Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1º semestre de 2021

Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: https://zoom.us/j/198853668

Senha: 449916

- O Átomo de Hidrogênio
- Separação em coordenadas esféricas,
- Momento angular orbital
- Degenerescência
- O Espectro de absorção ou emissão
- A Relação Virial
- Spin e Interação Spin-Órbita

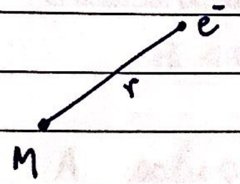
Campo Coulombiano: Átomo hidrogênico (1-eletron)

$V = V(r)$ campo central

$\Rightarrow$ momento angular se conserva (espaço isotrópico)

$$[H, L^2] = 0 \quad , \quad [H, L_z] = 0 \quad \ldots$$

Problema de 2 corpos ~~—~~ Redutível ao problema de 1 corpo.



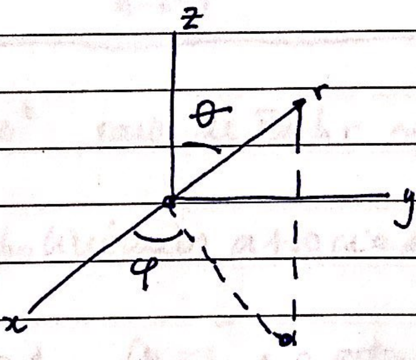
$\vec{r}_1, \vec{r}_2 \Rightarrow \vec{R}, \vec{r}$

Se reduz ao problema de 1-elétron com massa μ

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} = m_e \left[\frac{1}{1 + (m_e/m_p)} \right] \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right)$$

$\mu \simeq m_e$ (correção de massa finita)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$



$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right]}_{\text{relaciona com } L^2}$$

A eq. Schrödinger é separável em coordenadas esféricas.

A solução é

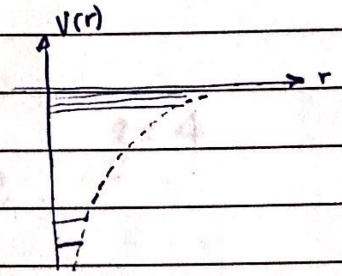
$$\psi(r,\theta,\varphi) = f(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

onde $\langle lm | l'm' \rangle = \delta_{ll'}\, \delta_{mm'}$

e

$f(r) \longrightarrow 0$ se $r \rightarrow \infty$ (cond. contorno)

Usando $V(r) = -\dfrac{Ze^2}{r}$



buscamos solução com $E < 0$ (estados ligados)

A solução é

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

ou

$$\boxed{\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = N_{nl}\, e^{-Zr/na_0}\, \mathcal{L}^{2l+1}_{n-l-1}(2Zr/na_0)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)}$$

onde $a_0 = \hbar^2/\mu e^2$ raio de Bohr $\simeq 0{,}529\,\text{Å}$

$\mathcal{L}^{2l+1}_{n-l-1}(2Zr/na_0)$ polinômios associados de Laguerre

Temos que $n \geq 1$ ($n=1$ é o estado fundamental)

$n \geq l+1$ e $m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$
(2l+1) valores

e

$$\boxed{E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2 n^2 \hbar^2}}$$

Degenerescência: $n \geq l+1$

$n=1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0$ $\quad g=1$

$n=2 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0$
$l=1 \Rightarrow m=-1,0,1$ $\quad g=4$

$n=3 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0$
$l=1 \Rightarrow m=1,0,-1$ $\quad g=9$
$l=2 \Rightarrow m=2,1,0,-1,-2$

Note que a degenerescência é

$$g=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+\cdots=(a_1+a_n)\cdot\frac{n}{2}$$

$$g=(1+2n-2+1)\cdot\frac{n}{2}=n^2$$

$l=0,\ s$
$1,\ p$
$2,\ d$
$3,\ f$
$\vdots \quad \vdots$

A degenerescência é $\boxed{g=n^2}$

As autofunções são ortogonais!

$(nlm) \rightarrow (200)\quad(211)\quad(210)\quad(21-1)$

Considere $\underline{n=2} \Rightarrow R_{20}Y_{00},\ R_{21}Y_{11},\ R_{21}Y_{10},\ R_{21}Y_{1-1}$

(100)

$R_{10}Y_{00}$ é ortogonal $\underline{(n=1)}$ é ortogonal a $(n=2)$

$\langle Y_{00}|Y_{11}\rangle=\langle Y_{00}|Y_{10}\rangle=\langle Y_{00}|Y_{11}\rangle=0$

sobra

$\langle Y_{00}|Y_{00}\rangle=1 \Rightarrow R_{10}$ deve ser ortogonal a R_{20}

Exemplos

Estado fundamental do hidrogênio

$Z = 1$, $\mu = m$ (massa do elétron)

$n = 1$, $l = 0$ $\Rightarrow$ $\psi_{1s} = R_{1s} Y_{00}$

$$\boxed{E = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2}} = -13{,}6\,eV$$

a) O Valor médio de r: $R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$

Como $Z=1$ e usando $a_0 = 1$ (ou seja $e = \hbar = m = 1$)

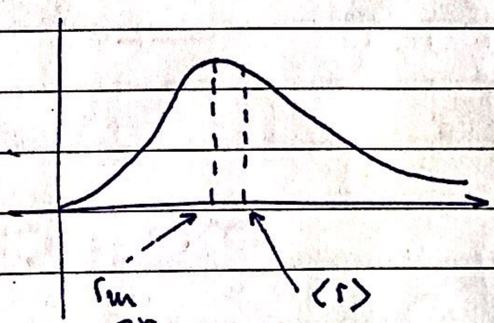
$R_{1s} = 2e^{-r}$ normalizado

$$\langle r \rangle = 4\int_0^\infty e^{-2r} r \cdot r^2 dr = 4\int_0^\infty e^{-2r} r^3 dr = 4 \cdot \frac{3!}{2^4} = 1{,}5$$

Integral útil: $\displaystyle\int_0^\infty e^{-\alpha r} r^n dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$

$$\boxed{\langle r \rangle = 1{,}5\, a_0}$$

Valor mais provável



$P(r)dr = R^2(r)\, r^2 dr$

$P(r) = 4e^{-2r} r^2$

Máximo em $-8e^{-2r} r^2 + 8re^{-2r} = 0$

$$\Rightarrow \boxed{r_m = 1a_0}$$

Teorema do Virial : $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$

então como

$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$, temos $\boxed{E = \frac{1}{2}\langle V\rangle}$

Verificação para $n=1$. (Z geral)

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2\hbar^2} \Rightarrow \boxed{E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}}$$

Por outro lado

$$R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\langle \tfrac{1}{r}\rangle = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty e^{-2Zr/a_0}\, r\,dr$$

$$= 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{(2Z/a_0)^2} = \frac{Z}{a_0} = \frac{Zme^2}{\hbar^2}$$

Como $V = -\frac{Ze^2}{r}$ então ($a_0 = \hbar^2/me^2$)

$\boxed{\langle V\rangle = -\frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2}}$ De fato $\boxed{E = \frac{1}{2}\langle V\rangle}$

Naturalmente,

$$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle = \langle T\rangle - 2\langle T\rangle = -\langle T\rangle$$

então $\langle T\rangle = -E$ $= +\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2\hbar^2}$

$$\boxed{\langle T\rangle = \frac{Z^2 e^4 m}{2n^2\hbar^2}}$$

Regras de seleção (transições induzidas por dipolo elétrico)

O momento de transição é

$\langle \psi_i | \vec{\mu} | \psi_f \rangle$ $\quad \vec{\mu}$ dipolo elétrico $= e\vec{r}$

Considere radiação linearmente polarizada z

Note que

$$z = r\cos\theta \quad \text{e} \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

Vamos olhar a parte angular apenas

$$\langle Y_{l'm'} | Y_{10} | Y_{lm} \rangle$$

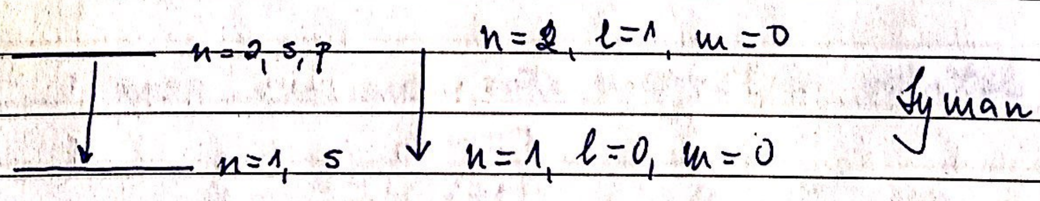
como $Y_{10} \cdot Y_{lm} = a \cdot Y_{l+1,m} + b \cdot Y_{l-1,m}$

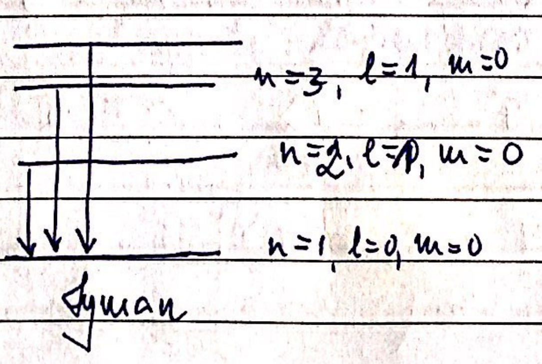
então

$$\langle Y_{l'm'} | Y_{10} Y_{lm} \rangle \neq 0 \text{ apenas se}$$

$$m = m' \Rightarrow \Delta m = 0$$

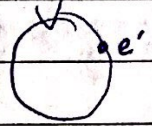
$$\text{e} \quad l' = l \pm 1. \Rightarrow \Delta l = \pm 1.$$





Momento angular orbital

Análogo clássico: uma carga em movimento circular gera um momento magnético



$\mu = i A$ onde

i é a corrente: $i = \frac{e}{T} = \frac{e v}{2\pi r}$

e A é a área: $A = \pi r^2$

então $\mu = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{evr}{2} \cdot \frac{m}{m} = \frac{e}{2m} \cdot \underbrace{mvr}_{L}$

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{L} \quad (\text{ou } -e\vec{L}/2m)$$

No caso quântico temos

$$\boxed{\vec{\mu} = \mu_B \vec{l}}$$ onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ é o magneton de Bohr.

$\mu_B = 0{,}93 \times 10^{-23}$ amp. m^2

Temos um momento magnético orbital

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{l(l+1)} \qquad \mu_z = \frac{e\hbar}{2m} m_l$$

Igualmente definimos um momento magnético de spin

$$\vec{\mu} = g\vec{s}$$

S T Q Q S S D __/__/__

Momento angular total: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$

Para sistema de 1 elétron $s = 1/2$

Considere como exemplo ($l=0, s=1/2 \Rightarrow j = 1/2$ apenas)

$l = 1$ e $s = 1/2 \Rightarrow j = 3/2$ ou $1/2$

$$|l-s| \leq j \leq l+s$$

Rascunho:

$l = 1 \Rightarrow m_l = 1, 0, -1$

$s = 1/2 \Rightarrow m_s = 1/2, -1/2$

$m_j = m_l + m_s = 3/2,\ 1/2\ \ -1/2,\ -3/2$ $\quad m_j = 3/2$

$\qquad 1/2,\ -1/2 \quad m_j = 1/2$

Temos então usando a notação $^{2S+1}L_J$ obtemos os dois estados

$^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$

A interação spin-órbita

Esses dois estados se separam por interação entre o momento ~~an~~ magnético orbital e momento magnético de spin

$$\Delta E_{so} = \sigma \langle \vec{l} \cdot \vec{s} \rangle$$

na realidade $\sigma = \sigma(r) \sim 1/r^3$, mas considere apenas $\vec{l} \cdot \vec{s}$

Como $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ então

$$j^2 = l^2 + s^2 + 2\vec{l}\cdot\vec{s}$$ então

$$\vec{l}\cdot\vec{s} = \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2}$$

ou

$$\langle \vec{l}\cdot\vec{s} \rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right]$$

se $l=1,\ s=1/2 \Rightarrow j = 3/2 \Rightarrow \Delta E_{so} = \frac{\hbar^2}{2}$

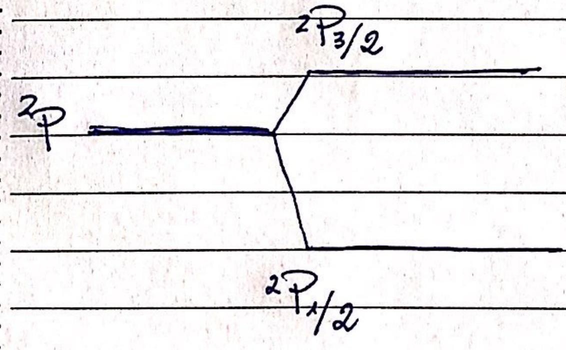
$j = 1/2 \Rightarrow \Delta E = -2 \cdot \frac{\hbar^2}{2}$

Observe que o desdobramento não é simétrico

$^2P_{1/2}$ sobe $\hbar^2/2$

enquanto $^2P_{3/2}$ desce $-\hbar^2$ em energia

Por isso é importante observar a multiplicidade



$j = 3/2 \Rightarrow g = 2j+1 = 4$

$j = 1/2 \Rightarrow g = 2j+1 = 2$

Estimativa numérica: No átomo de Na $^2P - {}^2S$ se desdobra em 2 linhas com $\lambda = 5890$ Å e 5896 Å correspondendo a um splitting de 0,002 eV