

O átomo de Hélio

Karen Luísa Parra de Barros

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

O mais leve gás nobre da tabela periódica é incolor, inodoro, insípido, não tóxico, inerte e monoatômico. As temperaturas de ebulição e fusão deste elemento são as mais baixas entre todos os elementos conhecidos e o Hélio é encontrado somente como gás, exceto em condições extremas de baixa temperatura, quando pode apresentar propriedades superfluidas. Este trabalho desenvolve o cálculo da energia do estado fundamental do átomo de Hélio e sobre as propriedades superfluidicas desse elemento.

Introdução

O átomo de Hélio é composto de dois elétrons ligados pela força eletromagnética a um núcleo contendo dois prótons junto ao qual podem estar um ou dois nêutrons (dependendo do isótopo). Diferentemente do Hidrogênio, não há solução exata da equação de Schrödinger. No entanto, várias aproximações, utilizando métodos como o de Hartree-Fock, podem ser usadas para estimar a energia do estado fundamental e a função de onda do átomo.

O fenômeno da superfluidez foi observado pela primeira vez no hélio líquido. Ao resfriar o gás a temperaturas próximas ao zero absoluto, ele se comporta como um fluido de viscosidade zero e entropia nula. A substância, que parece visualmente com um líquido normal, fluirá sem fricção por uma superfície, circulando sem obstruções e através de poros do recipiente que a contem.

A formação do superfluido está relacionada a formação do condensado de Bose-Einsten, como se observa que a superfluidez ocorre no ^4He líquido a temperaturas muito maiores que no ^3He . Cada átomo do ^4He é um bóson, em virtude do seu spin 0. Já o ^3He é um férmion que só formará bósons pelo pareamento com ele mesmo a temperaturas muito mais baixas, num processo similar ao pareamento de elétrons na supercondutividade.

O átomo de Hélio

O átomo de hélio consiste de um núcleo com carga $+2e$ circundado por dois elétrons. Na mecânica newtoniana, nenhum sistema com mais de duas partículas pode ser resolvido com uma abordagem matemática analítica exata (problema de 3 corpos) e o hélio não é exceção. Assim, são necessários métodos matemáticos para resolver o sistema de um núcleo e dois elétrons. Esses métodos de química computacional tem uma precisão de $<2\%$ do valor correto, podendo através deles verificar que cada elétron blindia parcialmente a carga do núcleo para o

outro elétron do hélio de modo que a carga nuclear efetiva Z que cada elétron vê, é de cerca de 1,69 unidade (não $Z=2$ como era de se esperar).

Considerando o núcleo na origem do nosso sistema de coordenadas (fig. 1), e os vetores posição dos dois elétrons r_1 e r_2 , respectivamente. O Hamiltoniano do sistema tem a forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|r_2 - r_1|} \right)$$

desprezando os efeitos da massa reduzida. Os termos expressam a energia cinética do primeiro elétron, a energia cinética do segundo elétron, a atração eletrostática entre o núcleo e o primeiro elétron, a atração eletrostática entre o núcleo e o segundo elétron e a repulsão eletrostática entre os dois elétrons, respectivamente. Numa primeira aproximação, despreza-se o termo de repulsão eletrostática e pode-se escrever:

$$H = H_1 + H_2,$$

onde

$$H_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{1,2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}}.$$

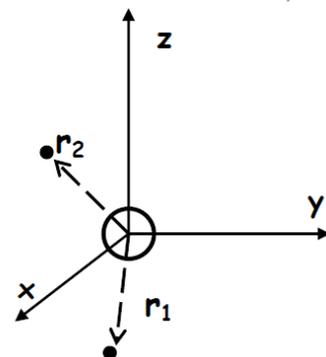


Fig. 1 – Representação simplificada do átomo de Hélio.

Em outras palavras, o Hamiltoniano torna-se a soma dos Hamiltonianos de cada elétron separadamente. Neste caso, a função de onda deve ser separável,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2).$$

Consequentemente, a Equação de Schrödinger se reduz a

$$H_{1,2} \psi_{1,2} = E_{1,2} \psi_{1,2},$$

onde

$$E = E_1 + E_2.$$

A eq. de Schrödinger obtida refere-se a um átomo de hidrogênio de carga nuclear $+2e$ ao invés de $+e$. Estando ambos os elétrons no estado mais baixo de energia, então

$$\psi_1(\mathbf{r}_1) = \psi_0(\mathbf{r}_1),$$

$$\psi_2(\mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_2),$$

onde

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{4}{\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right).$$

Sendo a_0 o raio de Borh e a função normalizada. Além disso,

$$E_1 = E_2 = 4 E_0,$$

onde $E_0 = -13,6\text{eV}$ a energia do estado fundamental do hidrogênio. Assim, a estimativa inicial do estado fundamental do hélio será

$$E = 4 E_0 + 4 E_0 = 8 E_0 = -108,8\text{eV}.$$

Infelizmente, esta estimativa é significativamente diferente do valor determinado experimentalmente, que é $-78,98\text{eV}$. Este fato demonstra que o termo de repulsão elétron-elétron negligenciado tem grande contribuição para a energia do estado fundamental do hélio. Aplica-se, então, o Método Variacional para estimar essa contribuição. Utiliza-se a função de onda separável já usada como função tentativa. Assim,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1) \psi_0(\mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2[r_1 + r_2]}{a_0}\right).$$

O valor esperado do Hamiltoniano torna-se

$$\langle H \rangle = 8 E_0 + \langle V_{ee} \rangle;$$

onde

$$\langle V_{ee} \rangle = \left\langle \psi \left| \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_2 - r_1|} \right| \psi \right\rangle = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d^3 r_1 d^3 r_2.$$

O Método Variacional garante que se obterá um limite superior para a energia do estado fundamental com o valor esperado do Hamiltoniano. Omitindo o cálculo da energia de repulsão elétron-elétron,

$$\langle V_{ee} \rangle = -\frac{5}{2} E_0$$

Substituindo na expressão do Hamiltoniano, a energia do estado fundamental calculada será

$$\langle H \rangle = 8 E_0 - \frac{5}{2} E_0 = \frac{11}{2} E_0 = -74,8\text{eV}.$$

A energia obtida é mais próxima da obtida experimentalmente.

Pode-se aperfeiçoar ainda mais essa estimativa. A função de onda tentativa utilizada trata os dois elétrons como partículas não interagentes. É de se esperar, como já dito antes, que um elétron blinde parcialmente a carga nuclear para o outro, e vice versa. Assim, uma melhor função tentativa pode ser:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{Z[r_1 + r_2]}{a_0}\right),$$

onde $Z < 2$ é a carga efetiva nuclear observada por cada elétron. Recalcula-se, então, a energia do estado fundamental do hélio como função de Z , usando a onda de função tentativa acima, e então se minimiza o resultado em relação a Z . De acordo com o método variacional, isto deve dar uma estimativa ainda melhor para a energia do estado fundamental. Reescrevendo a expressão para o Hamiltoniano do átomo de hélio na forma

$$H = H_1(Z) + H_2(Z) + V_{ee} + U(Z),$$

onde

$$H_{1,2}(Z) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{1,2}^2 - \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{1,2}}$$

é o Hamiltoniano de um átomo de hidrogênio de carga nuclear $+Ze$,

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_2 - r_1|}$$

é o termo de repulsão elétron-elétron, e

$$U(Z) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left(\frac{[Z-2]}{r_1} + \frac{[Z-2]}{r_2} \right).$$

Segue-se que

$$\langle H \rangle(Z) = 2 E_0(Z) + \langle V_{ee} \rangle(Z) + \langle U \rangle(Z),$$

onde $E_0(Z) = Z^2 E_0$ é a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio com carga nuclear $+Ze$, $\langle V_{ee} \rangle(Z) = -(5Z/4) E_0$ é o valor do termo de repulsão elétron-elétron quando recalculado com a nova função tentativa e

$$\langle U \rangle(Z) = 2(Z-2) \left\langle \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right\rangle \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle.$$

Aqui, $\langle 1/r \rangle$ é o valor esperado de $1/r$ calculado para um átomo de hidrogênio de carga nuclear $+Ze$. Sendo assim,

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0}.$$

Por isso,

$$\langle U \rangle(Z) = -4Z(Z-2) E_0,$$

uma vez que $E_0 = -e^2/(8\pi \epsilon_0 a_0)$. Juntando todos os termos, a nova expressão para o valor esperado do Hamiltoniano torna-se

$$\langle H \rangle(Z) = \left[2Z^2 - \frac{5}{4}Z - 4Z(Z-2) \right] E_0 = \left[-2Z^2 + \frac{27}{4}Z \right] E_0.$$

O valor de Z que minimiza a expressão é a raiz de

$$\frac{d\langle H \rangle}{dZ} = \left[-4Z + \frac{27}{4} \right] E_0 = 0.$$

ou seja,

$$Z = \frac{27}{16} = 1,69.$$

O fato que $Z < 2$ confirma nossa sugestão inicial que os elétrons blindam a carga nuclear observada pelo outro. A nova estimativa para a energia do estado fundamental do hélio é:

$$\langle H \rangle(1,69) = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^6 E_0 = -77,5\text{eV}.$$

Usando funções de onda mais complicadas e precisas, a energia do estado fundamental de hélio foi calculado cada vez mais perto o valor experimental - 78,98 eV. A abordagem variacional foi refinada para uma precisão muito elevada para um regime abrangente de estados quânticos por G.W.F. Drake e colaboradores, bem como J.D. Morgan III, Jonathan Baker e Robert Hill, utilizando funções de base de Hylleraas ou Frankowski-Pekeris. Note-se que é preciso incluir correções eletrodinâmicas quântica e relativísticas para se obter total acordo com as medidas espectroscópicas de alta precisão.

Finalmente, note-se que, os dois elétrons no átomo de hélio são férmions indistinguíveis, a função de onda total deve ser antissimétrica em relação à troca de partículas. Porém, a função de onda total é o produto da função de onda espacial com a função de onda representando o estado de spin. A função de onda espacial utilizada é simétrica em relação à troca de partículas. Isto significa que o a função de spin deve ser antissimétrica. Se o estado dos spin de um sistema com $l = 0$ consiste de duas partículas de spin meio (por exemplo dois elétrons) que são antissimétricas com respeito a troca de partículas, então esses sistema é chamado *singleto* (fig. 2) e possui spin total $S = 0$. Portanto o estado fundamental do átomo de hélio tem spin total zero.

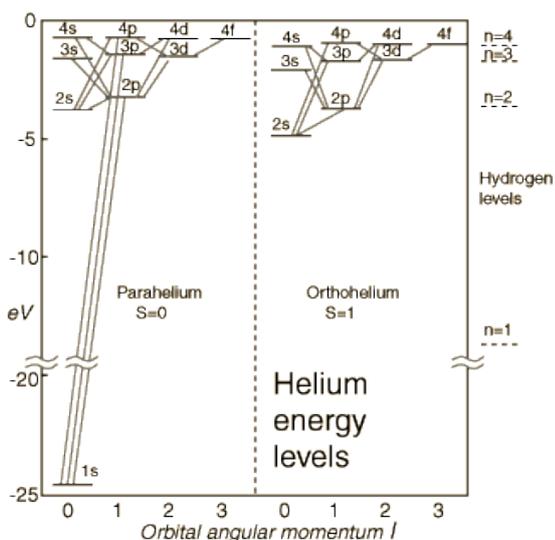


Fig 2. – Níveis de energia do átomo de hélio.

No diagrama de níveis de energia do hélio, presume-se que um elétron estará no estado fundamental do átomo de hélio, o estado 1s. Um elétron em um estado superior pode ser antiparalelo ao elétron no estado fundamental ($S = 0$, singleto, parahelium) ou paralelo ao elétron no estado fundamental ($S = 1$, tripleto, orthohelium).

Observa-se que os estados orthohelium possuem menor energia que os estados parahelium. Isso é devido aos spins paralelos possuírem função de onda simétrica. Como a função de onda total dos elétrons deve ser antissimétrica, uma vez que são férmions e devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, isso força a parte espacial da função de onda ser

antissimétrica. A função de onda para os elétrons pode ser escrita como o produto da função de onda espacial e de spin. Uma função de onda espacial antissimétrica para os dois elétrons implica uma maior distância média entre eles do que uma função simétrica do mesmo tipo. Em geral, a probabilidade de pequenas separações dos dois elétrons é menor do que para uma função de onda espacial simétrica.

Se os elétrons estão, em média, mais afastados, então haverá menos blindagem do núcleo pelo elétron no estado fundamental, e o elétron no estado excitado irá, portanto, ser mais exposto ao núcleo. Isto implica que estará mais ligado e com menor energia. Este efeito é às vezes chamado de *interação spin-spin* e faz parte do conhecimento da ordenação dos níveis de energia em vários átomos multi-elétrons.

Superfluidez

Quando o hélio é esfriado a uma temperatura crítica de 2,17 K (chamado ponto lambda), ocorre uma descontinuidade notável na capacidade térmica, a densidade do líquido despenca, e uma fração do líquido torna-se uma superfluida, com viscosidade zero. A superfluidez surge a partir da fração de átomos de hélio que se condensaram para a menor energia possível.

A Figura 3 é o diagrama de fase do ^4He . É um diagrama p-T indicando as regiões sólidos e líquidos separados pela curva de fusão (entre o estado líquido e sólido) e a região de líquido e gás. Esta última termina no ponto crítico em que a diferença entre o gás e o líquido desaparece. O diagrama mostra a notável propriedade que ^4He é líquido até mesmo no zero absoluto. ^4He só é sólido a pressões acima de 25 bar.

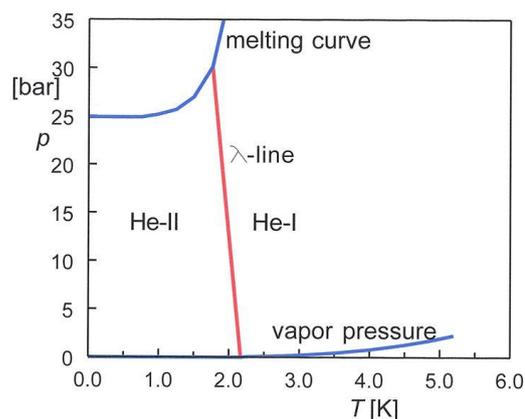


Fig 3. – Diagrama de fases do ^4He .

A Figura 3 também mostra a linha λ . Esta é a linha que separa as duas regiões de fluido no diagrama de fases indicadas por He-I e He-II. Na região de He-I o hélio se comporta como um fluido normal; na região de He-II o hélio é superfluido.

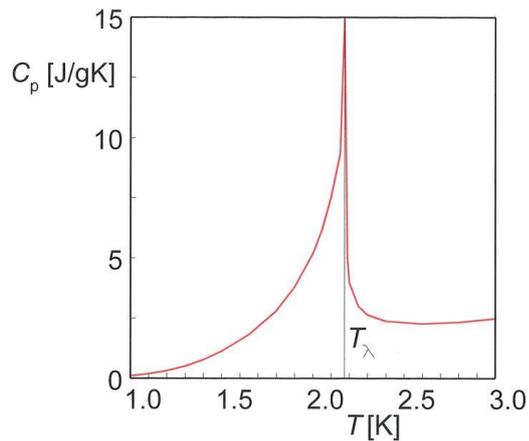


Fig 4. – Capacidade térmica do líquido ^4He em função da temperatura. O pico a $T=2.17$ K marca a transição de fase (segunda ordem).

A denominação lambda vem do gráfico de calor específico (fig. 4) que tem a forma da letra grega λ . O pico de 2,172 K, é chamado ponto- λ de ^4He . Abaixo da linha de lambda o líquido pode ser descrito pelo assim chamado modelo de dois fluidos. Ele comporta-se como se fosse constituída por dois componentes: um componente normal, que se comporta como um fluido normal, e um componente superfluido com viscosidade zero e entropia zero.

Supõe-se que a superfluidade do ^4He seja uma manifestação da condensação de Bose-Einstein, isto é, a tendência das partículas que obedecem à estatística de Bose-Einstein de condensarem em quantidades macroscópicas no estado de energia mais baixa. De fato, o spin das partículas compostas é obtido somando os spins das partículas individuais e o átomo de ^4He , composto por um número par de férmions (quatro partículas nucleares e dois elétrons), é um bóson com spin zero. A transição do ^4He superfluido a 2,18K ocorre a uma temperatura surpreendentemente próxima da estimativa de 3,2 K obtida para um sistema de partículas independentes com massa e densidade idênticas às do ^4He líquido.

Contudo, as propriedades do ^4He superfluido não são descritas quantitativamente pela teoria de Bose-Einstein, dado que as interações entre os átomos no líquido não podem ser desprezadas. Apesar de não existir uma teoria microscópica para o ^4He superfluido, a sua capacidade de fluir sem qualquer resistência, como se as forças de atrito estivessem ausentes do líquido, foi explicada fenomenologicamente por Landau em 1941 (Prêmio Nobel da Física em 1962) considerando que apenas são excitadas vibrações de grande comprimento de onda, eliminando todos os processos microscópicos que estão na origem da viscosidade nos líquidos normais.

Outra característica marcante do superfluido é a sua alta condutividade térmica, 30 vezes maior do que o cobre!

Uma aplicação importante do hélio líquido tem sido no estudo da supercondutividade e para as aplicações de ímãs supercondutores.

Referências

David I. Griffiths Introduction to Quantum Mechanics
Second edition year 2005 Pearson Education, Inc

F. London (1938). "The λ -Phenomenon of Liquid Helium and the Bose-Einstein Degeneracy". *Nature* 141 (3571): 643–644. Bibcode:1938Natur.141..643L. doi:10.1038/141643a0.<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/lectures/node128.html>