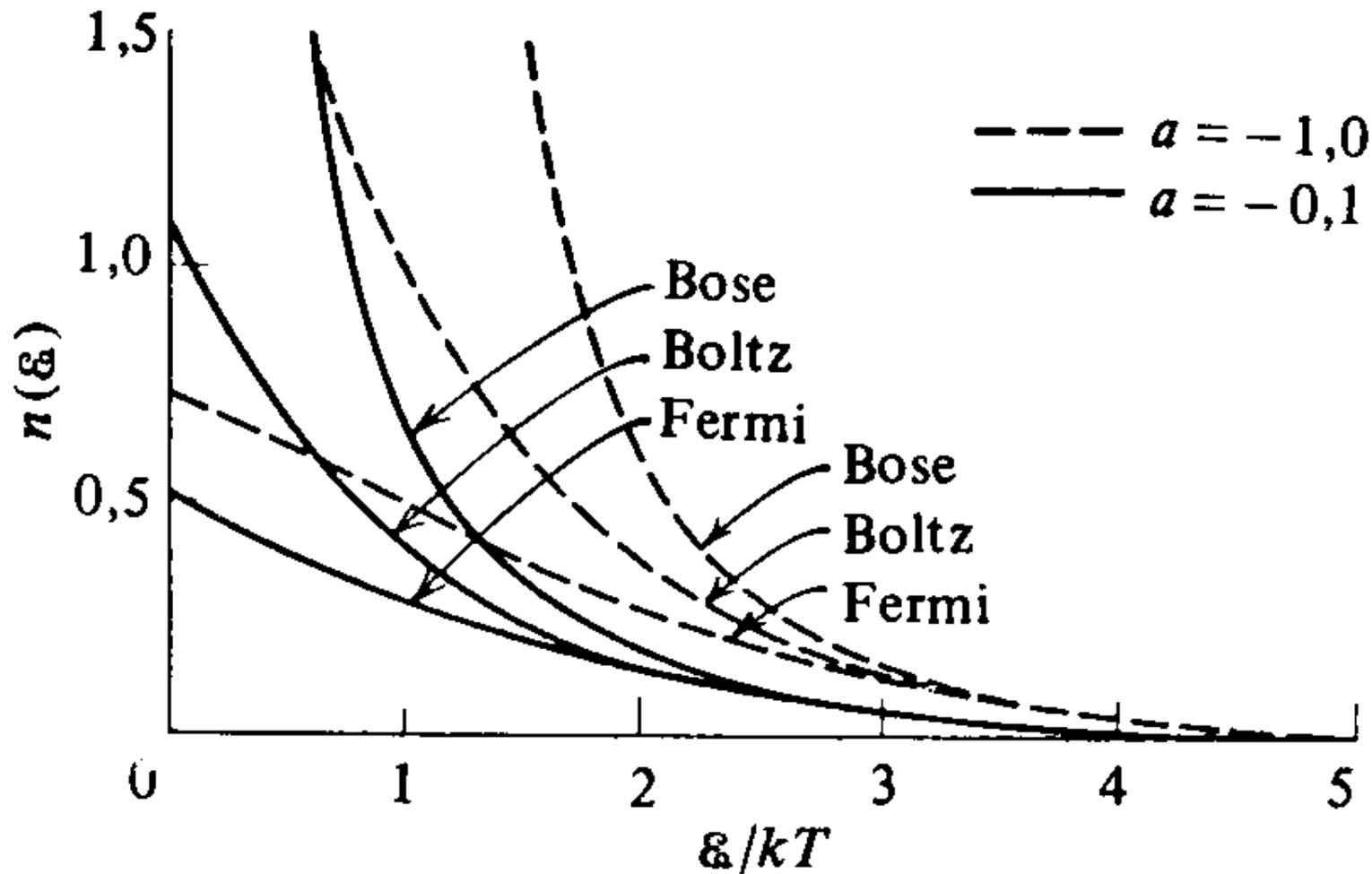
(normalizadas – áreas = 1)



# Distribuição de Bose







Limite  $\epsilon \gg kT \Rightarrow n_{\text{Boltz}} \sim n_{\text{Bose}} \sim n_{\text{Fermi}} \ll 1$

# Propriedades das distribuições

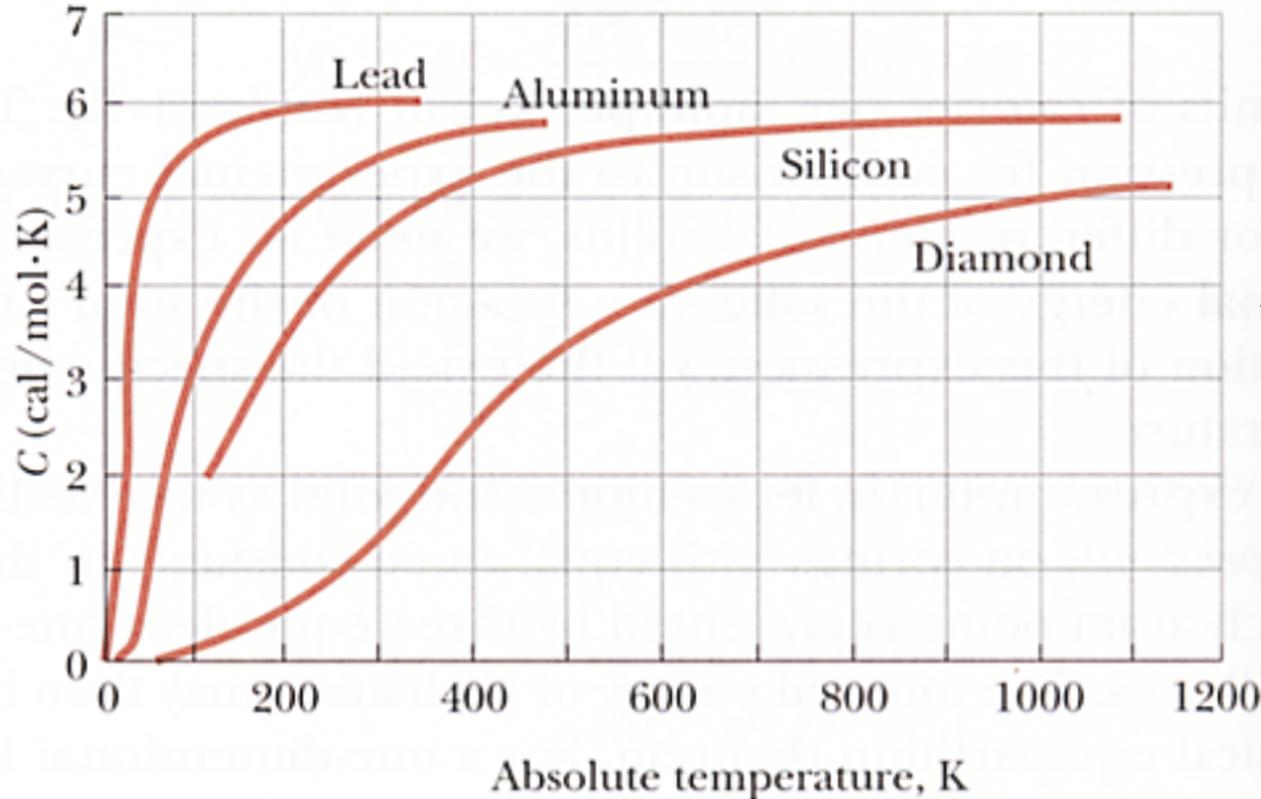
Distribuição	Características	Exemplo
Boltzmann	Partículas idênticas, mas distinguíveis	Gás ideal
Bose-Einstein	Partículas idênticas, indistinguíveis, que não obedecem ao Princípio de Exclusão (spin inteiro ou nulo)	Gás de fótons, $L^4He$
Fermi-Dirac	Partículas idênticas, indistinguíveis, que obedecem ao Princípio de Exclusão (spin semi-inteiro)	Gás de elétrons

# Calor específico de um sólido cristalino

Modelo clássico:  $N_A$  átomos, com 3 graus de liberdade de oscilação. Modelo clássico tem  $kT$  de energia associada a cada grau de liberdade. Assim,

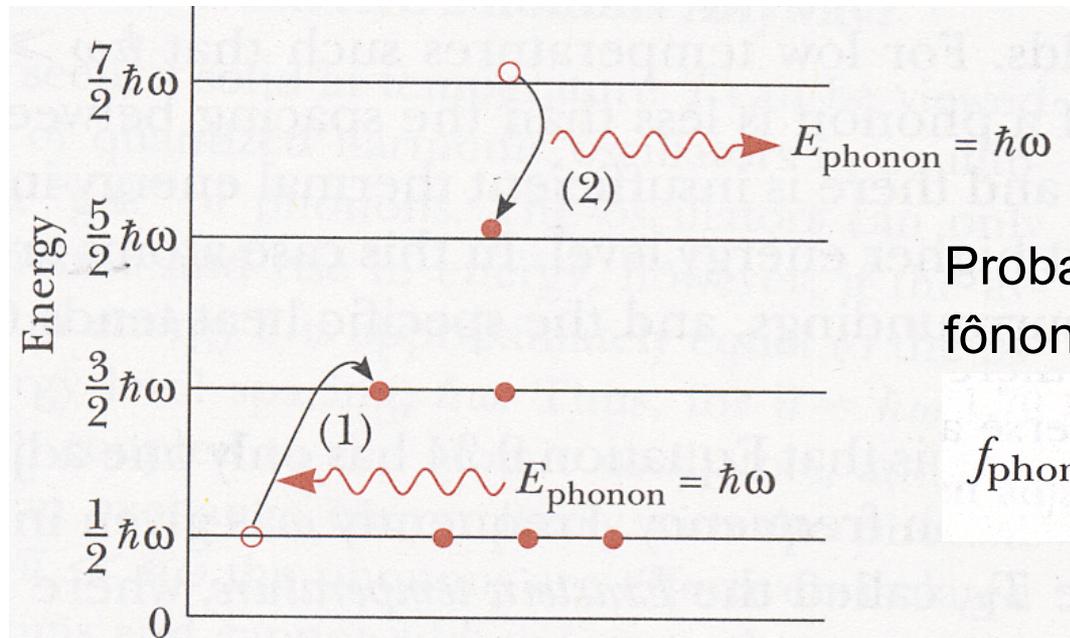
$$U = 3N_A kT = 3RT. \text{ Mas } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R$$

Lei de Dulong-Petit



$C_V \rightarrow 0$  se  $T \rightarrow 0$  K, variando com  $T^3$  para baixas  $T$ .

Einstein (1907): osciladores quantizados.



Probabilidade da existência de um fônon de energia  $\hbar\omega$  à temperatura  $T$ :

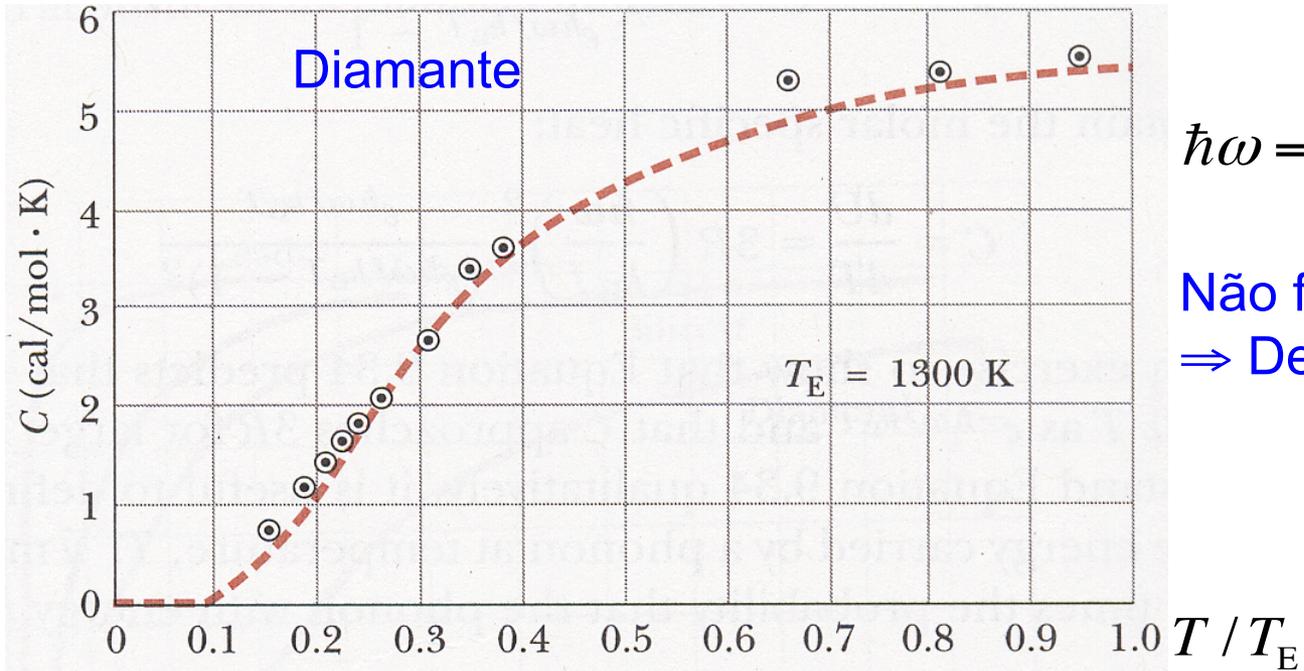
$$f_{\text{phonon}}(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

(Bose-Einstein)

A energia interna do sólido deve ser a energia contida nos fônons em 1 mol do sólido. Isso deve ser a probabilidade do fônon existir, vezes a energia por fônon,  $\hbar\omega$ , vezes o peso estatístico para 1 mol de sólido,  $g = 3N_A$ . Assim,

$$U = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \Rightarrow C = \frac{dU}{dT} = 3R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

Não tem o termo em  $T^3$



$$\hbar\omega = kT_E$$

Não funciona para baixas  $T \Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  Debye  $\Rightarrow$  osciladores acoplados

Radiação de corpo negro!

$$\bar{u} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

A energia média, por fônon, num sólido à temperatura  $T$ , é:

Para altas temperaturas,  $\hbar\omega \ll kT$ . Nesse caso,  $e^{\hbar\omega/kT} \cong 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots$ , a energia

média por fônon é:  $\bar{u} \approx kT$ , os níveis parecem contínuos e o resultado clássico  $C = 3R$  vale.

Quando  $\hbar\omega \gg kT$ , a energia média de um fônon é muito menor que o espaçamento dos níveis e ele não consegue trocar energia com os átomos. Nessa situação os átomos não conseguem absorver energia e  $C_V$  tende a zero.

# O He Líquido

Caso de 1 mol de He em CNTP:

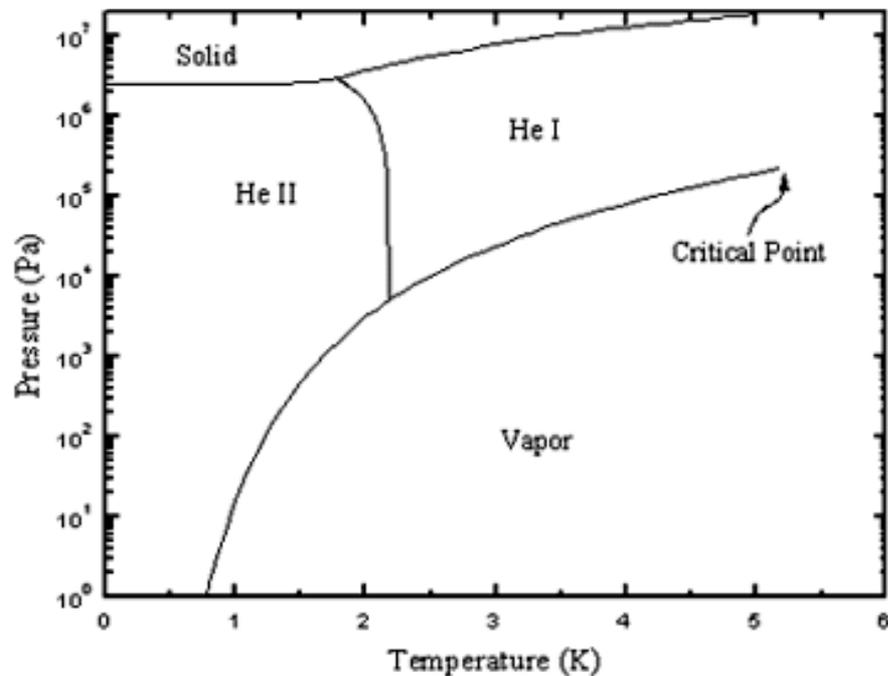
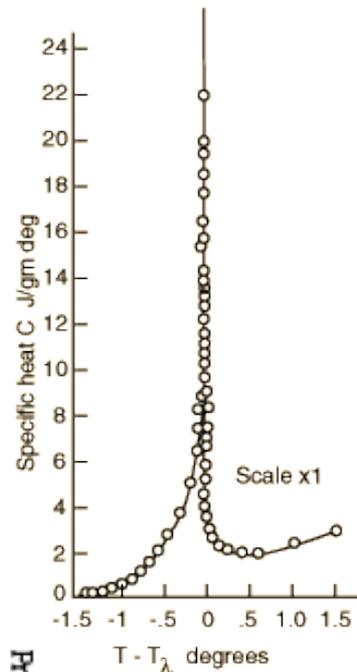
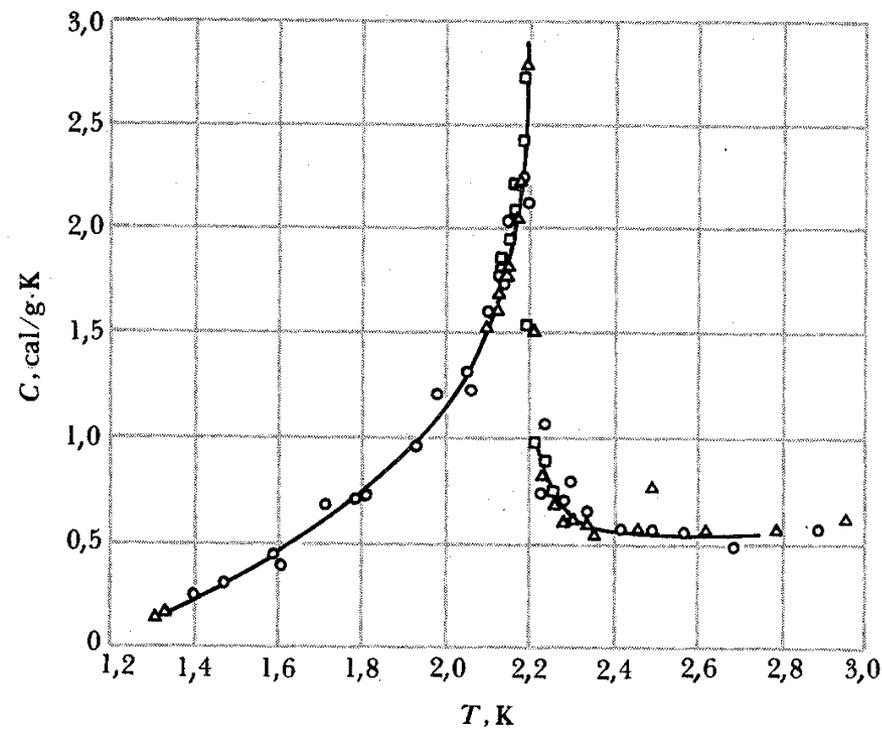
$$\begin{aligned} e^{-\alpha} &= \frac{h^3 c^3 N}{(2\pi m c^2 kT)^{3/2} V} = \frac{(1,24 \text{ keV}\cdot\text{nm})^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{(2\pi \cdot 4 \text{ GeV} \cdot 0,025 \text{ eV})^{3/2} \cdot 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3} = \\ &= \frac{(1,24 \text{ eV}\cdot\text{m})^3 \cdot 6 \cdot 10^5}{(2\pi \cdot 4 \text{ eV} \cdot 25 \text{ eV})^{3/2} \cdot 22,4 \text{ m}^3 \cdot 10^6} = \frac{0,051}{(628)^{3/2}} = \frac{0,051}{1,5 \cdot 10^4} \approx 10^{-6} \ll 1 \end{aligned}$$

Portanto a descrição do He em CNPT é OK com a distribuição de Boltzmann. Mas vejamos o que acontece com o He líquido, a 4,2 K, cuja densidade é de 0,124 g/cm<sup>3</sup>:

$$\frac{N}{V} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{4 \text{ g/mol}} \cdot 0,124 \text{ g/cm}^3 \cdot (10^2 \text{ cm/m})^3 = 1,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$\begin{aligned} e^{-\alpha} &= \frac{(1,24 \text{ keV}\cdot\text{nm})^3 \cdot 1,9 \cdot 10^{28}}{(2\pi \cdot 4 \text{ GeV} \cdot 0,0004 \text{ eV})^{3/2}} = \\ &= \frac{(1,24 \text{ eV}\cdot\text{m})^3 \cdot 1,9 \cdot 10^{10}}{(2\pi \cdot 4 \text{ eV} \cdot 4 \text{ eV} \cdot 10^5)^{3/2}} = \frac{3,6 \cdot 10^{10}}{3,2 \cdot 10^{10}} \approx 1 \end{aligned}$$

A transição de fase He1  $\rightarrow$  He2 é clara na curva do calor específico em função da temperatura. O ponto de transição é conhecido como ponto  $\lambda$ :



O He líquido ferve na fase He1 e deixa de fazê-lo na fase He2, pois a viscosidade  $\rightarrow$  0.