

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

- Teoria de Multipletos
- Estrutura Atômica (Momento angular, soma de momento angular, Regras de Hund)
- A origem do “Exchange” e a estabilidade do estado tripleto
- O potencial de ionização determina um Z_{ef}

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 $(1p)^2 (2p)^2$ $2p, 3p$.

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

$$\begin{matrix} S=0 \\ L=0 \end{matrix}$$

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

$$L=0 \quad S$$

$$L=1 \quad P$$

$$L=2 \quad D$$

$$L=3 \quad F$$

⋮

Usamos a notação

$$^{2S+1}L_J \quad \text{e suprima } J \text{ por suplicio}$$

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

Vamos agora considerar J

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

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

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

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

$2p^6$ $\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$ 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

$(1s)^2 (2s)^2 2p$ que seria o átomo de B

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

$$\text{mas quanto a } L \quad l_1 = 1 \Rightarrow L = 1$$

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

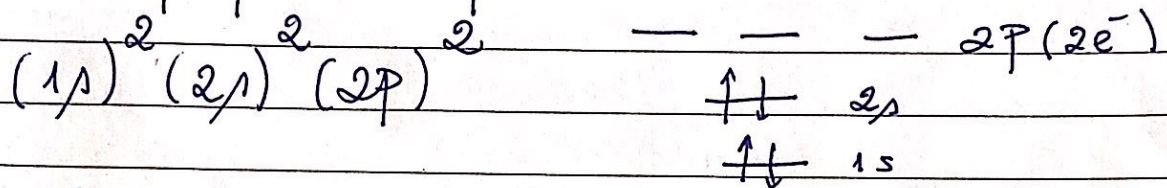
$$\Rightarrow L=1, S=1/2 \Rightarrow J=3/2, 1/2$$

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

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



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

m_l	m_s	M_L	M_S	
1	0	-1		
$\uparrow$	$\uparrow$		1	1/
$\uparrow$		$\uparrow$	0	1/
	$\uparrow$	$\uparrow$	-1	1/
$\uparrow\downarrow$			2	0v
$\uparrow$	$\downarrow$		1	0v
$\uparrow$		$\downarrow$	0	0v
	$\uparrow\downarrow$		0	0
	$\uparrow$	$\downarrow$	-1	0v
		$\uparrow\downarrow$	-2	0v
$\downarrow$	$\uparrow$		1	0/
$\downarrow$		$\uparrow$	0	0/
	$\downarrow$	$\uparrow$	-1	0/
$\downarrow$	$\downarrow$		1	-1/
$\downarrow$		$\downarrow$	0	-1/
	$\downarrow$	$\downarrow$	-1	-1/

$\Rightarrow L=2, S=0 \Rightarrow {}^1D \Rightarrow {}^1D_2$
 $L=1, S=1 \Rightarrow {}^3P \Rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$
 $L=0, S=0 \Rightarrow {}^1S \Rightarrow {}^1S_0$

As Regras de Hund:

- (a) Os termos são ordenados de acordo com seus valores de S ; o termo com *maior* S é o mais estável e a estabilidade diminui com o decréscimo de S . Então, o estado fundamental tem *máxima multiplicidade de spin*;
- (b) Para um dado valor de S , o estado com *maior* L é o mais estável;
- (c) Para dados S e L , o *menor valor de* J é o mais estável se *menos da metade* da camada estiver preenchida, caso contrário (*mais da metade* da camada está preenchida), o estado mais estável é aquele com *maior valor de* J .

Diante do que já vimos podemos concluir pela regras de Hund que

- o estado fundamental do átomo de B cuja configuração é $(1s)^2 (2s)^2 2p$ é $^2P_{1/2}$;
- Já para átomo de C: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ temos 3P_0
- É interessante notar que para o O: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ temos 3P_2 .
- Para o F temos $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$ e o estado fundamental é $^2P_{3/2}$
- Finalmente, considere o caso do átomo de N: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$ cuja camada está preenchida justamente pela metade. Temos 20 possíveis arranjos possíveis de M_L e M_S . Mas é fácil perceber que o estado fundamental é dado por $^4S_{3/2}$

Aplicando as regras de Hund recursivamente podemos ordenar os multipletos.

Obtenha o ordenamento para a configuração $(1s)^2 (2s)^2 (2p) (3p)$

A energia mais baixa é 3D_1 seguida por 3D_2 , etc. até a mais alta que é 1S_0

Table 5.1: Ground-state electron configurations for the first four rows of the Periodic Table.

Z	Element	Configuration	
1	H	(1s)	$^2S_{1/2}$
2	He	(1s) ²	1S_0
3	Li	(He)(2s)	$^2S_{1/2}$
4	Be	(He)(2s) ²	1S_0
5	B	(He)(2s) ² (2p)	$^2P_{1/2}$
6	C	(He)(2s) ² (2p) ²	3P_0
7	N	(He)(2s) ² (2p) ³	$^4S_{3/2}$
8	O	(He)(2s) ² (2p) ⁴	3P_2
9	F	(He)(2s) ² (2p) ⁵	$^2P_{3/2}$
10	Ne	(He)(2s) ² (2p) ⁶	1S_0
11	Na	(Ne)(3s)	$^2S_{1/2}$
12	Mg	(Ne)(3s) ²	1S_0
13	Al	(Ne)(3s) ² (3p)	$^2P_{1/2}$
14	Si	(Ne)(3s) ² (3p) ²	3P_0
15	P	(Ne)(3s) ² (3p) ³	$^4S_{3/2}$
16	S	(Ne)(3s) ² (3p) ⁴	3P_2
17	Cl	(Ne)(3s) ² (3p) ⁵	$^2P_{3/2}$
18	Ar	(Ne)(3s) ² (3p) ⁶	1S_0
19	K	(Ar)(4s)	$^2S_{1/2}$
20	Ca	(Ar)(4s) ²	1S_0
21	Sc	(Ar)(4s) ² (3d)	$^2D_{3/2}$
22	Ti	(Ar)(4s) ² (3d) ²	3F_2
23	V	(Ar)(4s) ² (3d) ³	$^4F_{3/2}$
24	Cr	(Ar)(4s)(3d) ⁵	7S_3
25	Mn	(Ar)(4s) ² (3d) ⁵	$^6S_{5/2}$
26	Fe	(Ar)(4s) ² (3d) ⁶	5D_4
27	Co	(Ar)(4s) ² (3d) ⁷	$^4F_{9/2}$
28	Ni	(Ar)(4s) ² (3d) ⁸	3F_4
29	Cu	(Ar)(4s)(3d) ¹⁰	$^2S_{1/2}$
30	Zn	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰	1S_0
31	Ga	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p)	$^2P_{1/2}$
32	Ge	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ²	3P_0
33	As	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ³	$^4S_{3/2}$
34	Se	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ⁴	3P_2
35	Br	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ⁵	$^2P_{3/2}$
36	Kr	(Ar)(4s) ² (3d) ¹⁰ (4p) ⁶	1S_0

A origem do Termo de
Exchange
e a estabilidade do estado
Tripleto.

Sistema de 2 partículas: estado excitado do He

- Origem do "Exchange" - $(1s)(1s)(1s)(1s) \rightarrow (1s)(1s) \rightarrow (1s)(1s)$
e estabilidade do estado tripleto

Vamos considerar mais uma vez o átomo de He, agora no estado excitado. Isso porque o estado fundamental é único $(1s)^2: ^1S_0$. Já o estado excitado $(1s)(2s)$ dá origem a um estado singlete e um estado tripleto. Vamos analisar a estabilidade relativo desses estados.

$$(1s)(2s) \rightarrow S=1,0 \Rightarrow ^1S \text{ e } ^3S$$

$$L=0 \quad \begin{array}{c} \uparrow \varphi_2 \alpha \\ \uparrow \varphi_1 \alpha \end{array} \quad \begin{array}{c} \varphi_2 \rightarrow 2s \\ \varphi_1 \rightarrow 1s \end{array}$$

do origem ao determinante de Slater

$$\chi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\chi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \alpha(1)\alpha(2)$$

Já para o singlete (camada aberta) a situação é diferente, como vimos, anteriormente

$$^1S \rightarrow \begin{array}{c} \downarrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \end{array} \quad \text{carece de duas configurações}$$

Assim, o determinante de Slater é

$$\chi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

ou seja,

$$\psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1(1) \varphi_2(2) \alpha(1) \beta(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1) \alpha(2) \beta(1) - \varphi_1(1) \varphi_2(2) \alpha(2) \beta(1) + \varphi_1(2) \varphi_2(1) \alpha(1) \beta(2) \right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ [\varphi_1(1) \varphi_2(2)] (\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)) + [\varphi_1(2) \varphi_2(1)] (\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)) \right\}$$

$$\psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)] [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \quad (2)$$

Note que tanto para ψ_s como ψ_a a parte espacial fatora com a parte de spin

$$\psi_s = \Phi_s [\text{spin}] \leftarrow \text{parte espacial simétrica}$$

$$\psi_a = \Phi_a [\text{spin}] \leftarrow \text{parte espacial antissimétrica.}$$

Claramente,

$$S^2 \psi_s = 0$$

$$S^2 \psi_a = 2\hbar^2 \psi_a, \text{ ou seja } \psi_s \text{ e } \psi_a \text{ são autofunções de spin } (S^2 \text{ e } S_z).$$

Agora estamos interessados em obter

$$E_s = \langle \psi_s | H | \psi_s \rangle$$

$$E_a = \langle \psi_a | H | \psi_a \rangle \text{ e comparar.}$$

O hamiltoniano H é dado por

$$H = \frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Note que a) $H = H(1) + H(2) + e^2/r_{12}$

b) H é invariante pela troca $r_1 \leftrightarrow r_2$

c) H não depende de spin (n relativística)

Então usando (a) vemos que se inicialmente e^2/r_{12} for desprezado, temos

$$E = E_1 + E_2, \text{ no caso } E = E_{1s} + E_{2s} \text{ tanto para}$$

o singlete como para o triplo.

$$\bar{E}_{s(r)}^{(0)} = \langle E_{1s} + E_{2s} \rangle = \langle 11 | \rangle, (3)$$

~~De fato~~ Usando (c) vemos que

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle.$$

Dai obtemos claramente (3), pois

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)]$$

$$\Phi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)]$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)] [\text{spin}]$$

ψ_i são ortonormais

$$\text{se } H = h_1 + h_2 \Rightarrow E = E_1 + E_2$$

$$H \psi_T = (h_1 + h_2) [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)]$$

$$= E_1 \psi_1(1) \psi_2(2) - E_2 \psi_1(2) \psi_2(1)$$

$$+ E_2 \psi_1(1) \psi_2(2) - E_1 \psi_1(2) \psi_2(1)$$

$$= (E_1 + E_2) \psi_1(1) \psi_2(2) - (E_1 + E_2) \psi_1(2) \psi_2(1)$$

$$= (E_1 + E_2) [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)]$$

$$= (E_1 + E_2) \psi_T$$

$$\langle \psi_T | H | \psi_T \rangle = (E_1 + E_2) \underbrace{\langle \text{spin} | \text{spin} \rangle}_1 = E_1 + E_2$$

Same for the singlet

Mas

$$\Rightarrow H = h_1 + h_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad \text{e } E = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$E_{S(T)} = E_{1s} + E_{2s} = E_1 + E_2 + \langle e^2/r_{12} \rangle_{S(T)}$$

Falta obter

$$E^{(1)} = \langle \Phi | e^2/r_{12} | \Phi \rangle$$

$$\Phi = \Phi_S \text{ ou } \Phi_T$$

Singlto

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) + \psi_1(2) \psi_2(1)] \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| [\psi_1(1) \psi_2(2) + \psi_1(2) \psi_2(1)]$$

$$= \frac{e^2}{2} \left[\langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle \right.$$

$$+ \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle$$

$$+ \langle \psi_1(2) \psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle$$

$$+ \langle \psi_1(2) \psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle$$

$$1 \rightarrow 2$$

$$= \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle$$

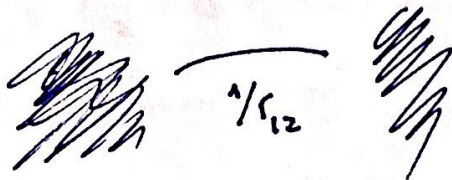
$$+ \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle = J + K$$

$$J \Rightarrow \int \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_1(1) \psi_2(2) d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2$$

$$= \int \underbrace{e \psi_1^*(1) \psi_1(1)}_{e |\psi_1(1)|^2} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \underbrace{e \psi_2^*(2) \psi_2(2)}_{e |\psi_2(2)|^2} d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2$$

$$e |\psi_1(1)|^2$$

$$e |\psi_2(2)|^2$$



interação
coulombiana
entre as ondas
do partícula 1
e do partícula 2.

$$K = \int \underbrace{\varphi_1^*(1)}_{\nearrow} \underbrace{\varphi_2(2)^*}_{\nearrow} \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(2) \varphi_2(1) d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2$$

não permite uma interpretação simples
pois há troca na coordenada

$$\varphi_1^*(1) \varphi_2(1) \rightleftharpoons \varphi_2^*(2) \varphi_1(2)$$

este termo é chamado interação de exchange

Então

$$\boxed{E_S = E_1 + E_2 + J + K}$$

No caso do Triplete obtemos

$$\Phi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)]$$

$$\text{cf } [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)]$$

⇒ Então os termos $\swarrow$ são positivos

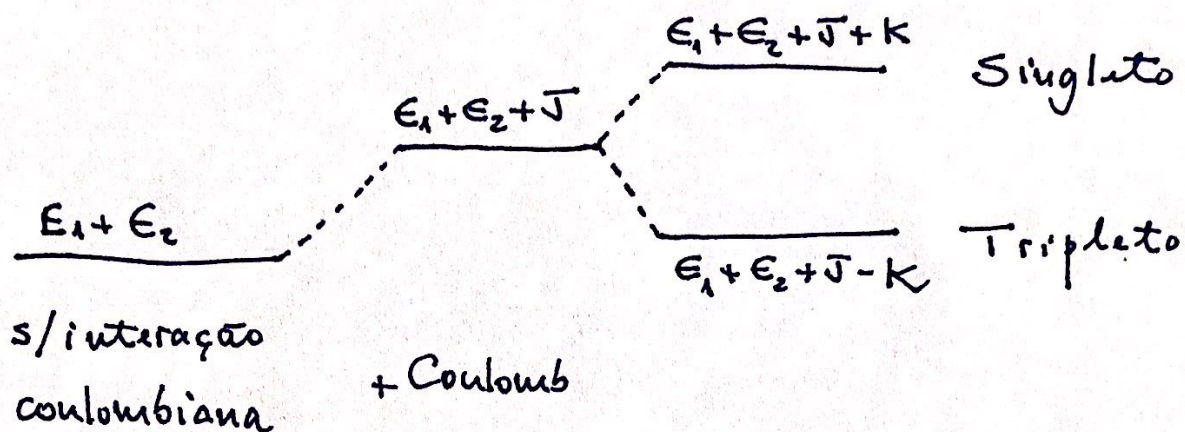
e os termos $\searrow$ são negativos. Mas

$\swarrow$ dá origem a J e $\searrow$ dá origem a K

Dai,

$$\boxed{E_T = E_1 + E_2 + J - K}$$

Em um diagrama



Ambos J e K são positivos então vemos que o singlato é menos estável que o triplete.

O termo de exchange K é consequência da antissimetria da função de onda.

O potencial de ionização determina um Z_{ef}

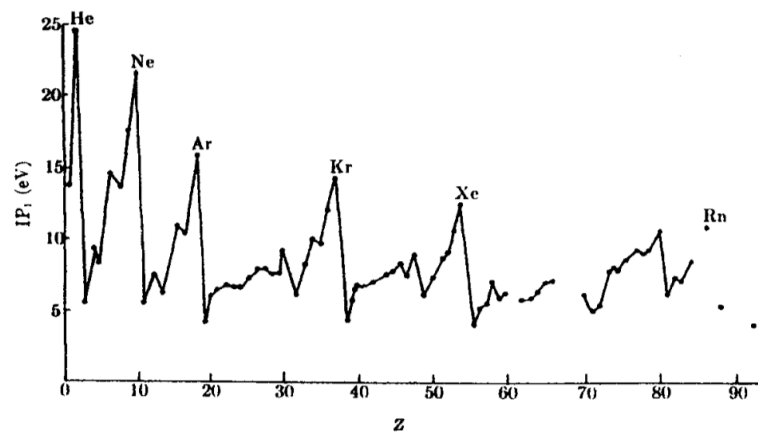


Figura 3.3: Resultados Experimentais para o Primeiro potencial de ionização IP_1 como função do número atômico Z .

A figura 3.3 mostra o potencial de ionização obtido experimentalmente para mais de mais de 80 átomos:

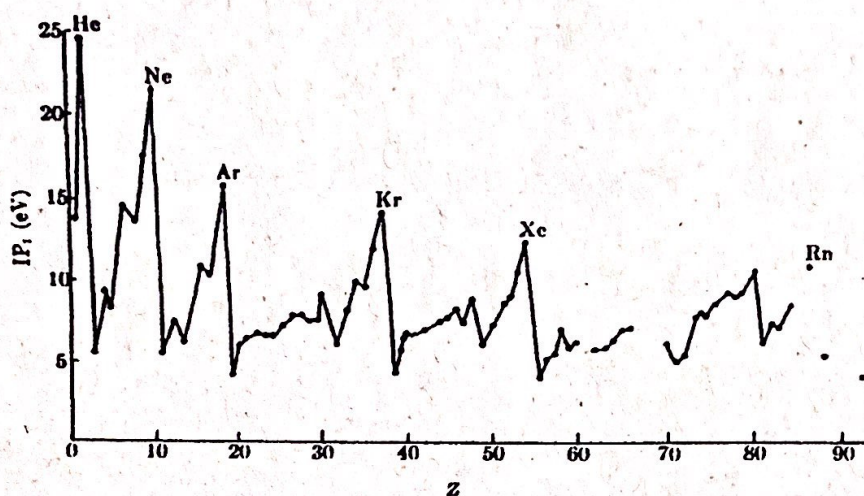


Figura 3.3: Resultados Experimentais para o Primeiro potencial de ionização IP_1 como função do número atômico Z .

É possível entender esse comportamento de serra com um raciocínio simples. Note que para o átomo de hidrogênio podemos escrever

$$IP = -E(H) = \frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2} \quad (3.32)$$

Lembrando que o *raio de Bohr* é definido por $a_0 = \frac{\hbar}{me^2}$ (vide capítulo 1), temos:

$$IP = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \Rightarrow IP = \frac{Z^2}{2n^2} \text{ (em u.a.)} \quad (3.33)$$

Para um átomo diferente do hidrogênio fazemos a troca $Z \leftrightarrow Z_{ef}$, e assumimos mais drasticamente que a equação é válida para o elétron mais externo (1ª ionização) de qualquer átomo:

$$IP(A) = \frac{Z_{ef}^2}{2n^2} \quad (3.34)$$

A equação (3.34) é suficiente para explicar o comportamento mostrado na figura 3.3. Note, por exemplo, que do Lítio ao Neônio o número quântico n está fixo ($n = 2$):

$Li = 1s^2 2s$, $Ne = 1s^2 2s^2 2p^6$. Porém, Z cresce de 3 a 10, assim, o potencial de ionização cresce monotonicamente. A partir daí n cresce e há um novo regime semelhante.

O potencial de ionização é a principal informação experimental que temos acerca da energia exata dos átomos no estado fundamental. Além disso, ela também pode ser usada para estimar outras informações de interesse, como no exemplo abaixo, onde calculamos o raio atômico efetivo.

Exemplo: Sabendo que o potencial de ionização do Lítio é 5,4 eV ($\cong 0,2 \text{ hartree}$), calcule seu raio atômico efetivo.

$$IP(Li) = \frac{Z_{ef}^2}{2n^2} \Rightarrow Z_{ef}^2 = 2n^2 IP(Li) = 1,6 \Rightarrow Z_{ef} = 1,26 \quad (3.35)$$

Agora, para o raio da órbita, usamos o modelo de Bohr:

$$r_{ef} = \frac{n^2}{Z_{ef}} a_0 \quad (3.36)$$

Assim, obtemos que $r_{ef}(Li) = \frac{4}{1,26} a_0 \cong 3,2 a_0 \cong 1,6 \text{ \AA}$.

Essa é uma estimativa muito boa, pois o raio experimental do cristal de Lítio vale 1,45 Å.

1.52