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

PROGRAMA DO CURSO:

- Breve Revisão de Mecânica Quântica (Equação de Schrödinger, estados estacionários e aplicações elementares)
- O Átomo de Hidrogênio (Separação em coordenadas esféricas, momento angular orbital e de spin)
- O Átomo de Hélio (Solução aproximada, o método variacional, o problema de muitos corpos, teoria de multipletos)
- Estrutura Atômica (Momento angular, soma de momento angular, Regras de Hund, acoplamento L-S, interação spin-órbita)
- A Separação de Born-Oppenheimer (A separação e seus limites de validade)
- Espectroscopia Molecular I: Espectroscopia Rotacional e Vibracional de Moléculas Diatômicas
- Introdução Prática à Teoria de Grupos
- Espectroscopia Molecular II: Espectroscopia Vibracional de Moléculas Poliatômicas.
- Espectroscopia Molecular III: Espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (NMR)
- Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas.

Data das Provas:

10 de maio (P1), 14 de junho (P2) e 19 de julho (P3).
Prova Substitutiva no dia 26 de julho (aberta)
Média Final = (P1 + P2 + P3) / 3.
Monitor: Julio Ruivo: ruivo@if.usp.br

Bibliografia:

Existem diversos livros no tema que serão sugeridos dependendo da unidade.
Notas de aula serão apresentadas. Como referência geral ao curso sugere-se:

1) Molecular Quantum Mechanics, P. W. Atkins e R. S. Friedman.
2) Atoms and Molecules, M. Karplus and R. N. Porter.
3) Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, J D M Vianna, A. Fazzio e S. Canuto.
4) Introdução à Teoria de Grupos, A. Fazzio & K. Watari, Editora UFSM.
5) Outros livros ou textos podem ser sugeridos para tópicos específicos.

Agora é fácil verificar que para $N=4$ temos ($2^4 = 16$ possibilidades)

$S=2$ — 1 Quinteto

$S=1$

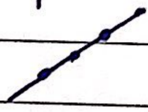
$S=1$ — 3 Tripletos

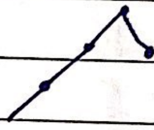
$S=1$

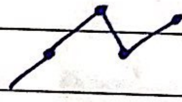
$S=0$ — 2 singletos

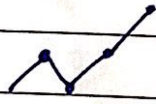
$S=0$

e obtemos o caso principal para cada S

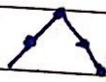
$|22\rangle = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)$ 

$|11\rangle = \alpha(1)\alpha(2)[\alpha(3)\beta(4) - \alpha(4)\beta(3)]$ 

$|11\rangle = \alpha(1)[\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)]\alpha(4)$ 

$|11\rangle = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\alpha(3)\alpha(4)$ 

$|00\rangle = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)][\alpha(3)\beta(4) - \alpha(4)\beta(2)]$ 

$|00\rangle = [\alpha(1)\beta(4) - \alpha(4)\beta(1)][\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)]$ 

spin $1/2 \Rightarrow |1/2 \; 1/2\rangle^{(1)}, \; |1/2 \; -1/2\rangle^{(2)}$

$$S_z |1/2 \; 1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} |1/2 \; 1/2\rangle$$

$$S_z |1/2 \; -1/2\rangle = -\frac{\hbar}{2} |1/2 \; -1/2\rangle$$

$$\Rightarrow \quad S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$ autovalores $1/2$ e $-1/2$ $(\hbar)$

Vamos obter a representação matricial de S_x

$$S_+ = S_x + iS_y$$
$$S_- = S_x - iS_y$$
$$\Rightarrow \quad S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$$

$$S_- |1/2 \; 1/2\rangle = \hbar |1/2 \; -1/2\rangle$$
$$S_- |1/2 \; -1/2\rangle = 0$$

$$S_+ |1/2 \; 1/2\rangle = 0$$
$$S_+ |1/2 \; -1/2\rangle = \hbar |1/2 \; 1/2\rangle$$

$\Downarrow$

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \boxed{S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}$$

$$(S_-)_{11} = \langle 1/2 \; 1/2 | S_- | 1/2 \; 1/2\rangle = 0$$

$$(S_-)_{12} = \langle 1/2 \; 1/2 | S_- | 1/2 \; -1/2\rangle = 0$$

$$(S_-)_{21} = \langle 1/2 \; -1/2 | S_- | 1/2 \; 1/2\rangle = \hbar$$

$$(S_-)_{22} = \langle 1/2 \; -1/2 | S_- | 1/2 \; -1/2\rangle = 0$$

$$(S_+)_{11} = \langle 1/2 \; 1/2 | S_+ | 1/2 \; 1/2\rangle = 0$$

$$(S_+)_{12} = \langle 1/2 \; 1/2 | S_+ | 1/2 \; -1/2\rangle = \hbar$$

$$(S_+)_{21} = \langle 1/2 \; -1/2 | S_+ | 1/2 \; 1/2\rangle = 0$$

$$(S_+)_{22} = \langle 1/2 \; -1/2 | S_+ | 1/2 \; -1/2\rangle = 0$$

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$ é hermiteano

Autovalores $\begin{pmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} = 0$

$\Rightarrow \lambda^2 - 1 = 0 \Rightarrow \lambda = \pm 1$

Os autovalores de S_x são, portanto,

$$\boxed{\lambda = \pm \frac{1}{2}\hbar}$$

Da mesma forma que S_z.

Igualmente, tendo S_+ e S_- temos

$$S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Quem são os autovetores.

Considere a eq. de autovalor

$$AC = \lambda C \quad \Rightarrow \quad C^+ A C = \lambda \underbrace{C^+ C}_{1}$$

diagonal

$$\boxed{\lambda = C^+ A C}$$

A é diagonalizada por uma transformação unitária.

$A \rightarrow S_x \rightarrow \lambda = S_z$ diagonal

Matrizes de Pauli

$$\sigma_1 = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_2 = \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$ Autovalores ± 1.

$$\sigma_3 = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Propriedades

$$\vec{\sigma} \times \vec{\sigma} = 2i\vec{\sigma}$$

$$\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = 1$$

$$\det(\sigma_i) = -1$$

$$Tr(\sigma_i) = 0$$

Anticomutam

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x$$

$$\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z$$

$$\sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y$$

Vamos obter os autovalores de $\sigma_x \Rightarrow \pm 1$

Vamos obter os autovetores de σ_x

$\mathbb{A}\,\mathbb{C} = \lambda\,\mathbb{C}$

$(\mathbb{A}-\lambda)\,\mathbb{C} = 0 \quad \Rightarrow \det(\mathbb{A}-\lambda)$ determina λ

Se $\lambda = 1$ $\qquad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow c_1 - c_2 = 0 \Rightarrow c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

normalização

Se $\lambda = -1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_1 = 1/\sqrt{2},\ c_2 = 1/\sqrt{2}$$

$$\mathbb{C} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Quanto vale

$$\mathbb{C}^{+}\sigma_x\,\mathbb{C} = \frac{1}{2}\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad \mathbb{C}^{+}\sigma_x\,\mathbb{C} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_z \ (\text{diagonal})$$

S T Q Q S S D

__/__/__

Teoria de Multipletos

Vamos agora considerar também o momento angular orbital e todos os possíveis valores de S e L e também J. Este conjunto possível são os multipletos.

Considere por exemplo $\underbrace{(1s)^2(2s)^2}_{\substack{S=0 \\ L=0}} 2p.\, 3p.$

$l_1 = 1,\ l_2 = 1 \Rightarrow L = 2, 1, 0$

$s_1 = 1/2,\ s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 1, 0$

$L=0$ S
$L=1$ P
$L=2$ D
$L=3$ F
⋮

Usamos a notação

$^{2S+1}L_J$ esqueça J por enquanto

$^{2S+1}L \Rightarrow {}^1S,\ {}^3S,\ {}^1P,\ {}^3P,\ {}^1D,\ {}^3D$

Vamos agora considerar J

Tomemos o caso ^3D: $\left.\begin{matrix} L=2 \\ S=1 \end{matrix}\right\}\ J = 3, 2, 1$

$\Rightarrow\ {}^3D_3,\ {}^3D_2,\ {}^3D_1$

Tomando todas as possibilidades

L	S	J	Multipletos
2	1	3, 2, 1	$^3D_3,\ {}^3D_2,\ {}^3D_1$
2	0	2	$^1D_2$
1	1	2, 1, 0	$^3P_2,\ {}^3P_1,\ {}^3P_0$
1	0	1	$^1P_1$
0	1	1	$^3S_1$
0	0	0	$^1S_0$

Para camada fechada sempre teremos $^1S_0$

$(1s)^2$ ou mesmo $(2s)^2$ $\quad L=0 \quad$ e $S=0 \Rightarrow J=0$

$2p^6$ $\quad \uparrow\downarrow \; \uparrow\downarrow \; \uparrow\downarrow$ $\quad$ única possibilidade e tem

$$M_L = 1+0-1=0$$

$$M_S = 1/2+1/2+1/2-1/2-1/2-1/2=0$$

$$L=0,\ S=0 \rightarrow J=0$$

$$^1S_0$$

Considere agora

$\underbrace{(1s)^2\,(2s)^2}\,2p$ $\quad$ que seria o átomo de B

$2p \Rightarrow s_1 = 1/2 \Rightarrow S = 1/2$

mas e quanto a L $\quad l_1 = 1 \Rightarrow L = 1$

			M_L	M_S
$\uparrow$	—	—	1	1/2
—	$\uparrow$	—	0	1/2
—	—	$\uparrow$	-1	1/2
$\downarrow$	—	—	1	-1/2
—	$\downarrow$	—	0	-1/2
—	—	$\downarrow$	-1	-1/2

$$\Rightarrow L = 1,\ S = 1/2 \Rightarrow J = 3/2,\ 1/2$$

$^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ são os possíveis estados.

Qual tem a energia mais baixa?
(A seguir Regra de Hund!)

Considere agora uma situação diferente onde o princípio de Pauli desempenha um papel importante

$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

— — — $2p\ (2e^-)$
↑↓ 2s
↑↓ 1s

$\binom{6}{2} = 15$ possibilidades.

↑ ↑ — pode

↑↑ — — não pode!

m_ℓ: 1	0	−1	M_L	M_S
↑	↑	—	1	1 ✓
↑	—	↑	0	1 ✓
—	↑	↑	−1	1 ✓
↑↓	—	—	2	0 ✓
↑	↓	—	1	0 ✓
↑	—	↓	0	0 ✓
—	↑↓	—	0	0
—	↑	↓	−1	0 ✓
—	—	↑↓	−2	0 ✓
↓	↑	—	1	0 ✓
↓	—	↑	0	0 ✓
—	↓	↑	−1	0 ✓
↓	↓	—	1	−1 ✓
↓	—	↓	0	−1 ✓
—	↓	↓	−1	−1 ✓

$\Rightarrow L=2,\ S=0 \Rightarrow {}^1D \Rightarrow {}^1D_2$

$L=1,\ S=1 \Rightarrow {}^3P \Rightarrow {}^3P_2,\ {}^3P_1,\ {}^3P_0$

$L=0,\ S=0 \Rightarrow {}^1S \Rightarrow {}^1S_0$