

Introdução à Física Atômica

V.S. BAGNATO

IFSC - USP

Modelo curso

* Video-aula com parte formal (60-80 min cada)
(1 ou 2 aulas por tópico)

* Cada vídeo-aula, uma atividade prática

* Discussão de avaliações para cada tópico

Disponível: - Notas completas
- Texto Apostila
- Atividades Práticas

Conteúdo

(1) Introdução: O átomo clássico

Atividade: Espalhamento Autherford

(2) Revisão Mec. Quântica

Atividade: Aproximação WKB

(3) Átomo de $\downarrow e^-$: não relativístico

Atividade: Decaimento Nuclear

(4) Átomo de $\downarrow e^-$: relativístico

Atividade: Cálculo Estrutura hiperfina

(5) Átomos de $\downarrow e^-$: Campos Externos

Atividade: Fórmula Breit-Pauli

(6) Átomos de $\downarrow e^-$: Interação com radiação

Atividade: Sist. 2 níveis e os Campos Separados

(7) Átomos de $2e^-$

Atividade: Espectro do He e/ Método variacional

(8) Átomos múltiplos e^-

Atividade: Hartree-Fock exatamente solúvel

(9) Moléculas

Atividade: Molécula diatômica

(10) Aplicação 1: Pressão Radiação

Atividade: Resfriamento de átomos

(11) Aplicação 2: Condensados de Bose-Einstein

Atividade: Acaç potencial externo

(12) Aplicação 3: Aprisionamento de íons

Atividade: Aplicação comput. quântica

(13) Aplicação 4: Relógios Atômicos

Atividade: Alargamento de linhas

(14) Aplicação 5: Átomos de Rydberg

Atividade: Defeitos Quântico

(1) Introducas

W

Zaubertrick (1)

Introdução

- * Átomos → base da Matéria
- * Base mecânica quântica e física moderna
→ mundo microscópico

Empédocles

Leucippus

Democritos

Anaxágoras

(átomos + vazio)

X

Aristóteles

(contínuo)

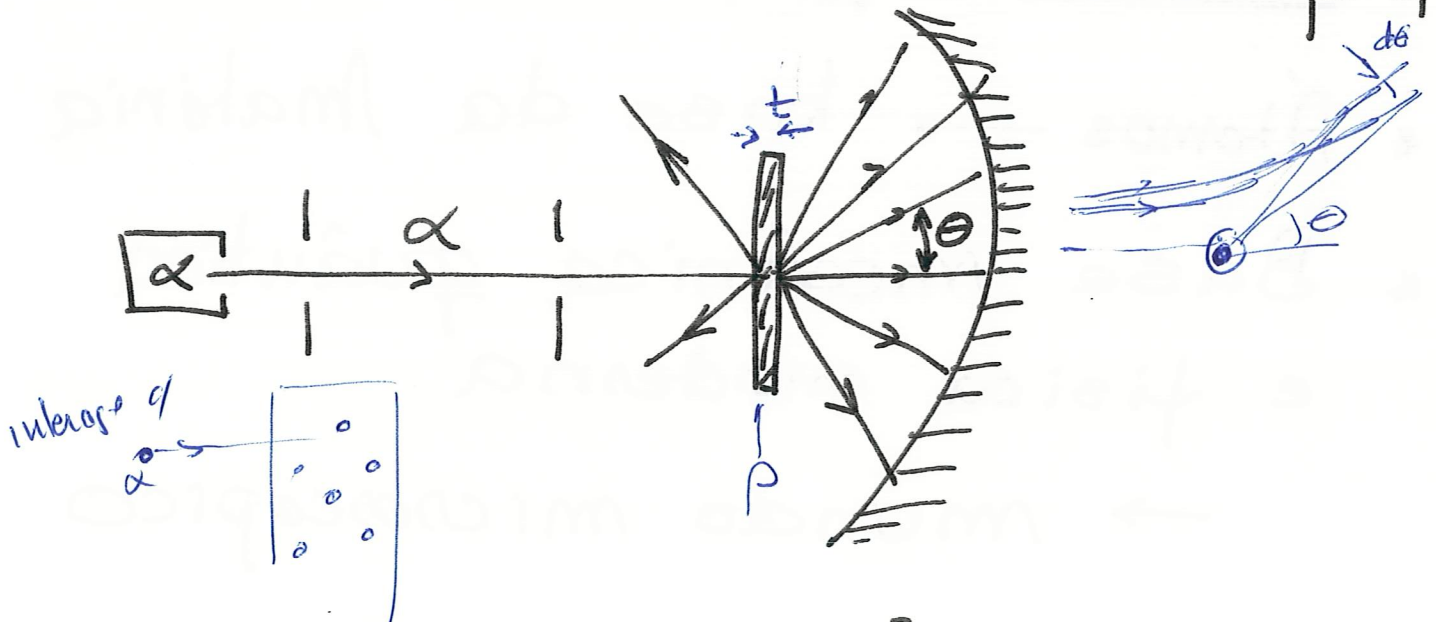
* Atomística

micro



macro

* Átomo nucleado de Rutherford



$$\frac{N(\theta)d\theta}{I_0} = \frac{\pi}{8} \rho t D^2 \frac{\sin^2 \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

t - espessura

ρ - densidade m_0

$$D = \frac{3Ze^2}{Mv^2/2} \quad \text{3 - carga } \alpha$$

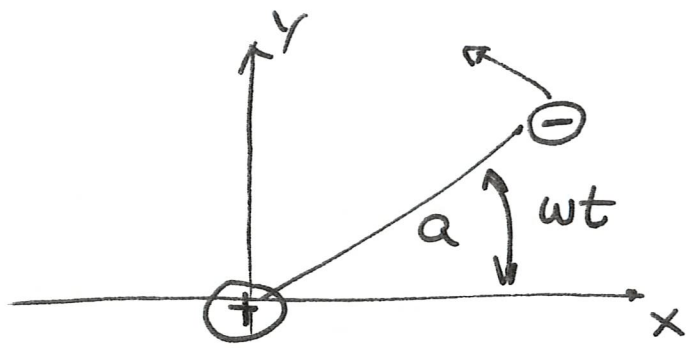
nucleo $\sim \frac{1}{10^4}$ átomo

Modelo planetário

$R_0 \sim 0,5 \text{ \AA}$ tamanho atomo

$\longrightarrow 5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \rightarrow$ núcleo

Modelo



$x = a \cos wt$
 $y = a \sin wt$
→ carga irradiam

taxa radiacaa

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{x}^2$$

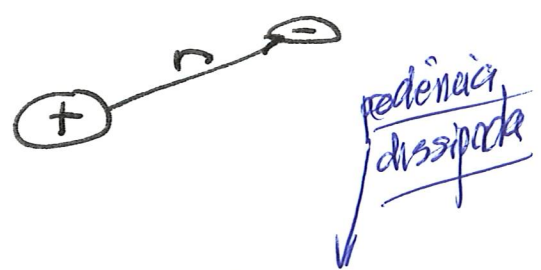
$$\left\{ \begin{aligned} P_x &= \frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3} \cos^2 \omega t \\ P_y &= \frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3} \sin^2 \omega t \end{aligned} \right.$$

$$P = P_x + P_y = \frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3}$$

Considere atomo e Energia E

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

Quem parte varia com tempo?



$$\frac{dE}{dt} = \frac{P}{m} \frac{dp}{dt} + \frac{e^2}{r^2} \frac{dr}{dt} = -\frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3}$$

como

$$p = m \omega r \Rightarrow \boxed{E = \frac{m \omega^2 r^2}{2} - \frac{e^2}{r}}$$

$\frac{dp}{dt} = m \omega \frac{dr}{dt}$

(x r)

$$r^2 \frac{dE}{dt} = m\omega^2 r^3 \frac{dr}{dt} + \frac{e^2 dr}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} r^4 \omega^4$$

$$-\frac{3}{2} \frac{c^3 m}{e^2 r \omega^4} dr - \frac{3}{2} \frac{c^3}{r^4 \omega^4} dr = +dt$$

multo menor
(termo e² do outro)

$$-\frac{3}{2} \frac{c^3}{e^2} \frac{m}{\omega^2} \ln \frac{r}{r_0} = t$$

$$r = r_0 e^{-\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{\omega^2}{m} t}$$

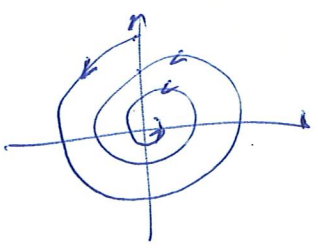
$$\tau^{-1} \sim \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{\omega^2}{m} ; \left(\text{real } \tau_f^{-1} = \frac{2e^2 \omega^2}{mc^3} f_{ij} \right)$$

f_{ij} - força oscilador



átomo clássico não se sustenta.

⇒ desenhar



Tem uma situação interessante p/ átomo ^s
 clássico
 Vamos considerar átomo clássico

* Momento Magnético

$$M = \frac{1}{c} I \cdot \text{Área}$$

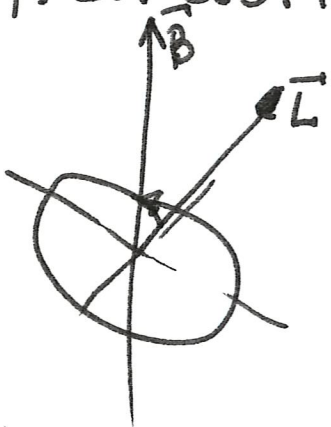
$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{\frac{2\pi r}{\omega}} = \frac{e\omega}{2\pi} ; \text{Área} = \pi r^2$$

$$M = \frac{e}{2c} \omega r^2 = \frac{e}{2mc} m r^2 \omega$$

$$m r^2 \omega = L$$

$$\boxed{\vec{M} = \frac{e}{2mc} \vec{L}}$$

* Adicionar campo \vec{B}



$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M} \times \vec{B}$$

$$= \frac{e}{2mc} \vec{L} \times \vec{B} = -\vec{L} \times \vec{B}$$

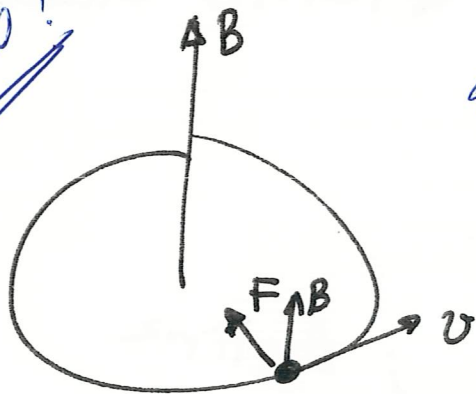
order
 $\vec{A} \times \vec{B} = -\vec{B} \times \vec{A}$

$$\Omega = \frac{e}{2mc} B \quad (\text{freq. Larmor}) \rightarrow \text{precessão}$$

$\vec{L} \parallel \vec{B} \Rightarrow$ não há energia precessão

$$\cos \theta \vec{L} \parallel \vec{B}$$

Qual ω ?



3/campo

Força eletrot = Força centrífuga

$$\frac{e^2}{r^2} = m r \omega_0^2$$

$$\frac{e^2}{r^2} + \frac{e}{c} r \omega B = m r \omega^2$$

elétrica + magnética

$$\vec{F} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}$$

(carga negativa)

$$\omega^2 - \frac{e}{mc} B \omega - \omega_0^2 = 0$$

como $\frac{eB}{mc} = 2 \Omega_L$

$$\omega^2 - 2 \Omega_L \omega - \omega_0^2 = 0$$

$$\omega = \Omega_L \pm \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2}$$

\pm índices $L \parallel B$ ou L anti $\parallel B$

→ B altera energias
(Efeito Zeeman)

Para \vec{v} e \vec{B} direções qualquer

$$\ddot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{mc} (\vec{v} \times \vec{B})$$

$$\vec{B} = B \hat{z}$$



$$\begin{cases} \ddot{x} + \omega_0^2 x + 2\Omega_L \dot{y} = 0 \\ \ddot{y} + \omega_0^2 y - 2\Omega_L \dot{x} = 0 \\ \ddot{z} + \omega_0^2 z = 0 \end{cases} \quad \Omega_L = \frac{eB}{2mc}$$



z mod i alterado

$$\begin{cases} x = a e^{i\omega t} \\ y = b e^{i\omega t} \end{cases}$$



$$a(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\Omega_L \omega b = 0$$

$$b(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Omega_L \omega a = 0$$



$$\begin{vmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & 2i\omega\Omega_L \\ -2i\Omega_L\omega & \omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} \omega_1 = -\Omega_L + \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2} \\ \omega_2 = \Omega_L + \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2} \end{cases}$$

$\Omega_L \ll \omega_0$

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_0 - \Omega_L \\ \omega_2 = \omega_0 + \Omega_L \end{cases}$$

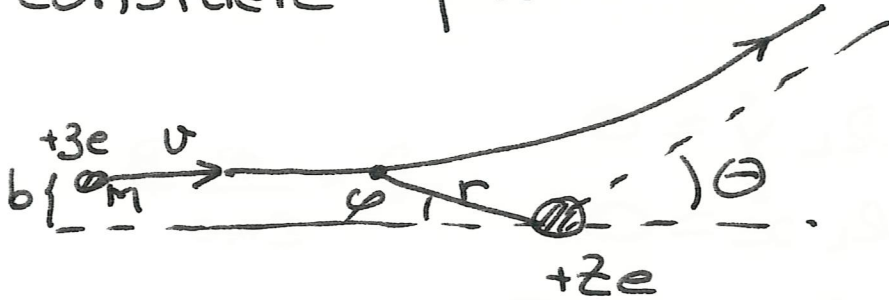
$$\Delta\omega = 2\Omega_L$$

1ª Atividade - Introd. Física Atômica

Espalhamento Rutherford

(1) Espalhamentos comuns

Considere partícula α colidindo núcleo



mostre
$$\frac{3Ze^2}{r} = M \left[\frac{d^2r}{dt^2} - r \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right]$$

Realize todos cálculos p/ mostrar que

Explicar

$$\frac{d\Omega}{d\Omega} = \left(\frac{3Ze^2}{2Mu^2} \right) \frac{1}{\sin^4 \theta/2}$$

(2) "Screening" - dos elétrons

Considere fina camada de carga $-Ze$ de raio R . Este screening cause um ângulo espalhamento

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{D}{2b} \frac{\sqrt{1 - (b/R)^2}}{1 + D/2R} \quad b < R$$

$$D = \frac{3Ze^2}{\frac{1}{2}Mu^2}$$

Verifique como que o "screening" muda $\frac{d\Omega}{d\Omega}$ (s. choque diferencial)

* Endereço de aula na internet:
[youtube.com/watch?v=0pVmAg2FzaA](https://www.youtube.com/watch?v=0pVmAg2FzaA)

* Antigo Revista Bras. Física:

(2) Revisão Mecânica Quântica

I) Fatos Históricos

- Pré-átomo
- Fótons
- Eq. Mestre

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi$$

II) Revisão: Mec. Quântica.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi \right] \rightarrow \boxed{H\psi = E\psi}$$

Operação *Operação*

→ Soluções $\left\{ \begin{array}{l} \{ \psi_n \} \\ \{ E_n \} \end{array} \right.$ estacionárias
ortogonais
salienta

→ Existência sistema físico
→ ter um a Hamiltoniana

- * Todos estados estacionários são igualmente estáveis
- * Correção → Eletrodinâmica Quântica
- * Necessidade relatividade → Dirac
- * $\{ \psi_n \}$ → sistema completo

III. Métodos Aproximativos

A importância dos métodos aproximativos

Sistema Físico: H

$$H \psi_n = E_n \psi_n$$

* Existe $\{\psi_n\}$, $\{E_n\}$, mas não sabemos calcular

* H próxima $H_0 \rightarrow H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$
 $\{\psi_n^0\}$, $\{E_n^0\}$ é conhecido

Determinar $\{\psi_n\}$, $\{E_n\}$, aproximados,
a partir de $\{\psi_n^0\}$, $\{E_n^0\}$

Métodos Perturbativos

$$H = H_0 + \lambda V ; \lambda \text{ pequeno}$$

λV $\begin{cases} \text{independente tempo} \\ \text{dependente tempo} \end{cases}$

Método Variacional

- * paramétrico
- * funcional

Perturbações independente tempo

(Rayleigh - Schrödinger)

* Problema conhecido $H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$

↓

$$H = H_0 + \lambda V(\vec{r})$$

$$H \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \{ \psi_n \} = \{ \psi_n^0 \}$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \{ E_n \} = \{ E_n^0 \}$$

⇒ ψ_n
 E_n dependem de λ

∴ podem ser expressos como séries λ .

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

* Equações básicas

$$(H_0 + \lambda V) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) =$$

$$= (E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots)$$

⇒ igualando os ordens em λ :

$$\begin{aligned}
 \lambda^0 & \left\{ H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (1) \right. \\
 \lambda^1 & \left\{ H_0 \psi_n^{(1)} + V \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^0 \quad (2) \right. \\
 \lambda^2 & \left\{ H_0 \psi_n^{(2)} + V \psi_n^{(1)} = E_n^0 \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^0 \quad (3) \right. \\
 & \quad \vdots
 \end{aligned}$$

* propriedades $\{\psi_n^0\}$ permite resolver em passos sucessivos

(a) Sistema não degenerado

→ cada energia E_n^0 — única ψ_n^0

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k C_{kn}^{(1)} \psi_k^0$$

Eq. (2) $H_0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \psi_k^0 + V \psi_n^0 = E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \psi_k^0 + E_n^{(1)} \psi_n^0$

$$\sum_k E_k^0 C_{kn}^{(1)} \psi_k^0 + V \psi_n^0 = E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \psi_k^0 + E_n^{(1)} \psi_n^0$$

$\times \cdot \psi_n^0$

$$\sum_k E_k^0 C_{kn}^{(1)} \langle \psi_n^0 | \psi_k^0 \rangle + \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle =$$

$$= E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \delta_{nk} + E_n^{(1)}$$

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle}$$

Correção 1ª ordem

→ Quanto perturbada prezerva a auto-função

$E_n^{(1)}$ na equação e mult. escalarmente

$$\psi_m^0$$

$m \neq n$

$$E_m^0 C_{nm}^{(1)} + \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle = E_m^0 C_{nm}^{(1)}$$

$$\rightarrow C_{mm}^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_m^0 - E_m^0}$$

Todos estados
exceto ψ_n^0
contribuem

$$\sum_k C_{kn}^{(1)} \psi_k^0$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0$$

ψ_n^0

$m = n \rightarrow$ mostra-se $C_{nn}^{(1)} = 0$



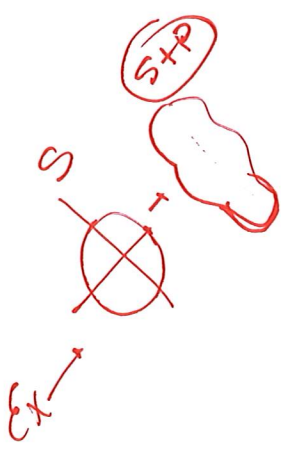
$$\psi_n \approx \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)}$$
$$E_n \approx E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}$$

Substituindo nas equações:

$$\psi_m^{(2)} = \sum_k C_{kn}^{(2)} \psi_k^0$$



$$E_m^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$



\rightarrow Contribuições outros estados

$$E_m^{(3)} = \langle \psi_m^{(1)} | V - E_m^{(1)} | \psi_m^{(1)} \rangle - 2 E_m^{(2)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_m^{(1)} \rangle$$

(b) Sistema Degenerado

→ mais que um estado ψ / E_n^0

$$\psi_m^0 = \sum_q c_{qn}^{(0)} \phi_q^0$$

$c_{mq}^{(1)} \neq c_{qn}^{(0)}$

Explicar que um estado degenerado pode ser formado por contribuições de todos

* $\psi_m^{(1)} = \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0$ (todos)

→ todas funcionam com E_n

Na equação:

$$H_0 \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + V \sum_q c_{qn}^{(0)} \phi_q^0 = E_n^{(1)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + E_n^{(0)} \sum_q c_{qn}^{(0)} \phi_q^0$$

$$\sum_k c_{nk}^{(1)} E_k^0 \phi_k^0 + V \sum_q c_{qn}^{(0)} \phi_q^0 = E_n^{(0)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + E_n^{(1)} \dots$$

x $\phi_m^0 \in \{\phi_q^0\}$

$$c_{nm}^{(1)} E_n^0 + \sum_q c_{qn}^{(0)} \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = E_n^{(1)} c_{nm}^{(1)} +$$

$$\sum_q c_{qn}^{(0)} \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = \sum_q E_n^{(1)} c_{qn}^{(0)} \delta_{mq} + E_n^{(1)} \sum_q c_{qn}^{(0)} \delta_{mq}$$

Sist. eq. (p/ cada ϕ_m^0 uma equação)

Tema varia m

$$\| \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle - E_m^{(1)} \delta_{mq} \| = 0$$

→ determinante fornece soluções
Cada ϕ_q^0 interage diferentemente
com a perturbação

Levantada degenerescência

Perturbação Dependente tempo

$$H = H_0 + \lambda H'(t)$$

(Metodo Dirac da variaçao
dos constantes)

Estado pode evoluir de um p/ outro
→ transições

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} &= H_0 \Psi_0 \\ \Psi_0 &= \sum_k c_k^{(0)} \phi_k^0 e^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Evolução} \\ \text{Sistema} \\ \text{sem pert.} \end{array}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + \lambda H'(t)] \Psi$$

Sist. Perturbado

$$\underline{\Psi} = \sum_{\kappa} C_{\kappa}(t) \Psi_{\kappa}^0 e^{-i E_{\kappa}^0 t / \hbar}$$

$$|C_{\kappa}(t)|^2 = P_{\kappa}(t)$$

⇓
na equação

$$\dot{C}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\kappa} \lambda H'_{b\kappa}(t) C_{\kappa}(t) e^{i\omega_{b\kappa}t}$$

$$H'_{b\kappa} = \langle \Psi_b^0 | H'(t) | \Psi_{\kappa}^0 \rangle$$

$$\omega_{b\kappa} = \frac{E_b - E_{\kappa}}{\hbar}$$

→ conjunto equações → euduced estado
até aqui mas tem aproximação

Aproximação $C_{\kappa}(t) = C_{\kappa}^0 + \lambda C_{\kappa}^{(1)} + \lambda^2 C_{\kappa}^{(2)} \dots$

⇓

$$\dot{C}_b(0) = 0$$

$$\dot{C}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_{\kappa} H'_{b\kappa}(t) e^{i\omega_{b\kappa}t} C_{\kappa}^{(0)}$$

$$\dot{C}_b^{(2)} = (i\hbar)^{-1} \sum_{\kappa} H'_{b\kappa}(t) e^{i\omega_{b\kappa}t} C_{\kappa}^{(1)}$$

⋮

$$C_k^{(0)} = \delta_{ka}$$

$$\rightarrow \dot{C}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} H'_{ba} e^{i\omega_{ba}t}$$

$$\boxed{C_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt'}$$

$\rightarrow H'_{ba} \Rightarrow$ fator dominante
na transição

Método Variacional

Dado H que tem $\left. \begin{array}{l} \{E_n\} \\ \{\psi_n\} \end{array} \right\}$ não conhecidos

$$\boxed{E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}}$$

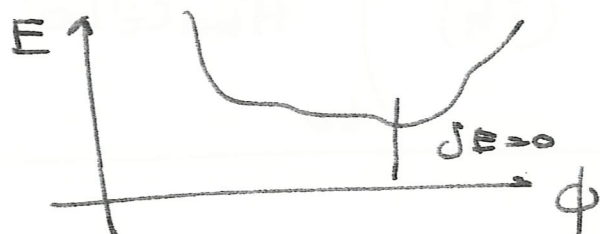
~~$\phi \Rightarrow \psi_n + \delta\phi$~~ Vamos variar ϕ

$$E + \delta E = \frac{\langle \phi + \delta\phi | H | \phi + \delta\phi \rangle}{\langle \phi + \delta\phi | \phi + \delta\phi \rangle}$$

$$\begin{aligned} (E + \delta E) \{ \langle \phi | \phi \rangle + \langle \delta\phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta\phi \rangle \} &= \\ &= \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle + \langle \delta\phi | H | \phi \rangle \end{aligned}$$

$$\delta E \langle \phi | \phi \rangle + E \langle \delta \phi | \phi \rangle + E \langle \phi | \delta \phi \rangle = \langle \phi | H | \delta \phi \rangle + \langle \delta \phi | H | \phi \rangle$$

→ ponto extremo $\delta E = 0$



$$\langle \delta \phi | H - E | \phi \rangle + \langle \phi | H - E | \delta \phi \rangle = 0$$

$$(H - E | \phi \rangle) \phi = 0$$

$H - E$ é hermitiano.

→ (Extremo $E[\phi] \rightarrow E_0$. Schrödinger)

Considere $\phi = \sum_n a_n \psi_n$ autofunção de H mesmo que eu não saiba

$$E[\phi] = \frac{\sum |a_n|^2 E_n}{\sum |a_n|^2}$$

E_0 auto-valor mais baixo

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum |a_n|^2}$$

Como $E_n \geq E_0$

$$\boxed{E[\phi] \geq E_0}$$

Existência Método
Variacional

→ Pode também ter ϕ parametrizado
→ M. Variacional Rayleigh-Ritz

→ Pode tb. ser aplicado
p/ estado excitado

* Escolha ϕ ortogonal à $\{\psi_n^0\}_{n \leq i}$

$$\rightarrow E[\phi] \geq E_i$$

$$\text{Ex: } \tilde{\phi} = \phi - \psi_0 \langle \psi_0 | \phi \rangle$$

$\tilde{\phi}$ ortogonal a ψ_0

→ fornece 1º est.

$$\langle \psi_0 | \phi \rangle - \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \phi \rangle = 0$$

Excitado.

Átomos de $1e^-$

- não relativístico -

Átomos de 1 elétron: Aspectos Gerais

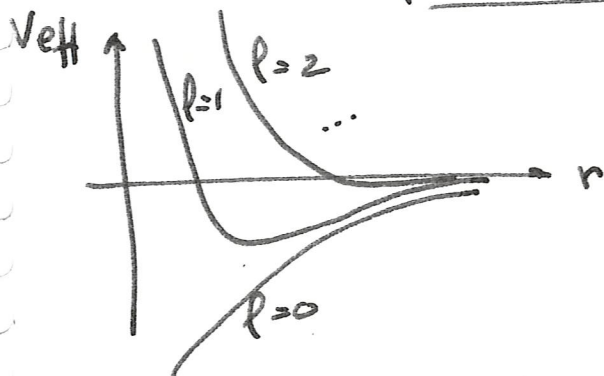
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E \psi$$

pot. central \Downarrow separação em duas partes

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{E, \ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

* Pot. Efetivo

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$



$l=0 \rightarrow$ não há barreira centrífuga

$l \neq 0 \rightarrow$ há barreira.

estados $p, d, \dots \rightarrow \psi \rightarrow 0$
 $r \rightarrow 0$

V_{eff} sempre tem estado ligado?

$$V_{\text{eff} \rightarrow 0} \rightarrow Ze^2 = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r} \rightarrow r = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu Ze^2}$$

$$V_{\text{eff}} \rightarrow 0 \quad r \rightarrow \infty$$

\rightarrow sempre há estado ligado $\forall \ell \neq \underline{\underline{0}}$.

Chamando $\mu_{\text{E,e}}(r) = r R_{\text{E,e}}$

$$\rightarrow \frac{d^2 \mu}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V_{\text{eff}}] \mu = 0$$

$$\mu \rightarrow \begin{cases} = 0 & r=0 \\ = 0 & r \rightarrow \infty \end{cases}$$



$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2 Z^2}{a_0 n^2}}$$

$a_0 = \text{raio Bohr}$

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2} \frac{\mu c^2 (Z\alpha)^2}{n^2}}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}}$$

$$\alpha \approx \frac{1}{137}$$

Fazer que a onda tem

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Energia si depende de n

\rightarrow degenerescência em l, m

\rightarrow Cada $l \rightarrow 2l+1$

$$\text{degeneresc} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{n(n+1)}{2} + 1$$

sem P.A

$$= \underline{\underline{n^2}}$$

\rightarrow Degeneresc. n \Rightarrow isotropia do potencial central

Notação Espectroscópica

$l=0 \rightarrow S$
 $l=1 \rightarrow P$
 $l=2 \rightarrow D$
 $l=3 \rightarrow F$
 \dots



Soluções

Números Quânticos			Notação	$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$
n	l	m	ML	
1	0	0	1S	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-zr/a_0)$
2	0	0	2S	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{zr}{2a_0}\right) \exp(-zr/2a_0)$
2	1	0	2P ₀	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/2a_0) \cos\theta$
2	1	± 1	2P _{± 1}	$\pm \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/2a_0) \sin\theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	3S	$\frac{1}{3\sqrt{3\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2zr}{3a_0} + \frac{2z^2r^2}{27a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0)$
3	1	0	3P ₀	$\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{zr}{6a_0}\right) \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/3a_0) \cos\theta$
3	1	± 1	3P _{± 1}	$\pm \frac{2}{27\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{zr}{6a_0}\right) \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/3a_0) \sin\theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	3D ₀	$\frac{1}{81\sqrt{5\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0) (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	± 1	3D _{± 1}	$\pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0) \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	3D _{± 2}	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0) \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
⋮			⋮	⋮

Observações Gerais relevantes:

* maior $m \rightarrow$ função estende-se para maiores distâncias

* $|\psi|^2$ é sempre indep. de φ

* $l=0$ são únicos estados e $|\psi|^2$ finito na origem

$$|\psi_{m=0}|^2_{r=0} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 m^3}$$

Com crescimento m , este valor diminui cúbicamente

* $l \neq 0$ $\psi \propto r^l$ (r pequeno)

\rightarrow barreira centrífuga

* Orbitais com mesmo m

\rightarrow menores l maior amplitude próximo origem

(importante spin nuclear - spin eletrônico)

* $\int_0^\infty D_m(r) dr = r^2 |R_{necr}|^2 dr$ (distribuição radial)

- apresenta $m-l$ máximos

- máximo $l \rightarrow$ apenas um máximo

$$r = \frac{m^2 a_0}{Z} \text{ (orbitas Bohr)}$$

* $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$

$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \rightarrow (-1)^l$ paridade

Valores Médios

$$\langle \varphi \rangle = \langle \Psi_{nem} | \varphi | \Psi_{nem} \rangle$$

$$\langle r \rangle_{mem} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

"tamanho átomo"
 $\propto n^2$

$$\langle r^2 \rangle_{mem} = \frac{a_0^2 n^4}{Z^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \left[1 - \frac{l(l+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right] \right\}$$

$$\langle r^3 \rangle_{mem} = \frac{a_0^3 n^6}{Z^3} \left\{ 1 + \frac{27}{8} \left[1 - \frac{1}{n^2} \left(\frac{35}{27} - \frac{10(l+2)(l-1)}{9} \right) + \frac{1}{9n^4} (l+2)(l+1)l(l-1) \right] \right\}$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle_{mem} = \frac{Z}{a_0 n^2} \sim \text{energia média}$$

$$\langle \frac{1}{r^2} \rangle_{mem} = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})}$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{mem} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l+1)}$$

Sistemas hidrogenoides Especiais ⁶

Algumas grandezas

→ Energia Ionização $I_p = |E_{n=1}| = \frac{e^2 z^2}{a_0 z}$

→ extensão função onda $a = \frac{a_0}{z}$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

$$\mu = \frac{M m}{M + m}$$

- Mudando $M \Rightarrow$ Diversos isotópicos

Positronium: { positron (e^+)
 { eletrón (e^-)

Muônico : { muon (μ^+) $M_{\mu^+} \approx 207 m$
($\tau \approx 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ seg}$) { eletrón (e^-)

próton - muon ($P - \mu^-$) : pequeno raio
→ energias faixa Raio-X

: μ^- pode ser capturado pelo campo atômico
Ex: Chumbo ($Z=82$)

$I_p \approx 19 \text{ eV}$; $a \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ m} \approx 3 \text{ Fermi}$

→ temos que levar em conta volume núcleo

Átomos de Rydberg.

* Elevados n

grandeza	$n=1$	$n=100$
Raio Bohr $\sim a_0 n^2$	$\sim 10^{-10}$ $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$	5300 \AA
$I_p \sim \frac{I_p(n=1)}{n^2}$	$13,6 \text{ eV}$	$1,36 \text{ meV}$
Período orbital $\cong n^3 T_1$	$1,5 \cdot 10^{-16} \text{ sec}$	$1,5 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$

→ tamanho microscópico

→ Energias $E_n = -\frac{H}{2n^2}$ $H = 27,2 \text{ eV}$
Hartree (1 u.a.)

Defeito Quântico

$$E_n = -\frac{H}{2(m \cdot \delta_e)^2}$$

de depende
 δ

$$\Delta E \cong -\frac{H}{2} \frac{\delta_{e+1} - \delta_e}{m^3}$$

$$m^* = m \cdot \delta_e$$

Átomos de $1e^-$:
- correções relativísticas I-

Estrutura mais precisa dos átomos de um elétron

(correções em α^2 , $\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c}$)

* Primeira aproximação para hidrogenoides

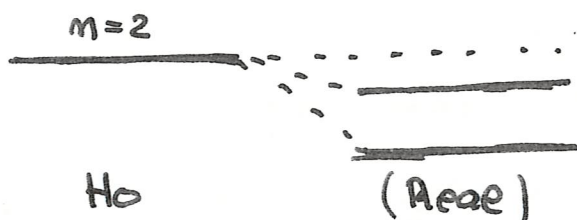
$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

→ estrutura níveis com séries linhas
 $E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2 Z^2}{a_0 m^2} = -\frac{1}{2} \frac{27.2 Z^2}{m^2} \text{ (eV)}$

* Vários efeitos físicos ficaram de fora de H_0 .

* Observações experimentais revelam estas variações

Ex: Estado $n=2$ do hidrogênio



* correções em H_0 são relativísticas

"É necessário uma análise que satisfaz Mec. Quântica e relatividade."

⇒ Equações Dirac.

Eq. Dirac em ordem

$$H = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 + V(r)$$

$$\vec{\alpha} \text{ and } \beta \implies \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad I = \text{unit } 2 \times 2 \text{ matrix}$$

* Para átomo de um elétron

$$H = H_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\pi \hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\vec{r})$$

* Interpretações dos termos adicionais

1) Massa relativística

$$E^2 = p^2c^2 + \underbrace{m_0^2c^4}_{\text{massa repouso}}$$

$$E = m_0c^2 \sqrt{\frac{\vec{p}^2}{m^2c^2} + 1} \approx \underbrace{m_0c^2}_{\text{energia repouso}} + \frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \frac{\vec{p}^4}{8m_0^3c^2} + \dots$$

↓ termo
↓ primeira
↓ correção
↓ relativística

$$H_{\downarrow} = - \frac{\vec{p}^4}{8m_0^3c^2}$$

correção relativística da 'massa'.

ordem grandeza esperado para H_1

$$\frac{H_1}{H_0} = \frac{p^4/8m^3c^2}{p^2/2m} = \frac{p^2}{4m^2c^2} \approx \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2$$

$$E \sim \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \approx \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow \frac{v^2}{c^2} \sim \alpha^2$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad \left| \frac{H_1}{H_0} \approx \alpha^2 \sim \left(\frac{1}{137}\right)^2 \right.$$

0,01% correção.

(2) Campo relativístico

* Energia cinética elétron no campo do núcleo \rightarrow composição campos

* Da relatividade especial, p/ referências S e S' :

$$E'_{\parallel} = E_{\parallel}$$

$$B'_{\parallel} = B_{\parallel}$$

$$E'_{\perp} = \gamma \left(E_{\perp} + \frac{v}{c} \times \vec{B} \right)$$

$$B'_{\perp} = \gamma \left(B_{\perp} - \frac{v}{c} \times \vec{E} \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

* Sendo \vec{E} campo núcleo na posição do elétron:

$$\vec{B}' \approx -\frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{E}$$

* Este campo interage q/ spin elétron

$$\vec{M}_S = -\frac{e}{2mc} g \vec{S} \quad (g \sim 2)$$

$$H_2 = -\vec{M}_S \cdot \vec{B}' = \frac{e}{mc^2} \vec{S} \cdot (\vec{v} \times \vec{E})$$

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \vec{E} = -\nabla\phi = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

$$H_2 = -\frac{e}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \left(\vec{p} \times \frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} \right)$$

Como $e\phi = V(r)$ (Energia potencial)

$$\vec{p} \times \vec{r} = -\vec{L}$$

$$H_2 = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

OBS: Neste cálculo, consideramos trajetória eletrônica como linear e utilizamos relat. especial

→ elétron ao redor núcleo → precessão
Lomas

→ qualise correta mostra fator 2

$$H_2 = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Ordem de grandeza:

$$H_2 \approx \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{R^3} \sim \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3}$$

$$\frac{H_2}{H_0} \sim \frac{e^2\hbar^2/2m^2c^2a_0^3}{e^2/a_0} \approx \frac{\hbar^4}{m^2c^2a_0^2}$$

e usando $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

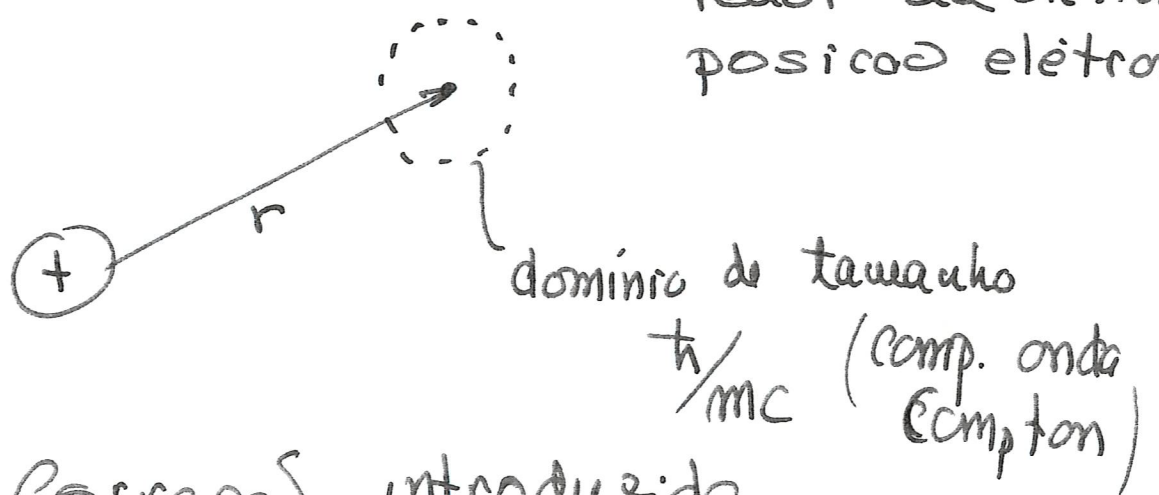
$$\left. \frac{H_2}{H_0} \sim \frac{e^4}{\hbar^2c^2} = \alpha^2 \right\} \left(\frac{1}{137} \right)^2$$

0,01% correção

(3) Não localidade

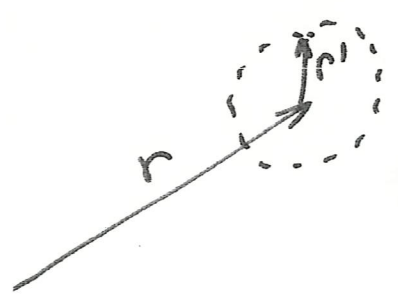
* Aplicação teoria relativística, interação elétron-núcleo, torna-se não local

elétron-núcleo → depende campo numa região ao redor do elétron posição elétron.



→ Correção introduzida por Darwin

$$V_T(r) \sim \int d^3\vec{r}' f(r') V(r'+\vec{r})$$



$f(r')$ - função peso
 - simplrativo $r' < \frac{\hbar}{mc}$
 - $\int f(r') d^3r = 1$

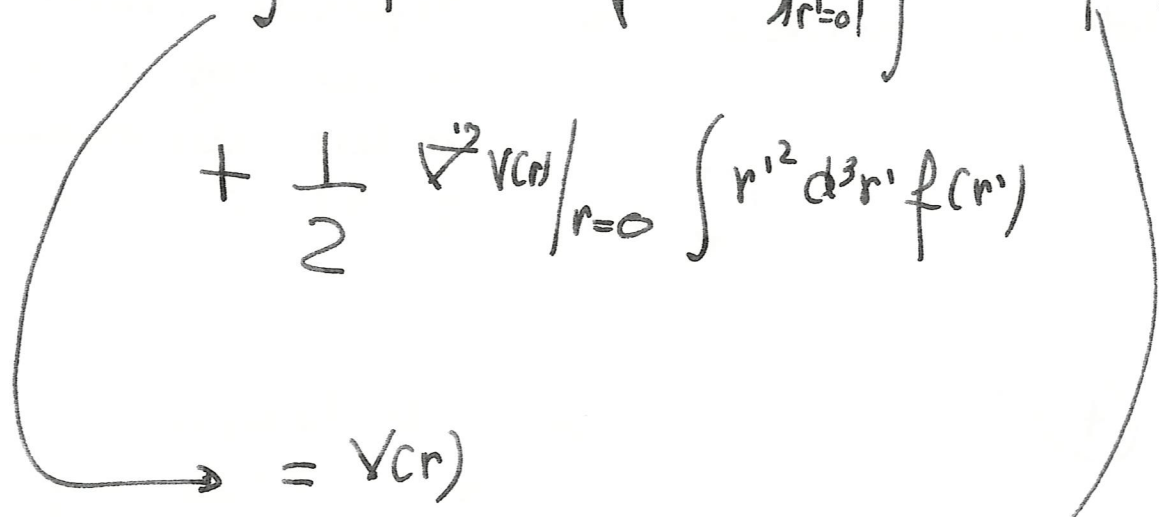
* Caso $V(r'+r) \sim V(r)$ \longrightarrow aproximação ordem zero

$$* V(r'+r) \cong V(r) + \vec{r}' \cdot \nabla' V(r') \Big|_{r'=0} + \frac{1}{2} r'^2 \nabla'^2 V(r') \Big|_{r'=0} + \dots$$

$$\therefore V_T(r) = \int d^3r' f(r') V(r+r')$$

$$= V(r) \int d^3r' f(r') + \left(\nabla' V(r) \Big|_{r=0} \cdot \int \vec{r}' d^3r' f(r') \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \nabla'^2 V(r) \Big|_{r=0} \int r'^2 d^3r' f(r')$$



nulo, pois $f(r')$ deve ser simétrica

$$V_T(r) \cong V(r) + \frac{1}{2} \nabla^2 V(r) \Big|_{r=0} \underbrace{\int r'^2 d^3r' f(r')}_{\text{m\u00e9dia } r'^2}$$

$\int r'^2 d^3r' f(r')$
 $\neq r'^2=0$ de $r' = \frac{\hbar}{mc}$
 $\sim \frac{\hbar^2}{(2mc)^2}$
 \uparrow m\u00e9dia r'^2
 na regi\u00e3o

$$\therefore H_3 \sim \frac{1}{2} \left| \nabla^2 \left(\frac{-ze^2}{r} \right) \right|_{r=0} \cdot \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2$$

como $\nabla^2 \frac{1}{r} = 4\pi \delta(r)$

$$H_3 = \frac{-\pi \hbar^2 (ze^2) \delta(\vec{r})}{2m^2 c^2}$$

Termo Darwin

Ordem grandeza.

$$H_3 = \frac{\pi e^4 \hbar^3}{2m^2 c^2} |\psi(0)|^2$$

S\u00f3 estados
 $S(l=0)$

$$|\psi(0)|^2 \cong \frac{1}{a_0^3} = \frac{m^3 e^6}{\hbar^6}$$

$$\frac{H_3}{H_0} \sim \frac{mc^2 \alpha^4}{mc^2 \alpha^2} \sim \alpha^2; \left(\frac{1}{137} \right)$$

0,01% corre\u00e7\u00e3o

Cálculo das Correções Relativísticas ⁸

* Todos devem ser levados em conjunto

(H_1) em $|n\ell m\rangle$

→ degenerados, possuem H_1 não dependente θ, φ

$$\rightarrow \langle n\ell m | H_1 | n'\ell' m' \rangle \propto \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

→ podemos usar Teor. Pert. não degenerada

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^4} = -\frac{1}{2mc^2} \left[H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right] \left[H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right]$$

$$\Delta E_1 = \langle n\ell m | H_1 | n\ell m \rangle =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n Ze^2 \langle n\ell m | \frac{1}{r} | n\ell m \rangle + (Ze^2)^2 \langle n\ell m | \frac{1}{r^2} | n\ell m \rangle \right]$$

$$\Delta E_1 = -\frac{E_n (Z\alpha)^2}{m^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right]$$

$$\Delta E_1 < 0 \text{ (sempre)}$$

→ Maior n menor ΔE_1 , já que pelo T. Virial; $\langle T \rangle \sim \langle V \rangle$ e diminuindo V , a contribuição momento na Hamiltoniana diminui.

H_2

L^2 continua cte movimento

$[L^2, H_2] = 0 \rightarrow$ estados ainda

são caracterizados por \underline{l}

* Não é verdade p/ $L_z \rightarrow$ perturbação mixture diferentes valores $\underline{M_l}$

* O mesmo ocorre q/ S^2 e $\underline{M_s}$.

Vamos procurar combinação de estados que gera base na qual $L \cdot S$ é diagonal.

\rightarrow deve ser combinação de $|m_l m_s\rangle |s m_s\rangle$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Quadrando: $(L, S] = 0$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2]$$

J varia $|\vec{L} + \vec{S}|$ até $|\vec{L} - \vec{S}|$

\rightarrow Cada valor J \rightarrow diferente $\vec{L} \cdot \vec{S}$

Nova base de estados

$$|l s j m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle l s m_l m_s | j m_j \rangle |m_l m_s\rangle$$

tal que $m_l + m_s = m_j$

Coef. Clebsch-Gordan

Diferentes projeções de L e S contribuem para uma única projeção J .

$|m \ell s j m_j\rangle$ são autofunções p/ L^2, S^2, J^2, J_z

com autovalores $\ell(\ell+1)\hbar^2$, $s(s+1)\hbar^2$, $j(j+1)\hbar^2$ e $m_j\hbar$.

$$S = \frac{1}{2} \Rightarrow \begin{cases} j = \ell + \frac{1}{2} \rightarrow \ell \neq 0 \\ \text{ou} \\ j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$j = \frac{1}{2} \quad \ell = 0$$

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$\Delta E_2 = \langle m \ell s j m_j | H_2 | m \ell s j m_j \rangle =$$

$$= \frac{1}{4} \frac{Ze^2}{m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{m\ell} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]$$

$\ell \neq 0$

$$\Delta E_2 = - \frac{E_n (Z\alpha)^2}{2m \ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \begin{cases} \ell & j = \ell + 1/2 \\ -(\ell+1) & j = \ell - 1/2 \end{cases}$$

observe que a expressão explícita de $|m \ell s j m_j\rangle$ não foi tocada

$H_2 \rightarrow$ Separa estados em J . //

$$l=0 \quad \rightarrow \quad \Delta E_2(s) = 0$$

$$H_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} z e^2 \delta(r)$$

\rightarrow Só existe para estados $l=0$

$$\Delta E_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} z e^2 \langle n00 | \delta(r) | n00 \rangle$$

$$\boxed{\Delta E_3 = - E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n}} \quad l=0$$

Soma todas contribuições

$$E_{mj} = E_n + \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$$

$$E_{mj} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

Soluçao exata eq. Dirac

$$E_{mj}^{\text{exato}} = mc^2 \left\{ \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{m-j-\frac{1}{2} + [(j+\frac{1}{2})^2 - (Z\alpha)^2]^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

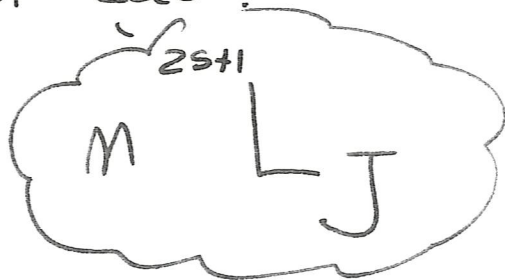
Mostre-se que

$$E_{mj}^{\text{exato}} = E_m (Z\alpha)^0 + \frac{E_m}{m^2} \left(\frac{m}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) (Z\alpha)^2 + \dots$$

\Uparrow
 cálculo feito

Representação diagramas
p/ correção

→ conveniente uso da notação:



vários termos dos estados

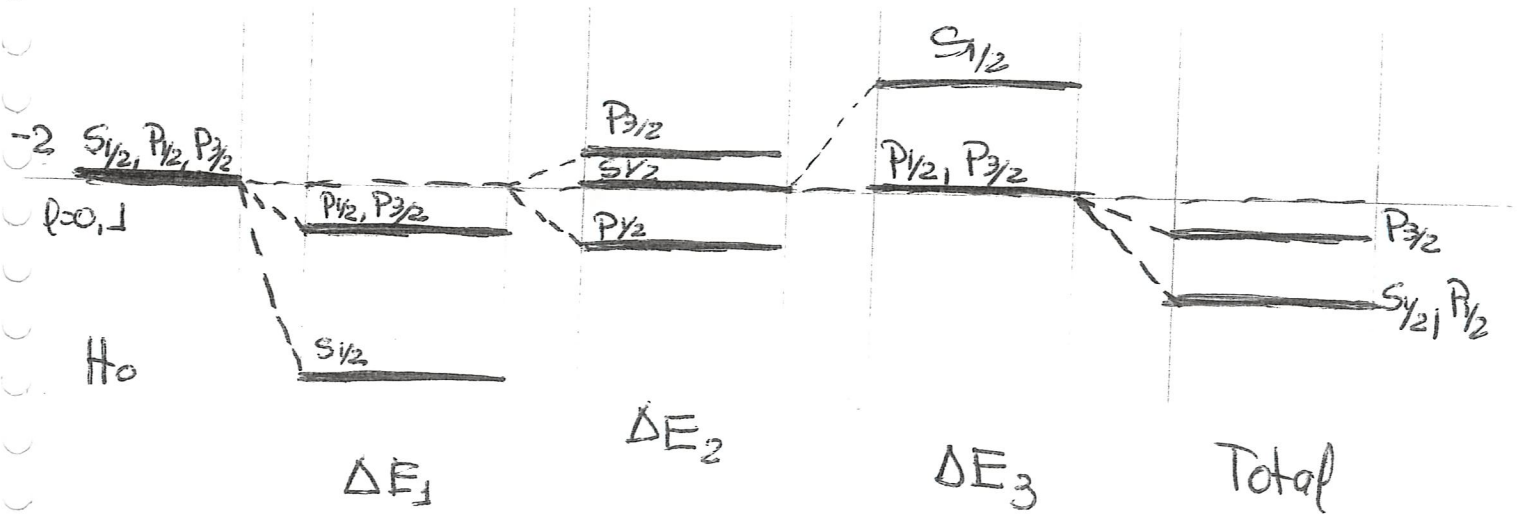
$$M \rightarrow \begin{cases} l = M-1 \rightarrow j = M-3/2, M-1/2 \\ \vdots \\ l = 2 \rightarrow j = 3/2, 5/2 \\ l = 1 \rightarrow j = 1/2, 3/2 \\ l = 0 \rightarrow j = 0 \end{cases}$$

→ Cada estado $l \neq 0$ → formará dois estados j



Níveis formados pela correção relativística → Estrutura Fina

Ex: $M = 2$

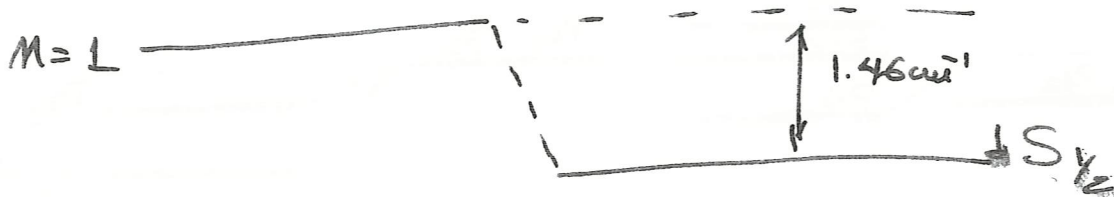
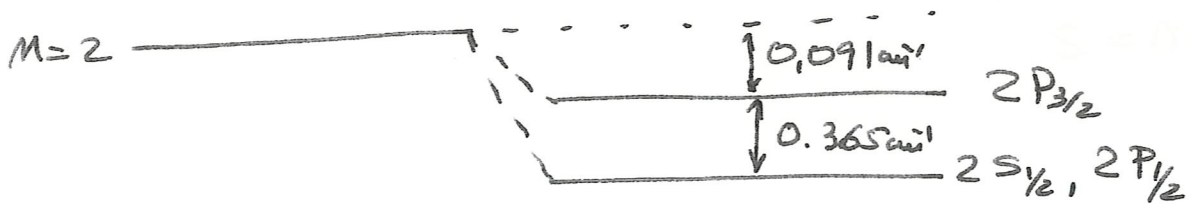
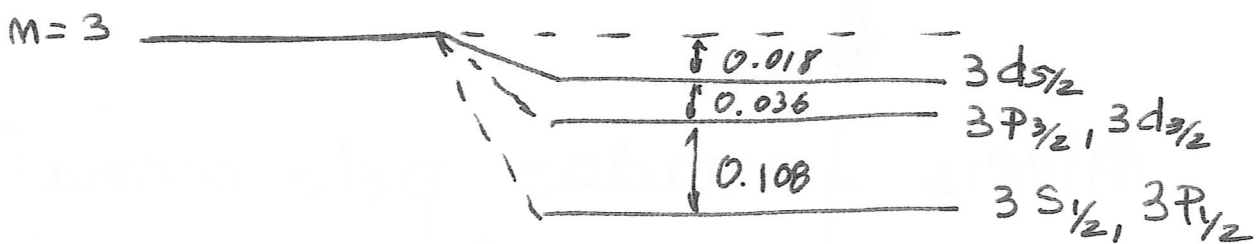


- * H_2 é a única que separa todos termos
- * H_1 só depende l
- * H_2 só desloca $l=0$

Resultado: total só depende j

→ Degenerescência em j será levantada pelas correções radiativas (QED)

Mais Exemplos



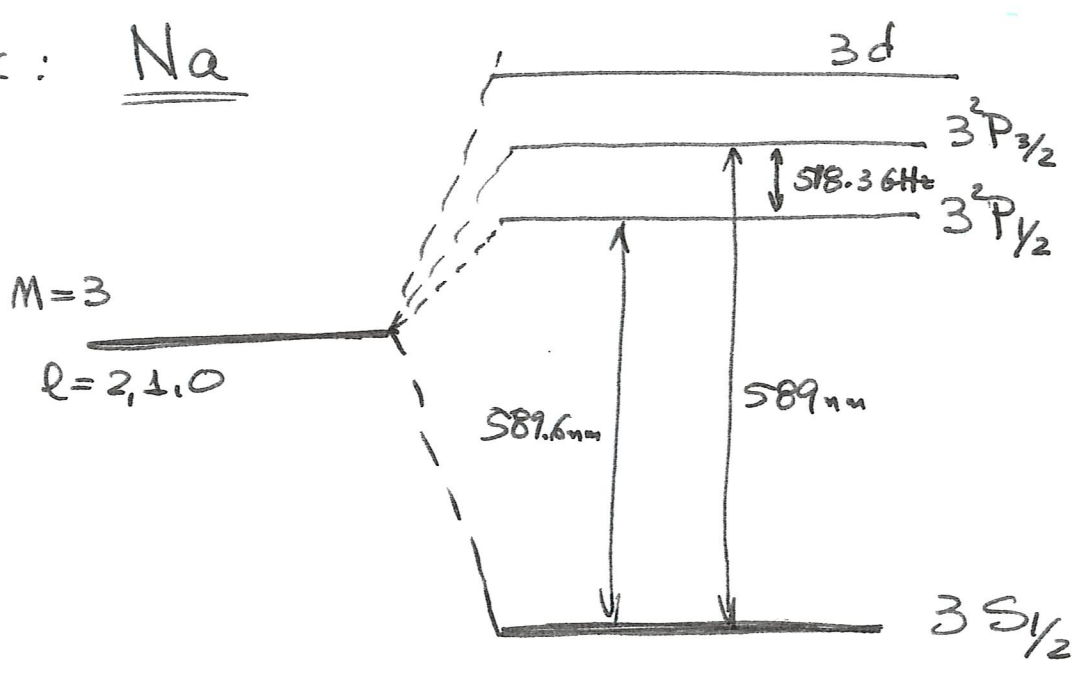
→ Equanto para hidrogênio todos conceitos são da mesma ordem
 → todos são necessários

→ Não é verdade para átomos com um elétron valência como alcalinos.

→ efeito dominante é spin-orbita

O elétron de valência tem demais efeitos blindados, exceto S.L.

Ex: Na



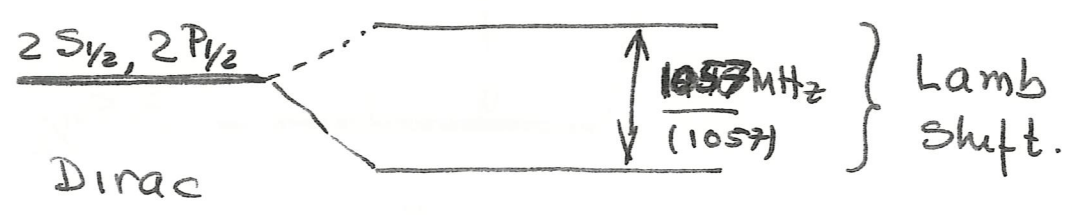
- Tratamos como "quase hidrogenoide"

- Linhas P proximas \Rightarrow dubleto

Lamb Shift

- * Dirac prevê estados mesmo j como degenerados, mesmo com diferentes l .
- * Medidas cuidadosas mostraram que não é verdade. Estados como $2S_{1/2}, 2P_{1/2}$ estão separados no hidrogênio \rightarrow separação é o Lamb Shift.

$n=2$ $2P_{3/2}$

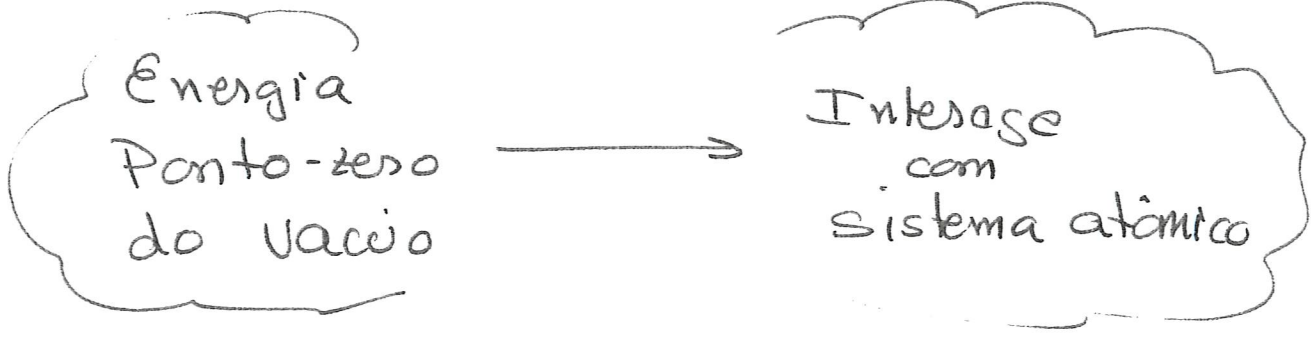


\Rightarrow É preciso ir além de Dirac

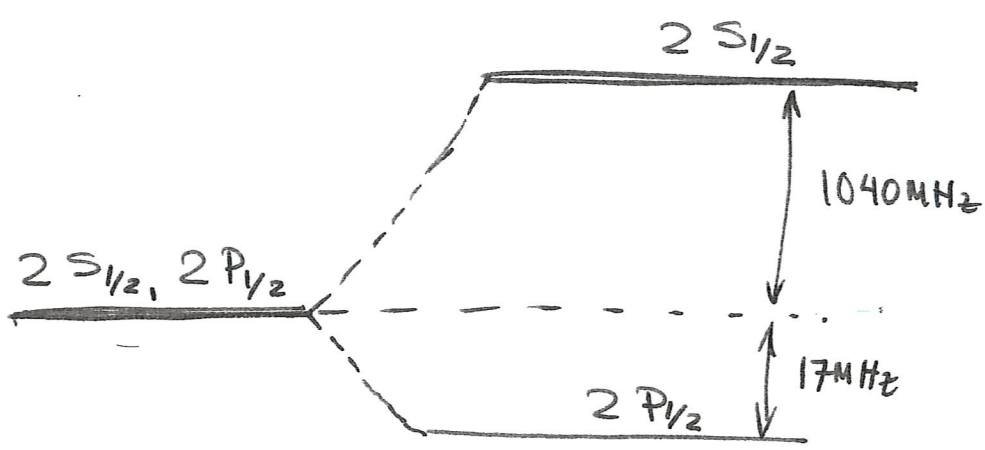
Bethe
Tomonaga
Schwinger
Feynman
Dyson

Eletrodinâmica
Quântica

* Correções radiativas a Dirac



→ Elétron não puntual
 → potencial interação depende da dist. espacial, do l



Teoria \Rightarrow 1057.91MHz

Experimento \Rightarrow $1057.77 \pm 0.1\text{MHz}$

(Recentemente $1090 \pm 0.06\text{MHz}$)

próximo \rightarrow Estrutura Hiperfina

Átomos de $\downarrow e^-$:
Correções relativísticas II-

Estrutura Hiperfina dos átomos de um elétron

- * Até agora núcleo \rightarrow ponto massivo de carga
- * Núcleo tem estrutura \rightarrow afeta níveis eletrônicos
- * Núcleo tem spin \rightarrow interação magnética

\Downarrow
correções nos níveis de estrutura fina

\Downarrow
Estrutura hiperfina 10^3 a 10^6

\rightarrow $1 \text{ cm}^{-1} \sim 30 \text{ GHz}$ \rightarrow MHz a GHz

Definimos \vec{I} como spin nuclear 2

* $|I, m_I\rangle$ são auto-estados

$$I^2 |I, m_I\rangle = I(I+1)\hbar^2 |I, m_I\rangle$$

$$I_z |I, m_I\rangle = m_I \hbar |I, m_I\rangle$$

$$-I \leq m_I \leq I$$

* Momento magnético

$$\vec{M}_N = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar}$$

$g_I \rightarrow$ fator giromagnético

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m}{M_p} \mu_B \sim \frac{1}{1836} \mu_B$$

* Várias interações de \vec{M}_N geram a estrutura hiperfina

$$|l s j m_j\rangle |I m_I\rangle$$

$\rightarrow (2j+1)(2I+1)$ degenerados

$H_0 + H_{EH}$ vai mudar parte da degenerescência

* H_{EH} tem vários termos

* M_N gera campo magnetico

$$\vec{A}(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{(\vec{M}_N \times \vec{r})}{r^3}$$

* Este potencial interage com carga eletrôn e spin eletrôn.

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$$



$$\text{Interação} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_{\pm} \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{I}$$

(interação spin nuclear com orbita eletrôn)

* $p/l=0 \rightarrow$ esta interação é nula

* Campo magnetico núcleos e/ spin eletrôn

campo = $\nabla \times \vec{A}$ $M_S = -\frac{e g_s \hbar}{2mc} \vec{S}$ ($g_s \sim 2$)

$$\text{interação} = -\vec{M}_S \cdot (\nabla \times \vec{A})$$

$$= -\frac{1}{2\pi\hbar^2} g_{\pm} \mu_B \mu_N \left[\vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - (\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{v}) \frac{1}{r} \right]$$

* Como $\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\vec{r})$

\rightarrow termo só relevante para $l=0$

* P/ r ≠ 0 mostra-se que

$$(\vec{S} \cdot \nabla)(\vec{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^3} \left[\vec{S} \cdot \vec{I} - 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right]$$

* para l=0

$$(\vec{S} \cdot \nabla)(\vec{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} = -\frac{4\pi}{3} \vec{S} \cdot \vec{I} \delta(\vec{r})$$

Assim temos

$$H_{EH}^{(1)} (p/ l=0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I}$$

(interação de contato de Fermi)

$$H_{EH}^{(1)} (p/ l \neq 0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \cdot \left[L \cdot I - S \cdot I + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right]$$

spin-órbita

Esta é interação do \vec{M}_N e elétrons

* Cálculo corrección $H_{EH}^{(1)}$

$l \neq 0$

→ Chamamos $\vec{N} = \vec{L} - \vec{S} + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2}$

$$H_{EH}^{(1)} (l \neq 0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \vec{N} \cdot \vec{I}$$

* Introduzirmos $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ caracteriza estados

$F(F+1)\hbar^2 \rightarrow$ auto-valores F^2
 $m_F \hbar \rightarrow$ " " F_z

* $F = |I - J| \dots$ etc. $(I \mp J)$

Estados caracterizados p/ l, s, j, F, F_z, m_F

$$|l s j I F m_F\rangle = \sum_{m_j + m_I = m_F} C |l s j m_j\rangle |I m_I\rangle$$

* $N \cdot I = \frac{(\vec{N} \cdot \vec{J})(\vec{I} \cdot \vec{J})}{j(j+1)\hbar^2}$

$\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (F^2 - I^2 - J^2)$

$$\Delta E = \langle l s j | F_{MH} | H_{EH}^{(1)} | l s j | F_{MH} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)] \cdot \frac{1}{2\pi} \frac{g_I \mu_B \mu_N}{j(j+1)\hbar^2} \langle \frac{\vec{N} \cdot \vec{J}}{r^3} \rangle$$

$$\langle \frac{\vec{N} \cdot \vec{J}}{r^3} \rangle = l(l+1)\hbar^2 \langle \frac{1}{r^3} \rangle$$

$$\Delta E_{EH}^{(1)} (l \neq 0) = \frac{1}{2\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{l(l+1) \hbar^2}{j(j+1) a_0^3 m^3 l(l+1/2)(l+1)} \frac{Z^3}{-I(I+1)} [F(F+1) - j(j+1)]$$

* valores l, j, I e F do estado

$P/l=0$

$$\Delta E_{EH}^{(1)} (l=0) = \frac{1}{2\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \langle \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$$

$$\vec{S} \cdot \vec{I} = \frac{1}{2} (F^2 - I^2 - S^2)$$

$$\therefore \Delta E_{EH}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} (F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)) \langle \delta(\vec{r}) \rangle$$

como $\langle \delta(\vec{r}) \rangle = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 m^3}$

$$\therefore \Delta E_{\text{EH}}^{(1)}(l=0) = \frac{2}{3} g_F \mu_B \mu_N \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3} [F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)]$$

Ex: Hidrogênio

* Estado $\downarrow S_{1/2}$

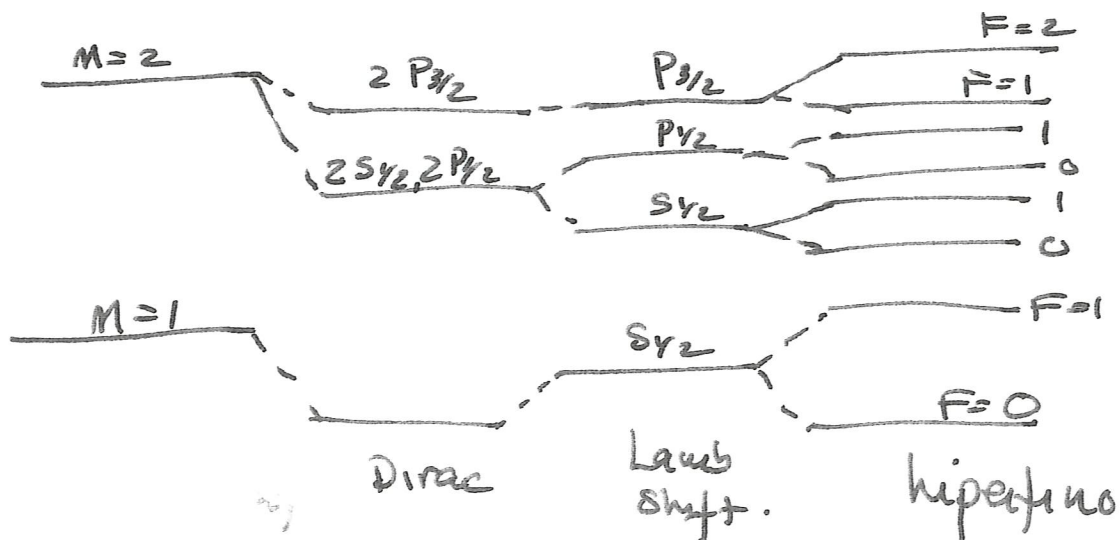
$$l=0, s=1/2, I=1/2 \Rightarrow \underline{F=1, 0}$$



$$\Delta E = E(F=1) - E(F=0) = \frac{4}{3} \frac{m}{M_p} \left(\frac{\mu}{m} \right)^3 g_F \alpha^2$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 1420 \text{ MHz} \quad \text{ou} \quad 21 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 1420405751.8 \pm 0.028 \text{ Hz}$$



$H_{EH}^{(2)}$ → distribuição carga no núcleo
 $= -\frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} - \frac{e^2}{r_e}$ → interação quadrupolar

$$H_{EH}^{(2)} = B \frac{\frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{J} (2\vec{I} \cdot \vec{J} + 1) - I^2 J^2}{2I(2I-1)j(2j-1)}$$

B constante interação quadrupolar

$$\Delta E_{EH}^2 = \frac{B}{4} \frac{\frac{3}{2} K(K+1) - 2I(I+1)j(j+1)}{I(2I-1)j(2j-1)}$$

$$K = I(I+1) - j(j+1)$$

* Núcleo p/ ter interação quadrupolar não pode ter $I=0$ ou $I=1/2$

p/ $I=0$ ou $I=1/2 \rightarrow \underline{\underline{B=0}}$

$l=0 \rightarrow B=0$

* Ambas correções

$$\Delta E_{\text{EH}} = \frac{1}{2} A_J K + \frac{B_J}{8I(2I-1)j(j+1)} \{3K(K+1) - 4I(I+1)j(j+1)\}$$

$\left. \begin{matrix} A_J \\ B_J \end{matrix} \right\} \Rightarrow$ constantes estrutura hiperfina

atôm (I)	M	$A_J (^2S_{1/2})$ MHz	$A_J (^2P_{1/2})$ MHz	$A_J (^2P_{3/2})$ MHz	$B_J (P_{3/2})$ MHz
^7Li ($3/2$)	2	401.75	46.17	-3.07	-0.18
	3		13.5	-0.96	
^{23}Na ($3/2$)	3	885.82	94.3	18.65	2.82
	4	202		6.00	0.86
K ($3/2$)	4	230.85	28.85	6.09	2.77
	5	55.50	8.99	1.97	0.866
	6	21.81		0.866	0.370
^{85}Rb ($5/2$)	5	1011.9	120.7	25.029	26.03
	6	239.3	39.11	8.25	8.16
^{87}Rb ($3/2$)	5	3417.3	409.1	84.857	12.510
	6	809.1	132.5	27.70	3.947
Cs ($7/2$)	6	2298.16	292.1	50.31	-0.38
	7	546.3	94.5	16.609	-0.15
	8	218.9	42.97	7.629	-0.09

Ex: ^{23}Na

$3S_{1/2}$; $I = 3/2$

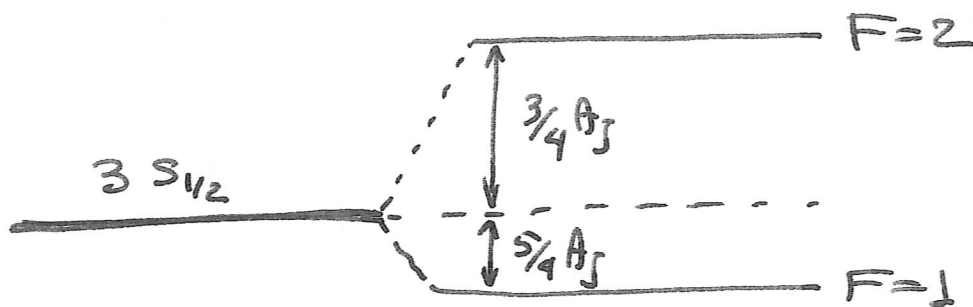
$$F = I + s = \underline{\underline{2 \text{ \& } 1}}$$

$$P/ F=1 \Rightarrow K = 1 \cdot 2 - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} \right) - \frac{1}{2} \frac{3}{2} = -\frac{10}{4}$$

$$\Delta E_{E_H} (F=1) = -\frac{5}{4} A_J$$

$$P/ F=2 \Rightarrow K = 2 \cdot 3 - \frac{12}{4} = \frac{6}{4}$$

$$\Delta E_{E_H} (F=2) = \frac{3}{4} A_J$$



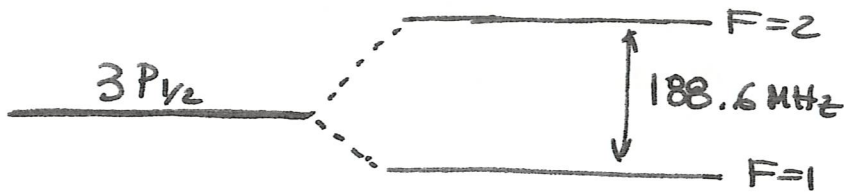
$$\Delta E_{H_E} = \left(\frac{3}{4} + \frac{5}{4} \right) A_J = 2 A_J$$

$$= \underline{\underline{1772 \text{ MHz}}}$$

Estado $3P_{1/2} \Rightarrow F=2, F=1$

$$\Delta E_{\text{EH}}(F=1) = -\frac{1}{2} A_J = -47.15$$

$$\Delta E_{\text{EH}}(F=2) = \frac{3}{2} A_J = 141.45$$



Estado $3P_{3/2} \rightarrow F=3, 2, 1, 0$

$$j = 3/2$$

$$I = 3/2$$

$$F=3 \rightarrow K = 3 \cdot 4 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} = \frac{9}{2}$$

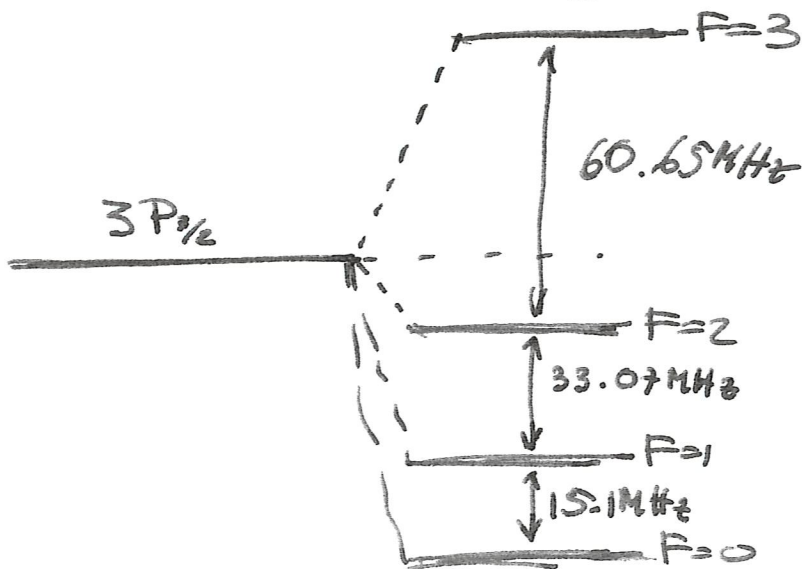
$$\Delta E_{\text{EH}} = \frac{9}{4} A_J + \frac{3}{8} B_J = 41.9 + 1.57 = \underline{43.5 \text{ MHz}}$$

$$F=2 \rightarrow K = 2 \cdot 3 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta E_{\text{EH}} = -\frac{3}{4} A_J - 1.125 B_J = -13.98 - 3.17 = \underline{-17.15 \text{ MHz}}$$

$$F=1 \rightarrow \Delta E_{\text{EH}} = -50.22 \text{ MHz}$$

$$F=0 \rightarrow \Delta E_{\text{EH}} = -65.34 \text{ MHz}$$



Expressão p/ auto-estados

Ex: 3 S_{1/2} J = 1/2 ; I = 3/2

$$|F m_F\rangle = \sum_{m_I + m_J = m_F} G |m_I m_J\rangle$$

F=2

$$|22\rangle = |3/2 \ 1/2\rangle$$

$$|21\rangle = \sqrt{3/4} |1/2 \ 1/2\rangle + \sqrt{1/4} |3/2 \ -1/2\rangle$$

$$|20\rangle = \sqrt{1/2} |1/2 \ -1/2\rangle + \sqrt{1/2} |1/2 \ 1/2\rangle$$

$$|2-1\rangle = \sqrt{3/4} |1/2 \ -1/2\rangle + \sqrt{1/4} |3/2 \ 1/2\rangle$$

$$|2-2\rangle = |3/2 \ -1/2\rangle$$

F=1

$$|11\rangle = \sqrt{3/4} |3/2 \ -1/2\rangle - \sqrt{1/4} |1/2 \ 1/2\rangle$$

$$|10\rangle = \sqrt{1/2} |1/2 \ -1/2\rangle - \sqrt{1/2} |1/2 \ 1/2\rangle$$

$$|1-1\rangle = -\sqrt{3/4} |3/2 \ 1/2\rangle + \sqrt{1/4} |1/2 \ -1/2\rangle$$

Átomos ↓ e^- :

Campos Externos

Campos externos estáticos nos átomos de um elétron

- campos constituem uma forma de interação meio-átomo

Átomo + $\begin{matrix} \vec{B} \\ \text{ou} \\ E \end{matrix} \Rightarrow$ energia adicional

Efeito Zeeman: (1896 - P. Zeeman)

→ observação de separação dos linhas espectrais na presença campo \vec{B}

$\vec{B} \Rightarrow$ Potencial Vector $\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r})$; $(\nabla \cdot \vec{A} = 0)$ (Gauge Coulomb)

aproximação $\vec{p} \rightarrow (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 - \frac{Ze^2}{r} = H$$

$$\vec{p} = \hbar \nabla = -i\hbar \nabla$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi$$

$$-\frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2mc} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \nabla)$$

$$-i\hbar \nabla = \vec{p} \rightarrow \vec{r} \times \vec{p} = \vec{L}$$

$$= \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{L}$$

$\mu_B =$
representa a intensidade do dipolo
 $\vec{\mu}_L = -\frac{i\hbar e}{2mc} \vec{L}$

P/ estados Coulomb: $|m_l m_s\rangle$
 auto estado L_z

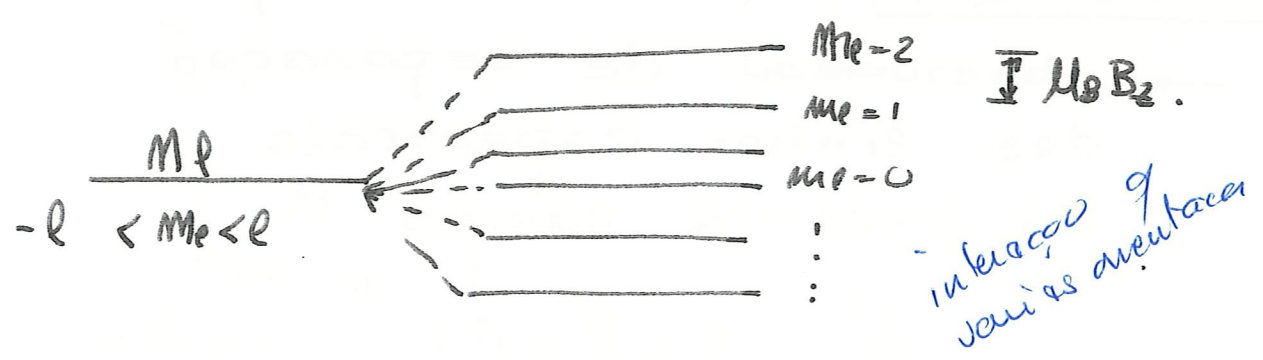
P/ campo
 direcao Z

$$\Delta E = \frac{e}{2mc} B_z \langle m_l m_s | L_z | m_l m_s \rangle$$

$$= \frac{e}{2mc} B_z \hbar m_l$$

$$= \mu_B B_z m_l$$

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2mc}$$



"A degenerescência orbital é levantada"

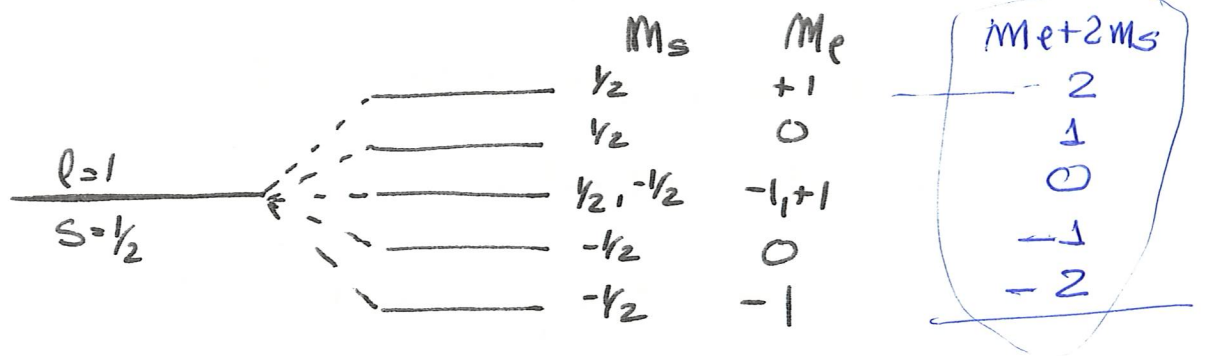
2ª aproximação → Spin $\vec{M}_S = -\frac{g_s e}{2mc} \vec{S}$
 esquecendo termo A^2 e oha. $g_s \approx 2$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} + \zeta(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})}{\hbar}$$

\vec{B} é grande → esquece $\vec{L} \cdot \vec{S}$ (perturbacao)

$$E = E_n + \mu_B B_z (m_l + 2m_s)$$

$\zeta(r)$ é a funcao radial visto anteriormente.



→ Estados $|m_l m_e s m_s\rangle$

→ $\bar{L} \cdot \bar{S}$ perturba tais estados

$$\Delta E = \langle m_l m_e s m_s | \xi(r) \bar{L} \cdot \bar{S} | m_l m_e s m_s \rangle$$

$$= - \frac{\alpha^2 Z^2 E_m}{m} \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)} m_l m_s$$

Separa vários valores l -
→ efeito Paschen-Back.

B é pequeno → Estados $|l s j m_j\rangle$

$$H' = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} (L_z + 2S_z) = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} (J_z + S_z)$$

$$j = l + 1/2 \quad \text{ou} \quad j = l - 1/2$$

$$j = l + 1/2 \quad |l \frac{1}{2}, l + 1/2, m_j\rangle = \left(\frac{l + m_j + 1/2}{2l + 1} \right)^{1/2} |l, m_j - 1/2\rangle |1/2, 1/2\rangle$$

$$+ \left(\frac{l - m_j + 1/2}{2l + 1} \right)^{1/2} |l, m_j + 1/2\rangle |1/2, -1/2\rangle$$

H' atua com valores bem determinados em cada estado

→ separação m_j

$$\Delta E = \frac{2l+2}{2l+1} \mu_B B_z m_j \quad j = l + 1/2$$

$$\Delta E = \frac{2l}{2l+1} \mu_B B_z m_j \quad l = l - 1/2$$

Efeito Zeeman na Estrutura Hiperfina

Campos fracos
B é perturbado
ao estado

$$H = g_F \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{F} \quad A_J \gg \mu_B B$$

Estados $|F m_F\rangle \Rightarrow \Delta E = g_F \mu_B B m_F$

$$g_F = g_J \left\{ \frac{F(F+1) + j(j+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \right\} - g_I \frac{M}{M} \left\{ \frac{F(F+1) + I(I+1) - j(j+1)}{2F(F+1)} \right\}$$

Campos muito forte $g_J \mu_B B \gg A_J$.

→ considere $|J I m_J m_I\rangle$

$$\Delta E = g_J \mu_B B m_J - g_I \mu_N B m_I + A_J m_J m_I + \frac{B_J}{4I(2I-1)(J(J+1))} \{3m_J^2 - \dots\}$$

Campos Intermediários

$g_J \mu_B B \sim A_J$.

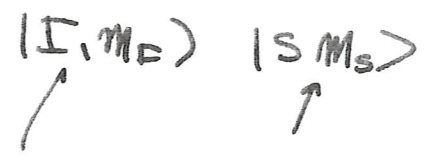
→ base $|I J m_I m_J\rangle$ e diagonaliza matriz

Caso $J = 1/2$ → matriz 2×2



$$F = I + \frac{1}{2}$$

$$F = I - \frac{1}{2}$$



Estados: $|F m_F\rangle = C_1 |I m_F - 1/2\rangle |1/2 1/2\rangle + C_2 |I m_F + 1/2\rangle |1/2 -1/2\rangle$

$$H = H_0 + g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} - g_I \mu_N \vec{I} \cdot \vec{B}$$

\downarrow \uparrow
 \vec{S}

Diagonalizaco matriz 2x2
 fae-se E e $|F, m_F\rangle$

	$ I, m_I + \frac{1}{2}\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ I, m_I - \frac{1}{2}\rangle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$\langle I, m_I + \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $		
$\langle I, m_I - \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} $		

Quem g_J ? \rightarrow Combinao $g_L = 1$ e $g_S = 2$

$$g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\overset{g_L}{\vec{L}} + \overset{g_S}{2\vec{S}})$$

interaco magntica

Como $J = L + S$

$$\begin{aligned} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} &= (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \\ &= L^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{S} + 2S^2 \\ &= L^2 + 3\vec{S} \cdot \vec{L} + 2S^2 \end{aligned}$$

$$\text{como } \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$= L^2 + \frac{3}{2} (J^2 - L^2 - S^2) + 2S^2$$

$$\text{mas } g_J \vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S}$$

$$(\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{J} = g_J J^2 = L^2 + \frac{3}{2} (J^2 - L^2 - S^2) + 2S^2$$

$$g_J j(j+1) = l(l+1) + \frac{3}{2} j(j+1) - \frac{3}{2} l(l+1) - \frac{3}{2} s(s+1) + 2s(s+1)$$

$$g_J = \frac{\frac{3}{2} j(j+1) - \frac{1}{2} l(l+1) + \frac{1}{2} s(s+1)}{j(j+1)}$$

$$l=0, s=1/2 \longrightarrow g_J = 2$$

$$s=0, j=l \longrightarrow g_J = 1$$

$$p/ \quad j=3/2, l=1, s=1/2 \longrightarrow \boxed{g_{3/2} = \frac{4}{3}}$$



Montando matriz 2×2 e diagonalizando

$$\longrightarrow \boxed{E(F, m_F)}$$

Fórmula Breit-Rabi

$$E(F, m_F) = - \frac{h\nu_{\text{HFS}}}{2(2I+1)} - g_I \mu_N B m_F$$

$$\pm \frac{h\nu_{\text{HFS}}}{2} \left\{ 1 + \frac{4m_F}{2I+1} X + X^2 \right\}^{1/2}$$

$$h\nu_{\text{HFS}} = A_J (I + 1/2)$$

$$\pm \longrightarrow \cancel{m_F = m_J \pm 1/2} \quad F = I \pm 1/2$$

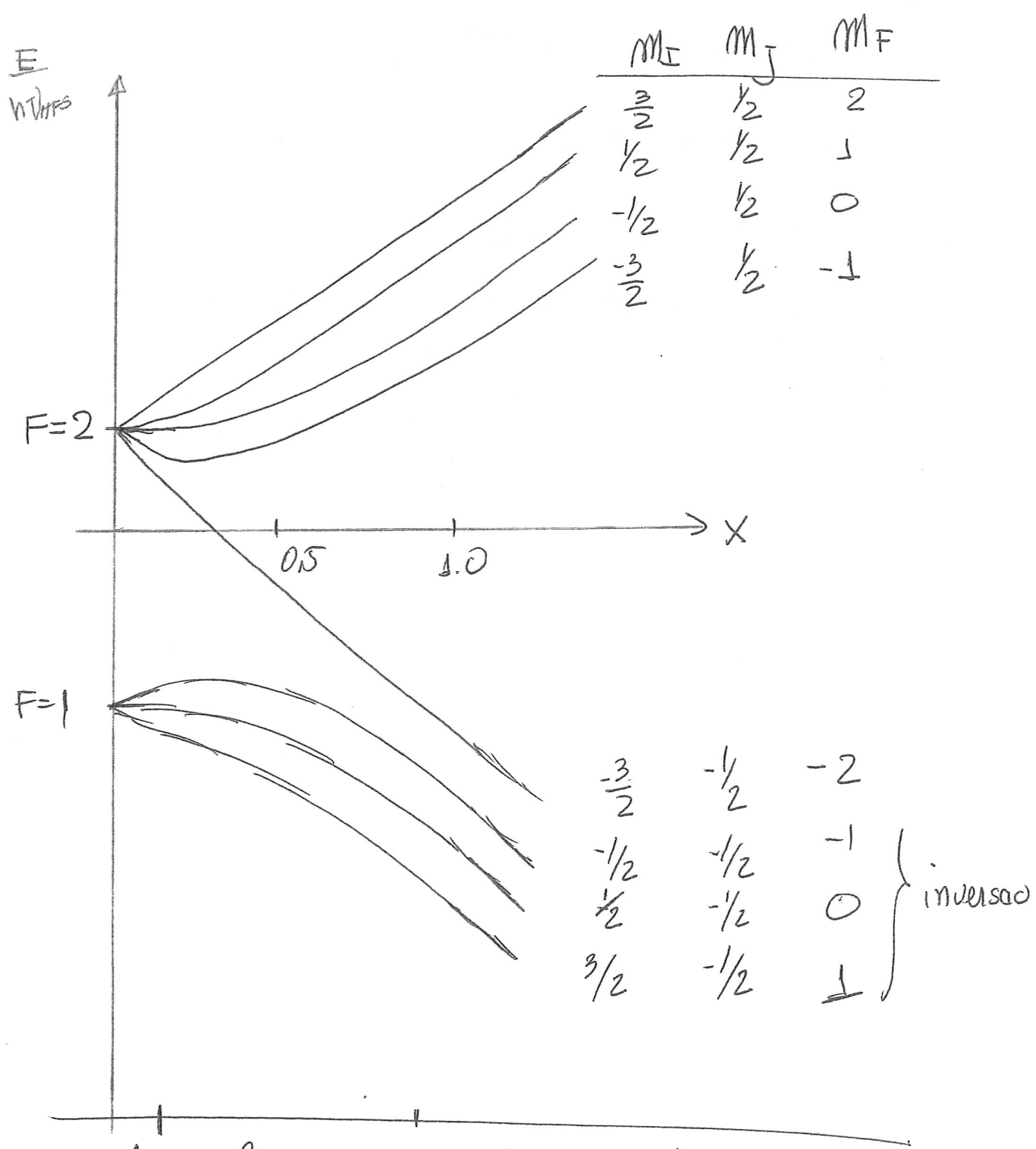
$$X = \frac{(g_I + g_I \frac{m}{M}) \mu_B B}{h\nu_{\text{HFS}}}$$

\pm advem dos $F = I \pm 1/2$ com mesmo m_F

Termo $g_I \mu_N B m_F$ pode ser desprezado

Ex: $I = \frac{3}{2}$, $S = \frac{1}{2}$

$\longrightarrow F = 2, 1$



↑ campo fraco
campo intermediario
campo forte

campo forte → grupo linhas mesmo M_J

Exemplo Na - $3^2S_{1/2}$; $I = 3/2$

$$|F, m_F\rangle = \sum c |m_I, m_J\rangle$$

$$(F=2) \begin{cases} |2, 2\rangle = |3/2, 1/2\rangle \\ |2, 1\rangle = \sqrt{3/4} |1/2, 1/2\rangle + \sqrt{1/4} |3/2, -1/2\rangle \\ |2, 0\rangle = \sqrt{1/2} |1/2, -1/2\rangle + \sqrt{1/2} |1/2, 1/2\rangle \\ |2, -1\rangle = \sqrt{3/4} |-1/2, -1/2\rangle + \sqrt{1/4} |-3/2, 1/2\rangle \\ |2, -2\rangle = |-3/2, -1/2\rangle \end{cases}$$

$$(F=1) \begin{cases} |1, 1\rangle = \sqrt{3/4} |3/2, -1/2\rangle - \sqrt{1/4} |1/2, 1/2\rangle \\ |1, 0\rangle = \sqrt{1/2} |1/2, -1/2\rangle - \sqrt{1/2} |-1/2, 1/2\rangle \\ |1, -1\rangle = -\sqrt{3/4} |-3/2, 1/2\rangle + \sqrt{1/4} |-1/2, -1/2\rangle \end{cases}$$

completa :

$$\boxed{H_{\text{HH}} = A_J \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} - g_I \mu_B B m_I + g_J \mu_B B m_J}$$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (\mathbf{I} + \mathbf{J} \cdot + \mathbf{I} - \mathbf{J} \cdot +) + \mathbf{I}_z \mathbf{J}_z$$

$$\mathbf{I}_{\pm} = \mathbf{I}_x \pm i \mathbf{I}_y \quad \mathbf{J}_{\pm} = \mathbf{J}_x \pm i \mathbf{J}_y$$

$$H_{EH} = \frac{A_J}{2} [(I_+ J_- + I_- J_+)] + I_z J_z A_J - g_I \mu_N B m_I + g_J \mu_B B m_J$$

$$I_{\pm} |I m_I\rangle = \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)} \hbar |I m_I \pm 1\rangle$$

$$J_{\pm} |J m_J\rangle = \sqrt{J(J+1) - m_J(m_J \pm 1)} \hbar |J m_J \pm 1\rangle$$

$$E_{22} = \langle 22 | H | 22 \rangle = \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} | H_{EH} | \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle$$

$$E_{22} = \frac{3}{4} A_J + \left(\frac{1}{2} g_J \mu_B - \frac{3}{2} g_I \mu_N \right) B$$

$E_{2,0}$ e $E_{1,0} \rightarrow$ Diagonalizar

$$\begin{vmatrix} \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | H_{EH} | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle - E & \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | H_{EH} | -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \\ \langle -\frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{EH} | -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle & \langle -\frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{EH} | -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle - E \end{vmatrix} = 0$$

Usando elemento matriz

$$\begin{aligned} \langle m_I^1 m_J^2 | H_{EH} | m_I^2 m_J^2 \rangle &= \\ &= \frac{A_J}{2} \left(\sqrt{I(I+1) - m_I^2(m_I^2+1)} \sqrt{J(J+1) - m_J^2(m_J^2-1)} \right) \begin{matrix} \delta_{m_I^1, m_I^2+1} \\ \delta_{m_J^1, m_J^2-1} \end{matrix} \\ &+ \dots \end{aligned}$$

$$\left| \begin{array}{cc} -\frac{A}{4} \left(-\frac{g_J}{2} - \frac{g_{\pm M}}{M} \frac{1}{2} \right) \mu_B B - E & A \\ A & -\frac{A}{4} \left(\frac{g_J}{2} + \frac{g_{\pm M}}{M} \right) \mu_B B - E \end{array} \right| = 0$$



$$E_{20} = -\frac{A}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + \bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}$$

$$E_{10} = -\frac{A}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + \bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}$$

$$\bar{g} = g_J + \frac{g_{\pm M}}{M}$$

$$|2,0\rangle = \frac{1}{\left\{ 1 + \left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A^2} \right)^{1/2} \right]^2 \right\}^{1/2}} \left\{ \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A^2} \right)^{1/2} \right] \frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\}$$

B grande \rightarrow $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ e $\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ suprimida

Para o estado $|2,1\rangle$ e $|1,1\rangle$

$$\left| \begin{array}{cc} \langle \frac{3}{2} - \frac{1}{2} | H_{\text{FH}} | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle - E & \langle \frac{3}{2} - \frac{1}{2} | H_{\text{FH}} | \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{\text{FH}} | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{\text{FH}} | \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle - E \end{array} \right| = 0$$

$$E_{21} = -\frac{A_J}{4} + A_J \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{11} = -\frac{A_J}{4} - A_J \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

reunindo todos estados

$$E_{22} = \frac{3}{4} A (g_J \frac{1}{2} - \frac{3}{2} g_J \frac{m}{m}) \mu_B B$$

$$E_{21} = -\frac{A}{4} + A \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{20} = -\frac{A}{4} + A \sqrt{1 + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{2-1} = -\frac{A}{4} + A \sqrt{1 - \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{2-2} = \frac{3}{4} A - \frac{1}{2} g_J \mu_B B$$

$$E_{11} = -\frac{A}{4} - A \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{10} = -\frac{A}{4} - A \sqrt{1 + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{1-1} = -\frac{A}{4} - A \sqrt{1 - \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

Átomos de $\downarrow e^-$:
Interação com a radiação

Interação de átomos de 1e- com a radiação

- Sistema completo: regras de seleção
- Aproximação de 2 níveis

* Estrutura atômica é determinada pela interação átomo - radiação.

$$\text{Campo EEM} \Rightarrow \begin{cases} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} \\ \vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A} \end{cases}$$

$$\text{Gauge Coulomb} \rightarrow \begin{cases} \phi = 0 \\ \nabla \cdot \vec{A} = 0 \end{cases}$$

$$\text{sol. eq. onda} \Rightarrow \vec{A} = \vec{A}_0^*(\vec{r}) e^{i\omega t} + \vec{A}_0(\vec{r}) e^{-i\omega t}$$

$$\vec{A}_0(\vec{r}) = \vec{A}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad k = \frac{\omega}{c} \quad ; \quad \vec{k} \cdot \vec{A}_0 = 0$$

$$\text{densidade energia} \quad \rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2)$$

$$= \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0 A_0^* = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0^2(\omega)$$

$$\rightarrow \rho(\omega) = \underset{\substack{\uparrow \\ n \text{ fotons}}}{N(\omega)} \frac{\hbar \omega}{\underset{\substack{\downarrow \\ \text{volume}}} {V}} = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0^2 \Rightarrow \boxed{A_0^2(\omega) = \frac{2\pi c^2 \hbar N(\omega)}{\omega V}}$$

Intensidade $I(\omega) = \rho(\omega) \cdot c = \frac{\omega^2 A_0^2}{2\pi c}$
 $= \frac{N(\omega) \hbar \omega c}{V}$

$I(\omega) \propto N(\omega)$

→ Interação c/ Átomo:

$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2 - e\phi$

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}}_{H_0} - \frac{i\hbar e}{mc^2} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \right] \psi$

\downarrow $N(\omega)$ \downarrow $N^2(\omega)$
 $\frac{I}{e^{i\omega t}}$ $\frac{I^2}{e^{2i\omega t}}$

termos podem ser tratados separadamente.

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (H_0 + H') \psi$ $H' = -\frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \nabla$

$\psi = \sum_k C_k(t) \psi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t / \hbar}$

Sistema equações

$\dot{C}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \langle b | H'(t) | k \rangle C_k(t) e^{i\omega_{bk} t}$
 $\omega_{bk} = \frac{E_b - E_k}{\hbar}$

condições iniciais

$$c_k(t \leq 0) = \delta_{ka}$$

* Integrando \rightarrow solução 1ª ordem

$$c_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \int_0^t H'_{ba} e^{i\omega_b a t'} dt'$$

* $\vec{A} = \hat{e} A_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} + c.c.$
 \hookrightarrow polarizações

$$c_b^{(1)}(t) = -\frac{e}{mc} A_0 \left[\langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_b - \omega)t'} + \langle b | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_b + \omega)t'} \right]$$

$$E_b = E_a + \hbar\omega \rightarrow \text{absorção}$$

$$E_b = E_a - \hbar\omega \rightarrow \text{emissão}$$

Apenas um dos dois processos ocorre para um par de estados.

Absorção

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2} A_0^2 \left| \langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle \right|^2 \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_b - \omega)t'} \right|^2$$

$$\langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle = M_{ba}$$

$$\left| \int_0^t dt' e^{-i\Delta t'} \right|^2 = \left| \frac{e^{-i\Delta t} - 1}{-i\Delta} \right|^2 \approx \underline{\underline{\pi t \delta(\Delta=0)}}$$

$$|C_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \left(\frac{e A_0(\omega_{ba})}{mc} \right)^2 |M_{ba}|^2 t \delta(\omega = 0)$$

→ aproximação ressonante (não considera largura ou forma linha)

* Taxa transição

$$W_{ba} = 2\pi \left(\frac{e A_0}{mc} \right)^2 |M_{ba}|^2$$

como $A_0^2 = \frac{2\pi c}{\omega^2} I$

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega_{ba}^2} I(\omega_{ba}) |M_{ba}|^2$$

* Seccao de choque de absorcao

$$\sigma_{ba} = \frac{\text{Taxa ab. energia}}{\text{Intens.}}$$

$$= \frac{h \omega_{ba} W_{ba}}{I}$$

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2 h}{m^2 c} \frac{1}{\omega_{ba}} |M_{ba}|^2$$

Emissão Estimulada

$$E_b = E_a - \hbar \omega$$

$$W_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c} \frac{\Gamma(\omega_{ab})}{\omega_{ba}^2} |M_{ab}|^2$$

↳ $\langle a | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e}\cdot\nabla | b \rangle$

Estado estacionário
"balanço detalhado" $\left\{ \begin{array}{l} W_{ab} = W_{ba} \\ P_{ab} = P_{ba} \end{array} \right.$

Emissão espontânea

- * ausência campos
- * Estado excitado pode emitir fóton
- * tratado adequadamente Q.E.D

* Com $N(\omega)$ fótons nos modos do campo e.m

$$\bar{A}_\perp = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar e^2}{\omega V} N(\omega) \right]^{1/2} \hat{e} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t}$$

absorção $W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{\hbar N(\omega)}{\omega V} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba})$

Para emissão quando $N(\omega)$ fótons já estão no campo → é necessário acomodar mais um

Para emissão

$$\vec{A}_2^* = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V} (N(\omega) + 1) \right]^{1/2} \hat{e} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t}$$

* Taxa emissão

$$W_{ab} = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{\hbar}{\omega V} [N(\omega) + 1] |M_{ab}|^2 \delta(\omega - \omega_{ab})$$

* Quando $N(\omega) \rightarrow 0$; $W_{ab} \neq 0$

$$W_{ab}^s = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{\hbar e^2}{\omega_{ab} V} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba})$$

→ emissão espontânea

* Dependência $\frac{1}{V} \Rightarrow$ dependência modos radiação disponíveis

* Possível fazer contas incluindo modos da radiação.

Elemento de Matriz M_{ba}

→ determina força interação átomo-campo

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} + \frac{1}{2}(i\vec{k}\cdot\vec{r})^2 + \dots$$

→ termo e sua importância depende do valor $kr \sim \frac{2\pi}{\lambda} r \sim \left(\frac{r}{\lambda}\right)$

$r \sim 1\text{\AA}$
 $\lambda \sim 1000 - 10.000\text{\AA}$ → $kr \sim 10^{-3}$

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$

- * Dependência espacial campo é removida
- * Interação depende existência dipolo

⇒ aproximação dipolo elétrico

→ ma aproximação dipolo elétrico

$$\begin{aligned}
 M_{ba} &= \langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e}\cdot\nabla | a \rangle \\
 &= \hat{e} \cdot \frac{i}{\hbar} \langle b | \vec{p} | a \rangle \\
 &= \hat{e} \cdot \frac{i}{\hbar} m \langle b | \vec{r} | a \rangle
 \end{aligned}$$

$$\vec{r} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H_0]$$

$$\begin{aligned}
 \langle b | \vec{r} | a \rangle &= (i\hbar)^{-1} \langle b | \vec{r} H_0 - H_0 \vec{r} | a \rangle \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \vec{r} | a \rangle \\
 &= i \omega_{ba} \underbrace{\langle b | \vec{r} | a \rangle}_{\vec{r}_{ba}}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{M_{ba} = \frac{m \omega_{ba}}{\hbar} \vec{e} \cdot \vec{r}_{ba}}$$

\vec{r}_{ba} existe se os estados ψ_a e ψ_b estão conectados por um deslocamento da nuvem eletrônica

Definimos $\vec{D} = -e \vec{r}$ (momento dipolo) elétrico

$$H' = -\vec{D} \cdot \vec{E}$$

$$\vec{D}_{ba} = -e \langle b | \vec{r} | a \rangle$$

$$\therefore M_{ba} = -\frac{m \omega_{ba}}{e \hbar} \vec{e} \cdot \vec{D}_{ba}$$

Taxa de absorção

$$\boxed{\gamma_{ba}^{(\text{dipolo})} = \frac{4\pi^2}{c \hbar^2} I(\omega_{ba}) |\vec{e} \cdot \vec{D}_{ba}|^2}$$

Valor taxa depende de:

→ valor \vec{D}_{ba}

→ valor de $\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$

↓

Regras de seleção

* $\vec{D}_{ba} = 0 \rightarrow$ transição proibida

* $\langle b | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla | a \rangle = 0 \rightarrow$ transição estritamente proibida por 1 foton

Regras de Seleção na aprox. dipolar

* polarização $\hat{\epsilon} = (\hat{\epsilon}_x, \hat{\epsilon}_y, \hat{\epsilon}_z)$
 pode ser expressa em termos de

$$\begin{array}{l}
 \epsilon_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\epsilon}_x + i\hat{\epsilon}_y) \\
 \epsilon_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\epsilon}_x - i\hat{\epsilon}_y) \\
 \epsilon_0 = \hat{\epsilon}_z
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{circular} \\ \text{(RCP} \\ \text{LCP)} \\ \\ \text{plano} \end{array}$$

RCP → transfere +ħ de mom. angular
 LCP → " " -ħ " " "
 plano → " " 0

e_q $q = 0, +1, -1$

Definimos r_q $\left\{ \begin{array}{l} r_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \\ r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \\ r_0 = z \end{array} \right.$

$r_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta e^{i\varphi} = r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,1}(\theta, \varphi)$

$r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta e^{-i\varphi} = r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$

$r_0 = r \cos \theta = r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}(\theta, \varphi)$

Com as novas definições

$\vec{e} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_q e_q \langle b | r_q | a \rangle$

$\underbrace{\int_{m' \neq m'}^m}_{\substack{I \\ m' \neq m', m \neq m}}$

$$\frac{T^q}{m'e'm', mem} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty r^3 R_{n'l} e' A_{n'l} dr \times$$

$$\times \int Y_{l'm'}^* Y_{l'q} Y_{l'm} d\Omega$$

- * parte radial \rightarrow não nula
- * parte angular \rightarrow regras de seleção como compromisso

1ª regra seleção (σ)

$$l' + l + 1 = \underline{\text{número par}}$$

" Na transição eletrônica via dipolo elétrico, o estado atômico tem que mudar de paridade "

$S \rightarrow S$
 $P \rightarrow P$
} proibidas

Teorema da adição

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{l', m'} = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} C(l, l', l, m, m', m') Y_{L, m+m'}(\theta, \varphi)$$

na integração $l' = l$

$$|l' = l \pm 1, l, l - 1|$$

como $l' = l$ viola regra anterior
 \rightarrow não produz transição

" Na transição eletrônica via dipolo elétrico

$$\underline{\underline{l' - l = \pm 1}}$$

"

Integração em φ

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m+m'-m')\varphi} d\varphi \propto \underline{\underline{\delta_{m+m', m'}}$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m+q-m')\varphi} d\varphi \propto \delta_{m+q, m'}$$

13

" $q=0$ Para luz plano polarizada na direção quantização z , $q=0$, temos

$$m' = m \quad \text{ou} \quad \boxed{\Delta m = 0}$$

$q = +1$ Para luz circularmente polarizada à direita propagando-se na direção de quantização.

$$m' = m + 1 \quad \text{ou} \quad \boxed{\Delta m = +1}$$

$q = -1$ Para luz circularmente polarizada à esquerda (LCP) propagando na direção quantização

$$m' = m - 1 \quad \text{ou} \quad \boxed{\Delta m = -1}$$

→ Esta regra ~~seleção~~ \Rightarrow conservação momento angular.

→ luz plano polarizada propagando-se na direção quantização

$$\hat{E}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{E}_{-1} - \hat{E}_{+1})$$

Mudança de spin na transição dipolo.

\bar{D} não depende da mudança de spin

$M_{ba} \neq 0$ se estado spin não mudar

"Na aproximação de dipolo elétrico se há transição entre estados atômicos que tenham mesmo estado SPIN

$\Delta S = 0$ "

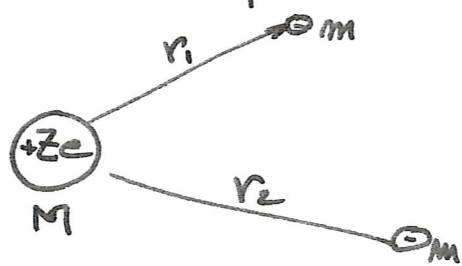
Átomo de $2e^-$ - I

Considerações Gerais

"Átomos de dois elétrons"

- * Várias aproximações
 - elétrons independentes
 - interação

(1) Aproximação campo central



$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

Hamiltoniana

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

→ H é invariante na troca $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$

⇒ $\Psi(r_1, r_2)$ preserva simetria

$$\text{operac\~{a}o de permutac\~{a}o} \quad \Downarrow \quad \Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1) = \lambda \Psi(r_2, r_1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Psi(r_1, r_2) = \pm \Psi(r_2, r_1)}$$

Função total é: espacialmente

* Simétrica: estados "para"

* anti-simétrica: estados "ortho"

→ Para simetria total o estado de spin é importante

→ No caso de 2 e⁻ a presença de spin é mais marcante do que estrutura fina e hiperfina

→ P. exclusão Pauli é dominante na determinação da estrutura espectral
" Função total → anti-simétrica"

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi(1, 2)$$

Ψ → é solução H

χ → composição de dois ~~estados~~ ^{spin} 1/2

$$S = 1$$

$$S = 0$$

α e β → dois possíveis estados para spin de um elétron

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S=1}} \quad \underline{\underline{(\text{triplete})}} & \left\{ \begin{array}{l} \chi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2) \quad M_s = 1 \\ \chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2) \quad M_s = -1 \\ \chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad M_s = 0 \end{array} \right. \end{aligned}$$

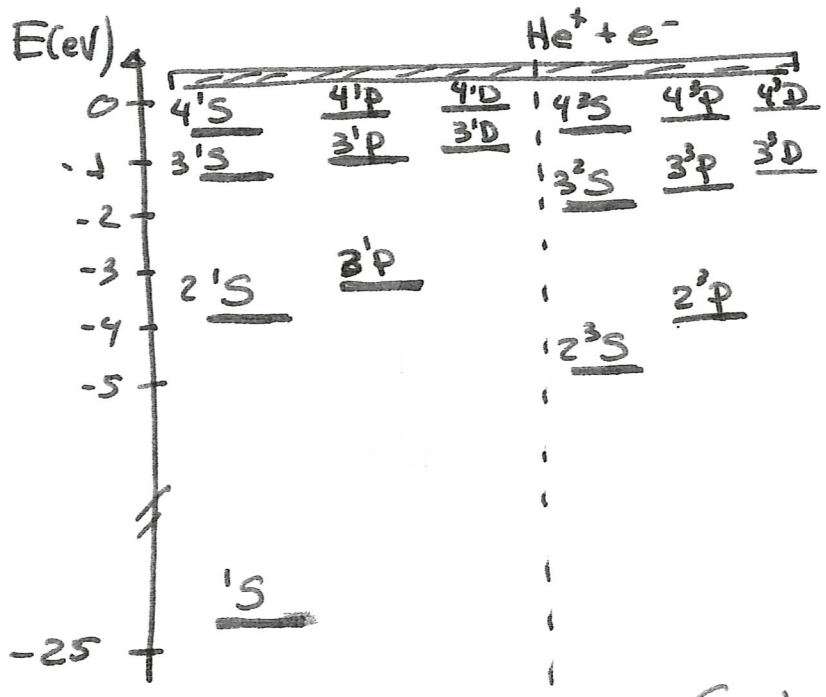
$S=0$ $\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$
 (singlete) $M_s = 0$

χ_{1,M_s} - Simétrico
 $\chi_{0,0}$ - anti-simétrico

$\Psi = \begin{cases} \Psi_+(r_1, r_2) \chi_{0,0} & \text{estados "para"} \\ \Psi_-(r_1, r_2) \chi_{1,M_s} & \text{estados "ortho"} \end{cases}$

→ Estado spin muda distribuição espacial de cargas

→ dois conjuntos níveis
 ↙ ortho-hélio
 ↘ para-hélio



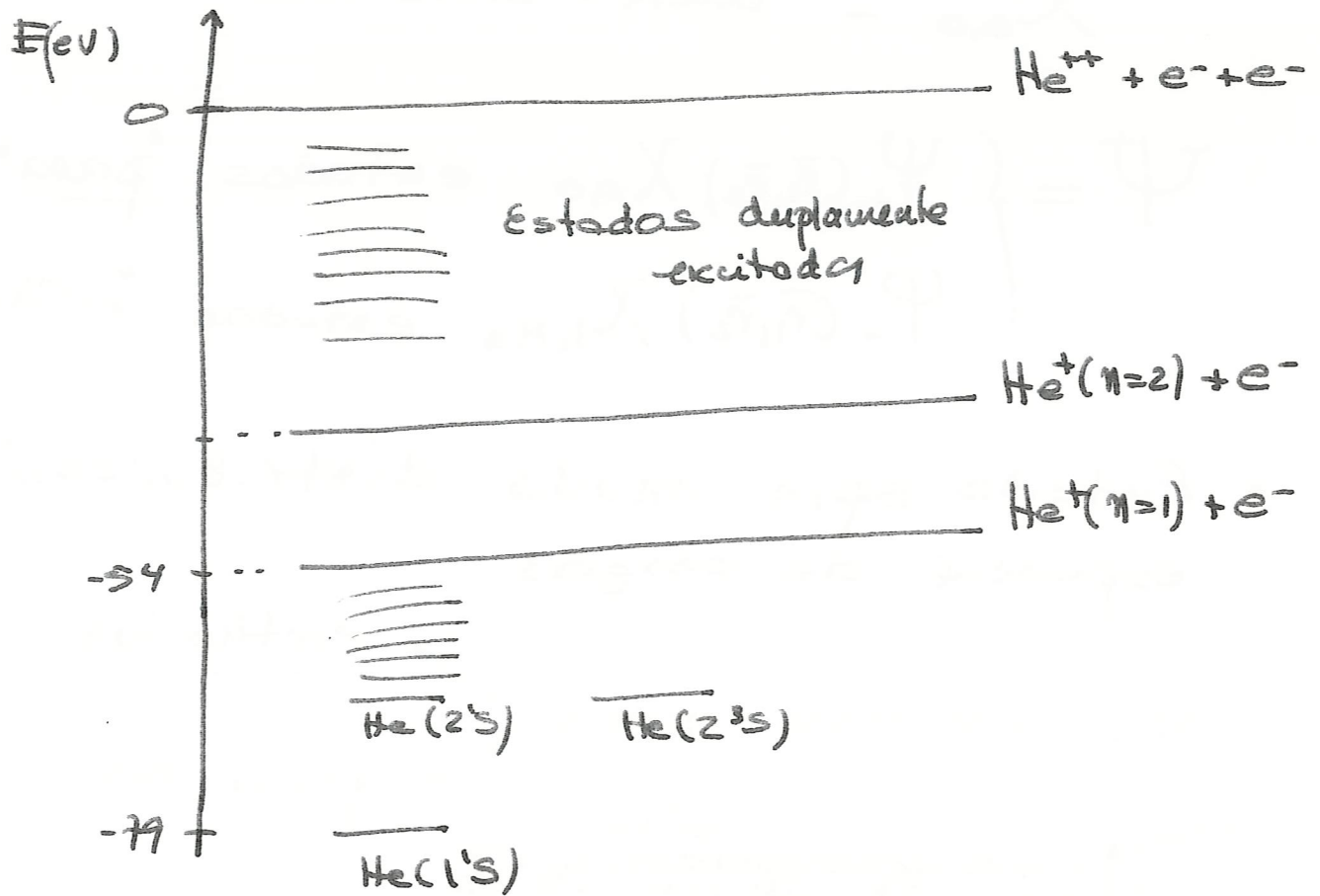
1e⁻ q^l n=1

S=0 Para-hélio

S=1 Ortho-hélio

* Estados verdadeiramente discretos⁴
 $1e^- \rightarrow 1s$
 outro varrendo todos estados

* Estados discretos convivendo com o contínuo



$$E = E_1 + E_2$$

$$\frac{4 \times 13,6}{n_1^2} + \frac{4 \times 13,6}{n_2^2}$$

Modelo das partículas independente

* Desconsiderar interação dos elétrons

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_2}$$

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{perturbação})$$

$$\Psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{m_1, l_1, m_1}(r_1) \Psi_{m_2, l_2, m_2}(r_2) \pm \Psi_{m_2, l_2, m_2}(r_1) \Psi_{m_1, l_1, m_1}(r_2) \right]$$

$$E_{m_1, m_2}^{(0)} = E_{m_1}^0 + E_{m_2}^0$$

→ Degenerescência de "exchange"
(ortho e para com a mesma energia)
removida c/ repulsão

* Estado Fundamental

$$m_1 = 1, l_1 = 0, m_{l_1} = 0 \quad \text{e} \quad m_2 = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0$$



$$\Psi_{-}^{(0)}(r_1, r_2) = \Psi_{1s}(r_1) \Psi_{1s}(r_2) \chi_{0,0}$$

$$= \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a_0} (r_1 + r_2) \right]$$

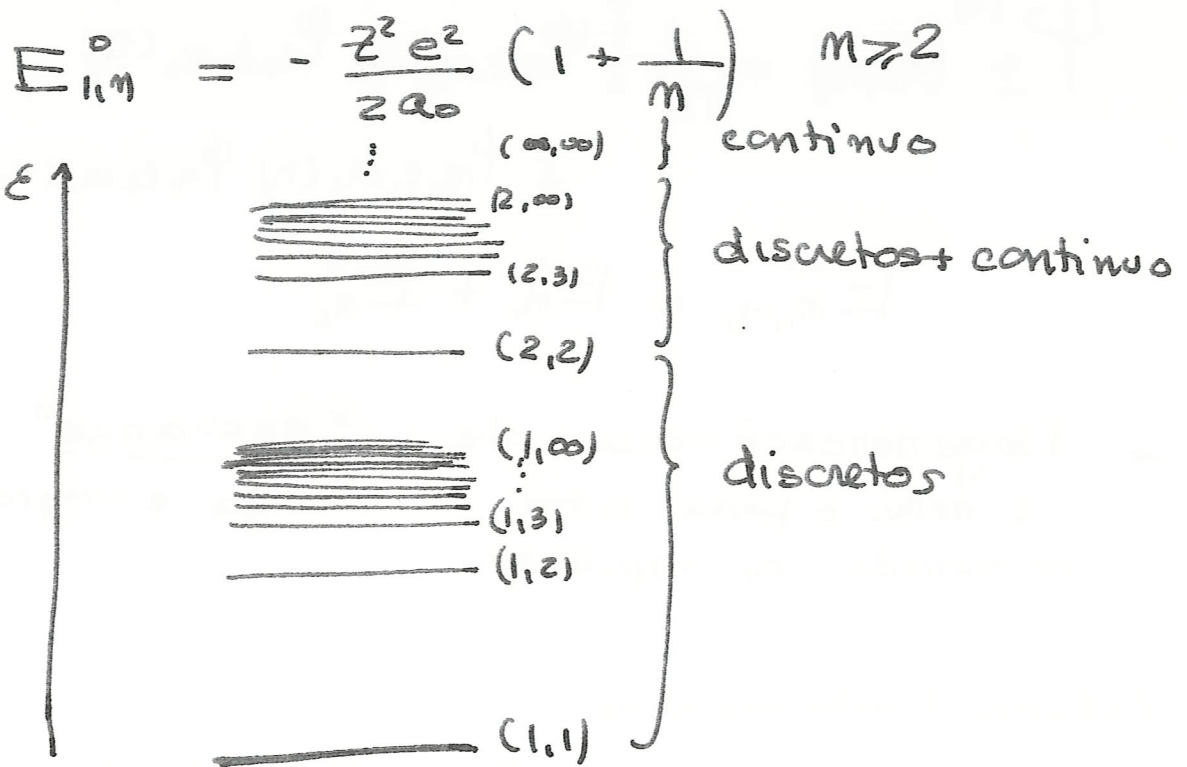
$$E_0^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} = \underline{\underline{-1098 \text{ eV}}}$$

$$E_{\text{exp}} = -79 \text{ eV}$$

$$E_{m_1, m_2}^0 = E_{m_1}^0 + E_{m_2}^0$$

→ Estados verdadeiramente $M_1=1$; $M_2=1$ ao ∞ discretos

→ Estados discretos no contínuo $M_1=2$; $M_2=2$ até ∞ (acima $M_1=1$ e $M_2=\infty$, ionizado)



Introdução da repulsão:

→ Efeito blindagem $Z_{ef} = Z - B$

B pequena m pequenos

$$E_{l,m}^0 = -\frac{z^2 e^2}{2a_0} - \frac{1}{2} \frac{(Z-1)^2}{a_0 m^2} \quad p/m \text{ grande}$$

Estados para → funç. especial simétrica → repulsão importante
 " ortho → " " anti-simétrica → menos importante

Estado fundamental

$$\Psi_0^{(0)} = \underbrace{\Psi_0(r_1, r_2)}_{\Psi_{1s}(r_1) \Psi_{1s}(r_2)} \chi_{0,0}$$

$$E_0^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} \rightarrow E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \Psi_0 \rangle$$

$$= \int |\Psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\Psi_{1s}(r_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l P_l(\cos\theta)$$

$\theta = \text{ângulo entre } \vec{r}_1 \text{ e } \vec{r}_2$

$$\cos\theta = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

T. adicões

$$P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$$

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$$

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{Z e^2}{a_0}$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \approx Z \left(\frac{5}{8} - Z \right) \frac{e^2}{a_0}$$

$$Z=2; \quad \frac{e^2}{a_0} = 27.2 \text{ eV} \rightarrow E_0 \approx -74.8 \text{ eV}$$

(Exp $\approx -79 \text{ eV}$)

Método Variacional (Rayleigh-Ritz)

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} ; E[\phi] \geq E_0$$

$$\Downarrow$$

$$\phi(r_1, r_2) = \frac{Z e_f^3}{\pi a_0} \exp\left[-\frac{Z e_f}{a_0} (r_1 + r_2)\right]$$

$$E[\phi] = \langle \phi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2 Z}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2 Z}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \phi \rangle$$

$$\langle \phi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \phi \rangle = \frac{1}{2} Z e_f^2 \frac{e^2}{a_0}$$

$$\langle \phi | \frac{1}{r_i} | \phi \rangle = Z e_f a_0$$

$$\langle \phi | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \phi \rangle = \frac{5}{8} Z e_f \frac{e^2}{a_0}$$

\Downarrow

$$E[\phi] = Z e_f^2 \frac{e^2}{a_0} - 2 Z e_f Z \frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{8} Z e_f \frac{e^2}{a_0}$$

$$\frac{\partial E[\phi]}{\partial Z e_f} = 0 \rightarrow \boxed{Z e_f = Z - \frac{5}{16}}$$

$$E_0 \approx E[Z e_f] = - \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \frac{e^2}{a_0}$$

"blindagem efetiva"

Estados Excitados - discretos

$$\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{100}(r_1) \Psi_{n\ell m}(r_2) \pm \Psi_{n\ell m}(r_1) \Psi_{100}(r_2) \right]$$

$$E_{ne}^{(1)} \pm = \left\langle \Psi_{\pm}^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi_{\pm}^{(0)} \right\rangle$$

$$J_{ne} = e^2 \int |\Psi_{100}(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\Psi_{n\ell m}(r_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

integral de Coulomb

$$K_{ne} = e^2 \int \Psi_{100}^*(r_1) \Psi_{n\ell m}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{100}(r_1) \Psi_{n\ell m}(r_2) d^3r_1 d^3r_2$$

integral "exchange"

$$E_{ne}^{(1)} \pm = J_{ne} \pm K_{ne}$$

Mão depende $m \rightarrow$ perturbação e^{-} esféricamente simétrica.

$$E_{ne}(\pm) \approx -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{ne} \pm K_{ne}$$

$K_{ne} > 0 \rightarrow$ estados ortho (-) \Rightarrow energia mais baixas

\rightarrow simetria explícita

$$S_1 + S_2 = S \rightarrow S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$S_1 = S_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

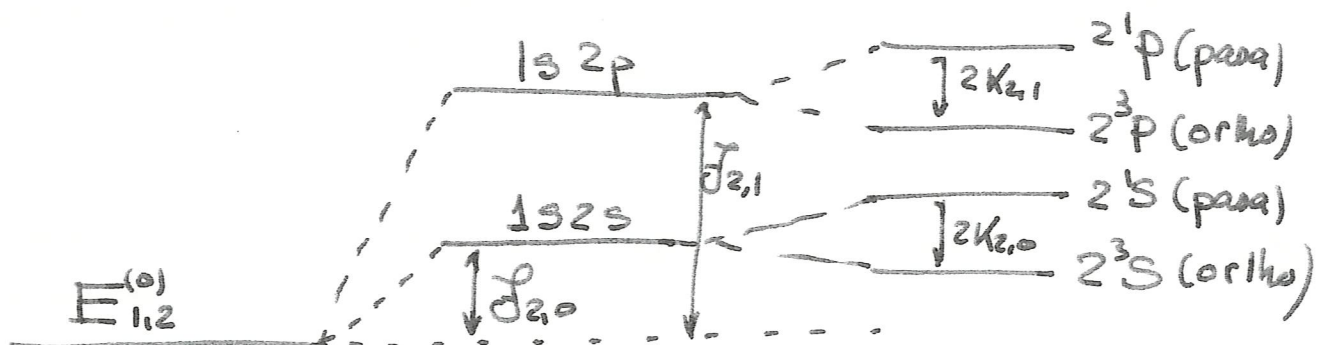
$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} S^2 - \frac{3}{4}$$

$$S=0 \rightarrow -\frac{3}{4}$$

$$S=1 \rightarrow \frac{1}{4}$$

$$E_{me} \approx -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{m^2}\right) + J_{me} - \frac{1}{2} (1 + 4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) K_{me}$$

→ Apesar da Hamiltoniana não depender explicitamente do spin, a energia depende através da simetria.

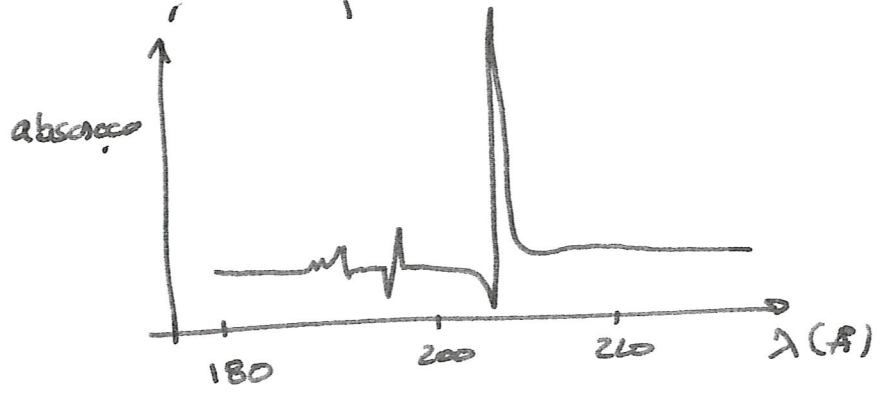


Efeito Auger

- estados duplamente excitado, apresentam energia acima ionização
- Colocando nestes estados, a repulsão produzida pela repulsão elétron-elétron
 - acopla contínuo e discreto
 - auto-ionização
 - elétron Auger

(não apenas e/ Hélio, mas com átomos vários elétrons)

→ Absorção fóton UV → emissão elétron



(Normalmente
c/ radiação
Síncrotron)

Atomo de $2e^-$ - II
- Obtenção do espectro -

"Átomo de Hélio em mais detalhes"

Método Variacional:

- Função "chute" parametrizada
- Minimização
- Obtenção de um estado

É possível obter a melhor função?

Estado fundamental: - Simétrico
 - Depende $r_1 + r_2$.

Considere função do estado fundamental
 como:

$$\Phi(r_1, r_2) = f(r_1, r_2) Y_{00}(l_1) Y_{00}(l_2)$$

Estado Esfericamente simétrico

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

→ Método variacional:

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \text{ é } \underline{\underline{\text{mínimo! !}}}$$

$$H = \underbrace{H_c}_{\text{cinética}} + \underbrace{H_e}_{\text{eletrostática}}$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | H_c | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle$$

$$\langle \Phi | H_c | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r_1 d^3r_2 f(r_1+r_2) (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) f(r_1+r_2) |Y_{00}(r_1)|^2 |Y_{00}(r_2)|^2$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f(r_1+r_2) (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) f(r_1+r_2)$$

$$\nabla_{r_1}^2 (f(r_1+r_2)) = \frac{1}{r_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} (r_1 f)$$

$$\nabla_{r_2}^2 f = \frac{1}{r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} (r_2 f)$$

⇓

$$(\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) f = 2 \frac{r_1+r_2}{r_1 r_2} \frac{\partial f}{\partial r_1} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2}$$

onde usamos a simetria da função

$$\frac{\partial f}{\partial r_1} = \frac{\partial f}{\partial r_2} ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial r_2^2}$$

$$\therefore \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \int r_1^2 dr_1 \int r_2^2 dr_2 \int \left[\frac{2(r_1+r_2)}{r_1 r_2} \frac{\partial f}{\partial r_1} + \frac{2 \frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2}}{\partial r_1^2} \right]$$

* Mudando variáveis:

$$r = r_1 + r_2$$

$$R = \frac{r_1 - r_2}{2}$$

* Jacobiano $\frac{\partial(r, R)}{\partial(r_2, r_1)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial r_2} & \frac{\partial r}{\partial r_1} \\ \frac{\partial R}{\partial r_2} & \frac{\partial R}{\partial r_1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1/2 & 1/2 \end{vmatrix} = 1$

→ transformação unitária

$$\underline{dr_1 dr_2 = dr dR}$$

$$r_1 = \frac{r+2R}{2}$$

$$r_2 = \frac{r-2R}{2}$$

Como $\underline{r_1, r_2 \geq 0} \Rightarrow \begin{cases} R < r/2 \\ R > -r/2 \end{cases} \quad R \in]r/2, -r/2[$

$$\text{Integral} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ \int_0^\infty dr \int_{-r/2}^{r/2} dR \frac{(r+2R)(r-2R)}{4} 2 f r \frac{\partial f}{\partial r} \right.$$

$$\left. + 2 \int_0^\infty dr \int_{-r/2}^{r/2} dR \frac{[(r+2R)(r-2R)]^2}{16} f \frac{d^2 f}{dr^2} \right\}$$

⇓ integração em R

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty dr \cdot \frac{2}{3} r^4 f \frac{df}{dr} + \frac{1}{15} \int_0^\infty r^5 dr f \frac{d^2 f}{dr^2} \right\}$$

→ por partes

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty dr r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2$$

Parte eletrostática

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 f^2 \left[-2e \frac{(r_1+r_2)}{r_1 r_2} + \frac{e^2}{|r_1-r_2|} \right] \frac{|Y_{00}|^2}{|Y_{00}|^2}$$

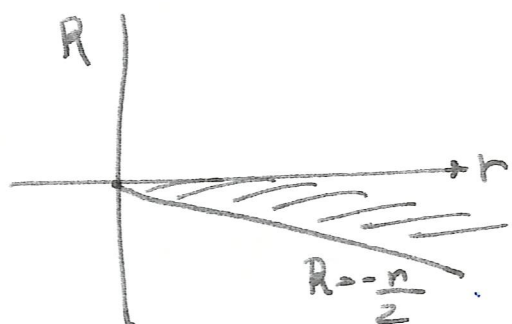
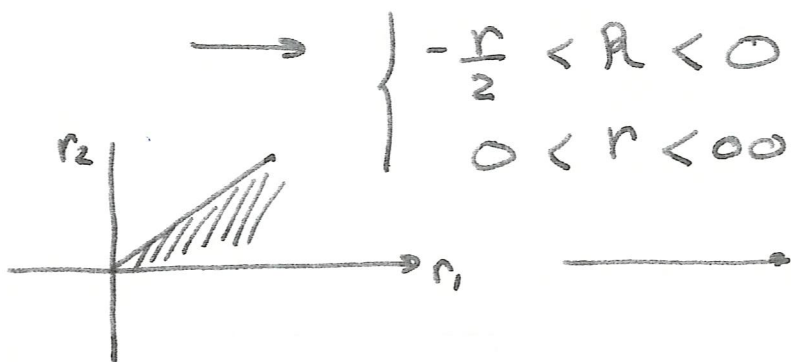
$$* \frac{1}{r_1 \cdot r_2} = \sum_{l,m} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(r_1) Y_{lm}^*(r_2)$$

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = -\frac{4}{3} e^2 \int dr r^4 f^2(r)$$

$$+ e^2 \int dr_1 \left[\int_0^{r_1} r_1 r_2^2 dr_2 f^2 + \int_{r_1}^\infty r_1^2 r_2 dr_2 f^2 \right]$$

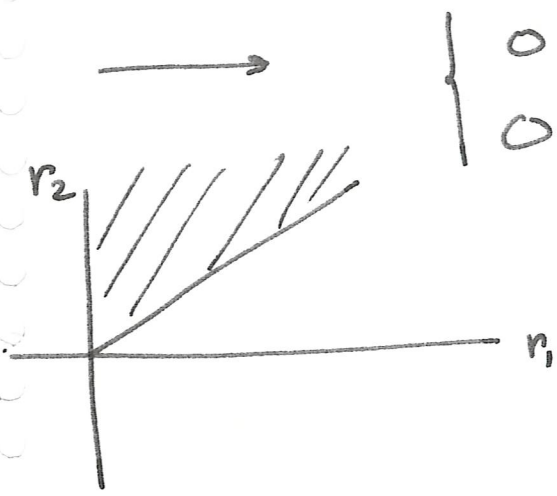
* Transformada variáveis:

$$\underline{\text{1º integral}} \begin{cases} 0 < r_2 < r_1 \\ \infty < r_1 < \infty \end{cases}$$

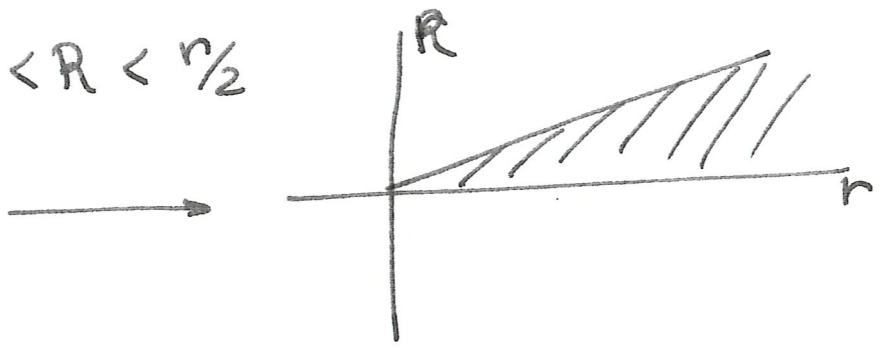


2nd integral

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < r_1 < r_2 \\ 0 < r_1 < \infty \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < r < \infty \\ 0 < R < r/2 \end{array} \right.$$



$$\begin{aligned} \therefore \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle &= -\frac{4e^2}{3} \int_0^\infty dr r^4 f^2(r) + \\ &+ e^2 \int_0^\infty f^2 dr \left[\int_{-r/2}^0 \frac{(r+2R)}{2} \frac{(r-2R)^2}{4} dr \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{r/2} \frac{(r+2R)^2}{4} \frac{(r-2R)}{2} dR \right] \\ &= -\frac{27}{96} e^2 \int_0^\infty dr r^4 f^2(r) \end{aligned}$$

$$\therefore \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty dr r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{9}{32} e^2 \int_0^\infty dr r^4 f^2(r)$$

Como queremos $\langle \phi | \phi \rangle = 1$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \int dR d\ell_2 \underbrace{|Y_{00}(\ell_1)|^2 |Y_{00}(\ell_2)|^2}_{1}$$

Mos variáveis r, R

$$= \int_0^\infty dr r^2 f(r) \int_{-r/2}^{r/2} \frac{r^2 - 4R^2}{16} dR = \frac{1}{30} \int_0^\infty dr r^5 f^2(r)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \frac{1}{30} \int_0^\infty dr r^5 f^2(r) = 1$$

Vínculo para função $f(r)$.

Do P. variacional, a energia do sistema

~~E_0~~

$$E_0 \leq \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = E$$

→
 $J[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle - \langle \phi | \phi \rangle E$

 deve ser mínimo

para E se aproximar de E_0

Criando $J(\psi)$

7

$$J(\psi) = \langle \psi | H | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle$$

$$= \int_0^{\infty} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{32m} r^5 \left(\frac{d\psi}{dr} \right)^2 - \frac{9e^2}{32} r^4 \psi - \frac{E}{30} r^5 \psi^2 \right\}$$

que deve ser minimizado na função ψ para que E seja o mais próximo possível da energia E_0 do sistema

OBS: Vamos lembrar que se

$$J(y) = \int_{x_1}^{x_2} F\left(y, \frac{dy}{dx}, x\right) dx$$

a função $y(x)$ que minimiza $J(y)$ é dada por:

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{dy}{dx} \right)} \right) = 0}$$

Em nosso caso:

$$F\left(f, \frac{df}{dr}, r\right) = \frac{\hbar^2}{30m} \left(r \frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{9e^2 r^4}{32} f^2 - \frac{E_m r^3}{30} f^2$$

e usando condições extremas

$$\left[\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{5}{r} \frac{df}{dr} + \left(\frac{E_m}{\hbar^2} + \frac{135e^2 r}{16\hbar^2} \right) f = 0 \right]$$

resolva para obter f
 Lembre-se que $E < 0$ (estados ligados)

r grande:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \underbrace{\frac{E_m}{\hbar^2}}_{-q^2} f \approx 0$$

$$\rightarrow f \sim e^{-qr}$$

$$-q^2 = \frac{E_m}{\hbar^2}$$

$$\left[f(r) = u(r) e^{-qr} \right]$$

ou $\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 1$

Substituindo na equação:

$$\boxed{u'' + \left(\frac{s}{r} - 2q\right)u' + \left(\frac{b - 5q}{r}\right)u = 0}$$

onde

$$\begin{cases} b = \frac{135e^2m}{16h^2} \\ q^2 = -\frac{Em}{h^2} \end{cases}$$

→ Solução por Frobenius:

$$u = \sum_{m=0}^{\infty} C_m r^{m+s}$$

→ Substituindo → $s=0$

$$C_{m+1} = \frac{5q - b + 2qm}{(m+1)(n+s)} C_m$$

Truncamentos da série ocorre em

$$5q - b + 2qm = 0$$

$$q = \frac{b}{5 + 2m}$$

$$\therefore E = - \frac{1}{(S+2m)^2} \left[\frac{135 e^2}{16} \right]^2 \frac{M}{\hbar^2}$$

⇒ Espectro de valores com aquela simetria

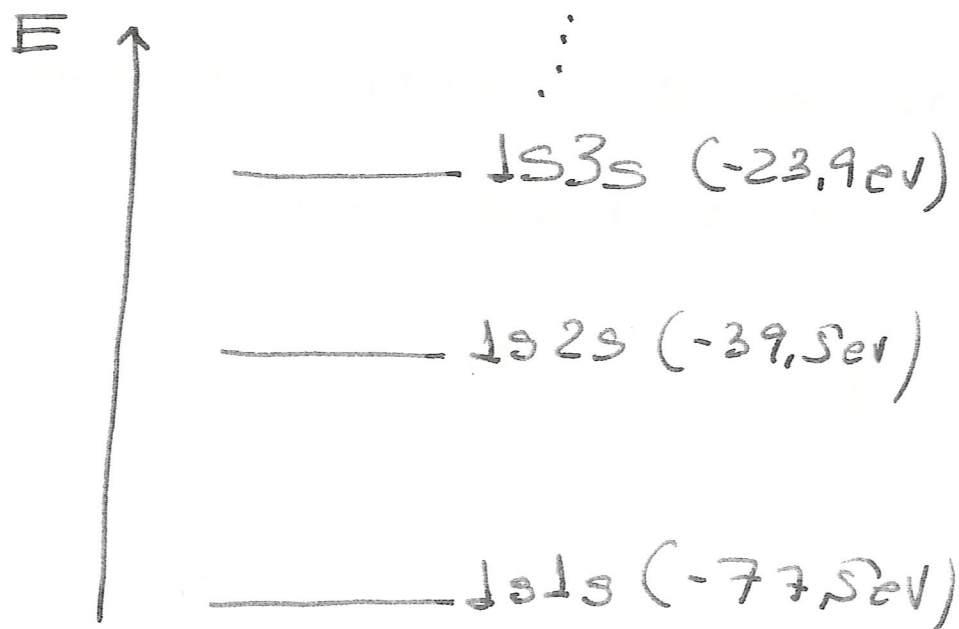
$$P/m=0 \longrightarrow E_0 = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} \sim -77,5 \text{ eV}$$

$$e^{-\rho}(r_1+r_2) = C_0 e^{-9(r_1+r_2)}$$

$$P/m=1 \longrightarrow E_1 = -39,5 \text{ eV}$$

(próximo estado 2s)

$$f(r_1+r_2) = [C_0 + C_1(r_1+r_2)] e^{-9(r_1+r_2)}$$



* Quanto maior M, mais distante do valor real está a solução.

* Gera-se espectro de s estados simétricos.

* Exercício:

~~Tomas Φ~~

Exercício \checkmark publicação.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{1}{2} m \omega r_1^2 + \frac{1}{2} m \omega r_2^2 + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

$$\phi = f(r_1^2 + r_2^2) Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2)$$

Qual \Downarrow espectro ?

§

Átomos de Múltiplos e-
- Primeiras Considerações -

"Sistemas com N elétrons"

- * Sistema 2 elétrons → só c/ int. Coulomb
- * " N elétrons → precisa outras aproximações

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Hamiltoniana na aproximação de Campo Central

- * Termo repulsão nem sempre é pequeno → perturbação nem sempre aplica

Aprox. Potencial Efetivo (blindagem)

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + S(r)$$

∇ r → ∞ V(r) → - $\frac{(Z-N+1)e^2}{r}$

→ difícil determinar S(r).
 $S(r) \propto \sum_{j,i} \frac{1}{|r_j - r_i|}$

• Escrevendo

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

$$H' = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum S(r_i)$$

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + H'$$

H' pode ser considerada perturbação

a $H_0 = \sum h_i$

Ordem zero

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$$\psi_0 = u_{\alpha_1}(\vec{r}_1) u_{\alpha_2}(\vec{r}_2) u_{\alpha_3}(\vec{r}_3) \dots u_{\alpha_N}(\vec{r}_N)$$

→ Cada $u_{\alpha_i}(\vec{r}_i)$ é solução de um h_i

$$h_i u_{\alpha}(\vec{r}) = E_{\alpha} u_{\alpha}(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \alpha_i = m_i l_i m_i \quad \text{conjunto de números quânticos}$$

Cada $\{u_\alpha\}$ são são massivamente orbitais hidrogenoides pois dependem de $V(r)$ (que é esfericamente simétrico)

$$E_0 = \sum_{i=1}^N E_{n_i} e_i$$

→ P. Exclusão Pauli é importante aqui

$$u_\alpha = u_{n\ell m}(r) Y_{\ell, m_s}$$

$$\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(r_1) & u_\beta(r_1) & \dots & u_\nu(r_1) \\ u_\alpha(r_2) & u_\beta(r_2) & \dots & u_\nu(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(r_N) & \dots & \dots & u_\nu(r_N) \end{vmatrix}$$

trocando linhas → troca coord. nodos → muda sinal

Ψ_0 é anti-simétrico

Determinante de Slater

H_0 é campo central

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i \quad \text{e} \quad S = \sum \vec{S}_i$$

Momento angular e spin total do sistema.

→ auto-estados $|\alpha, L, S, M_L, M_S\rangle$

→ elétrons empilharam-se em camadas de acordo com P. exclusão Pauli:

Dado $l \rightarrow \underline{2(2l+1)}$ elétrons equivalentes (devido ao m_l)

$l=0 \rightarrow 2$ elétrons

$l=1 \rightarrow 6$ elétrons

Cada camada \rightarrow um número n

$n=1$ (K); $n=2$ (L); $n=3$ (M)

$n=4$ (N); $n=5$ (O); ...

$n=1 \quad \text{---} \quad l=0 \quad \rightarrow \quad 2 \text{ el.}$

$n=2 \quad \text{---} \quad \left. \begin{array}{l} l=1 \quad \text{---} \quad 6 \text{ el.} \\ l=0 \quad \text{---} \quad 2 \text{ el.} \end{array} \right\} 8 \text{ el.}$

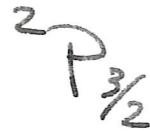
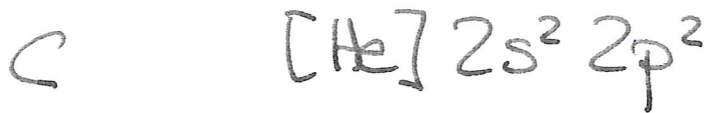
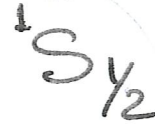
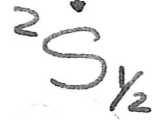
$n=3 \quad \text{---} \quad \left. \begin{array}{l} l=2 \quad \text{---} \quad 10 \\ l=1 \quad \text{---} \quad 6 \\ l=0 \quad \text{---} \quad 2 \end{array} \right\} 18 \text{ elétrons}$

⋮

* Adotamos notação Russell - Saunders

$$2S+1 \quad \downarrow \quad L \quad J$$

→ Estado de cada átomo → Termo



Modelo Thomas-Fermi

* Modelo para potencial $V(r)$ através de conceitos da mec. estatística

* Revisão de N elétrons livres

- considere caixa cubica de lado L

$$\psi = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

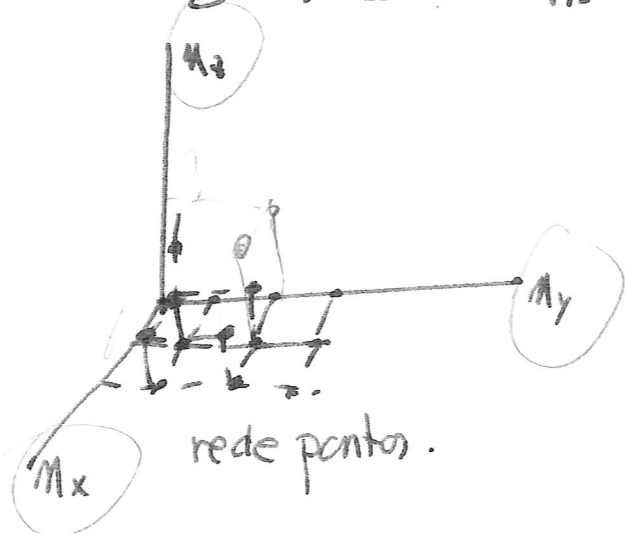
$$A = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2} \rightarrow E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{m^2}$$

→ degenerado $m^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$

→ São 2 com cada conjunto

* Densidade estados D(E)

$D(E)dE \rightarrow$ nº estados entre $E \rightarrow E+dE$



$$n_x, n_y, n_z \geq 0$$

→ rede pontos no octante positivo

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)$$

$$\rightarrow m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E$$

R^2

* degenerescência —

— pontos superfície raio R
no octante positivo

* Juntando energia dE

$$\rightarrow dR = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2}} E^{-1/2} dE$$

$$D(E)dE = \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 4\pi R^2 dR$$

$$D(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V E^{1/2} dE$$

* Para N elétrons → ocupação até E_F

$$N = \int_0^{E_F} D(E)dE$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad \rho = \frac{N}{V}$$



$$E_{\text{Total}} = \int_0^{E_F} E D(E) dE = \frac{3}{5} N E_F$$

— energia/partícula $\frac{E_T}{N} = \frac{3}{5} E_F$

* Para condições periódicas do contorno

$$\phi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L} m_x ; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} m_y ; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} m_z$$



No espaço \mathbf{k} ; $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad \rightarrow \quad \text{Esfera Fermi no espaço } \mathbf{k}$$

Todos elétrons tem \mathbf{k} no interior da esfera

$$E_F = k_B T_F \quad \rightarrow \quad \text{definic Temp. Fermi}$$

Modelo Thomas-Fermi

modelo

→ N elétrons confinados por um potencial $V(r)$

- $V(r)$ varia lentamente comparado a $\frac{1}{k_F}$
- Cada ponto temos gás de elétrons em equilíbrio.

Cada elétron $\frac{p^2}{2m} + V(r) < 0$
(estados ligados)

Parte cinética "apenas" → como gás livre

máxima energia → $E_{max} = E_F + V(r) < 0$

$E_F = E_{max} - V(r)$

Tem uma energia Fermi em cada

Nesta aproximação o gás elétrons distribui-se como

$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$ → $\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_{max} - V(r))^{3/2}$

" Em cada ponto consideramos gás elétrons como livre "

→ máxima energia cinética → E_F

$E_{\max} = V(r) \rightarrow \rho(r)$ "zero"

$V(r)$ é a energia potencial,

$$\rightarrow \phi(r) = -\frac{1}{e} V(r)$$

potencial eletrostático sob
cada elétron

$$\phi_0 = -\frac{E_{\max}}{e}$$

↳ p/ poder relacionar
q/ carga.

→ Definimos $\Phi(r) = \phi(r) - \phi_0$

p/ zerar
quando
 $E_{\max} = V(r)$

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e \Phi(r)]^{3/2} \quad \Phi(r) \geq 0$$

$$= 0$$

$$\Phi(r) < 0$$

$\rho(r) = 0$; $\Phi = 0 \rightarrow r_0$, contorno p/ nuvem eletrônica.

→ ϕ_0 potencial em r_0 .

* Para átomo neutro $\phi_0 = 0$

✓ Origem deste potencial: núcleo + elétrons

✓ Da equação Poisson

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \Phi(r)] = 4\pi e \rho(r)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} r \Phi(r) = Ze$$

Usando ~~$\psi(r)$~~ $\rho(r)$

$$\left\{ \frac{1}{r} \frac{d^2 \bar{\Phi}}{dr^2} (r \bar{\Phi}) = \frac{4}{3\pi} e \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e \bar{\Phi}(r)]^{3/2} \right.$$

$$\forall \bar{\Phi} \geq 0$$

$$\frac{d^2}{dr^2} [r \bar{\Phi}(r)] = 0$$

$$\forall \bar{\Phi} < 0$$

equações $\forall \bar{\Phi}$

dem r_0

* Condição extra: $4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr = N$

⇓

Determinamos $\bar{\Phi}(r)$ e ρ e $V(r)$

chamando $r = bx$; $b = 0,8853 a_0 z^{-1/3}$

$$r \bar{\Phi}(r) = z e \chi(x) \quad \forall \chi(0) = 1$$

$$\rho = \frac{z}{4\pi b^3} \left(\frac{\chi}{x} \right)^{3/2} \quad \chi \geq 0$$

$$= 0 \quad \chi < 0$$

⇓

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2} \quad \chi \geq 0$$

Eq. Thomas-Fermi

$$\boxed{\frac{d^2 \chi}{dx^2} = 0 \quad \chi < 0}$$

$$x_0 = \frac{r_0}{b} \rightarrow \begin{array}{l} x < x_0 ; \chi > 0 \\ x > x_0 ; \chi < 0 \end{array}$$

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = 0 \rightarrow \chi = C(x - x_0)$$

Solucao da equacao fornece

$$\boxed{x^{1/2} \chi^{3/2} = x \chi''}$$

Tambem
$$N = Z \int_0^{x_0} x^{1/2} \chi^{3/2} dx$$

$$= Z \int_0^{x_0} x \chi'' dx$$

p/ partes

$$N = Z \left[x \chi' - \chi \right]_0^{x_0}$$

$$\chi(0) = 1$$

$$\chi(x_0) = 0$$

$$\rightarrow x_0 \chi'(x_0) = \frac{N - Z}{Z}$$

Atauo Neuto

$$\boxed{\chi'(x_0) = 0}$$

reduzido

$$\begin{aligned} \chi(x_0) = 0 \\ \chi'(x_0) = 0 \end{aligned} \longrightarrow \underline{\underline{x_0 \rightarrow \infty}}$$

$$\chi(x) = 1 - 1.588x + \dots$$

Feynman et al \rightarrow Phys. Rev. 75, 1561 (1949)



$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi$$

Energia Sistema



$$V(r) \approx -\frac{Ze^2}{r} + 1.794 \frac{e^2 Z^{4/3}}{a_0}$$

Soluçao de Thomas-Fermi

\rightarrow Tendo $V(r) \rightarrow$ resolve equaçao exterior

Método de Hartree-Fock

Método Campo Auto-Consistente

Hartree-Fock

- * Modelo: Determinar modelo que efetivamente representa o Sistema de muitos eletrons
- * Antes Hartree-Fock veio modelo de Hartree onde anti-simetria de função de onda não foi levada em conta
- * Fock e Slater melhoraram método introduzindo P. Exclusão Pauli
- * De uma Hamiltoniana simples, determina-se uma equação: Eq. de Hartree-Fock, que normalmente precisa de métodos auto-consistente para resolver.
- * Em essência repulsão entre eletrons não é puntual mas levado em conta toda extensão de onda do conjunto de eletrons

Sistema N elétrons

→ aproximação partícula independente

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_j(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_j(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_j(q_N) \end{vmatrix}$$

$\alpha, \beta, \dots, j \Rightarrow$ conjunto números quânticos tipo hidrogenoide.

Definindo o operador permutação P

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_j(q_N)$$

a função

$$\Phi_H = u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_j(q_N)$$

Função de Hartree

* O sistema físico:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_{ij}}$$

$\frac{N}{2}(N-1)$

* Operador anti-simetrizador

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P$$

$$\boxed{|\Phi\rangle = \sqrt{N!} A |\Phi_H\rangle}$$

* Mostra-se que $A^2 = A$; A é hermitiano
 $[H, A] = 0$

* Pelo método variacional

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

* Vamos calcular o elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= N! \langle \Phi_H | A H A | \Phi_H \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | H A^2 | \Phi_H \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | H A | \Phi_H \rangle \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} A H = H A \\ A^2 = A \end{array} \right.$$

* Chamando

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | h_i P | \Phi_H \rangle + \sum_{i < j=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | e^2 / r_{ij} P | \Phi_H \rangle$$

Lembrando que $\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$

$$E[\Phi] = \sum_i \langle h_i \rangle + \sum_{i < j} \langle ij \rangle$$

→ como h_i só atua em q_i , e as funções u_α são ortormalizadas:

Termo como

$$\langle u_\alpha(q_1) \dots u_\beta(q_n) | h_i | u_\alpha(q_1) \dots u_\beta(q_n) \rangle =$$

$$= \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle$$

demais termos da permutação dão zero para h_i

Assim,

$$\boxed{\langle h_i \rangle = \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle}$$

$$\rightarrow \sum_i \langle h_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_H | h_i | \Phi_H \rangle$$

$$= \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle$$

$$\boxed{\sum_i \langle h_i \rangle = \sum_{\lambda} I_{\lambda}}$$

com $I_{\lambda} = \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i$

O segundo termo, $\langle ij \rangle$, conterá todos os termos que tenham no elemento da matriz as funções com coordenadas ij . Os demais produtos, zeram ou dão 1 pela ortogonalidade

$$\langle \Phi | \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | \Phi \rangle = \sum_{i < j=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | \frac{e^2}{r_{ij}} P | \Phi_H \rangle$$

$$= \sum_{i < j=1}^N \langle \Phi_H | \frac{e^2}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) | \Phi_H \rangle$$

$P_{ij} \rightarrow$ operador de inter-troca as coordenadas (espacial + de spin) para elétrons i e j .

$$\rightarrow \langle \Phi | \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | \Phi \rangle = \langle ij \rangle$$

$$\langle ij \rangle = \sum_{\lambda, \mu} \left[\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle \right. \\ \left. - \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_j) u_{\mu}(q_i) \rangle \right] \\ \text{(todos pares)}$$

Finalmente:

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left[\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle \right.$$

$$\left. - \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_j) u_{\mu}(q_i) \rangle \right]$$

introducido para mad contar
duas vezes cada par.

Este último termo:

$$J_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle$$

$$K_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\lambda(q_j) u_\mu(q_i) \rangle$$

$$E[\Phi] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Em que condições este funcional é mínimo? \Rightarrow determina estado fundamental do sistema.

\rightarrow Vínculo $\langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \delta_{\mu\lambda}$

\rightarrow Multiplicadores de Lagrange

Considere $f(x, y, z)$ e vínculo $\phi(x, y, z) = 0$ entre variáveis

$$df + \lambda d\phi = 0$$

\hookrightarrow parâmetro escolhido p/ satisfazer equações

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

→ para nosso caso temos N^2 multiplicadores
 $\{ \epsilon_{\lambda\mu} \}$ vínculo $\langle u_\lambda | u_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$

$$\delta E - \sum_\lambda \sum_\mu \epsilon_{\lambda\mu} \delta \langle u_\mu | u_\lambda \rangle = 0$$

$$\boxed{\delta E - \sum_\lambda \epsilon_\lambda \delta \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle = 0}$$

→ Das equações

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] u_\lambda(q_i) +$$

$$+ \left[\sum_\mu \int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j \right] u_\lambda(q_i)$$

$$- \left[\sum_\mu \left[\int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\lambda(q_j) dq_j \right] u_\mu(q_i) \right]$$

$$= \epsilon_\lambda u_\lambda(q_i)$$

Sistema N - equações \Rightarrow Eq. Hartree-Fock

Soluções $\rightarrow \{ u_\lambda(q_i) \}$ que minimizam $E[\Phi]$

\rightarrow Soluções auto-consistente.

Explicitando a constante de Spin:

$$U_\lambda(q_i) = U_\lambda(\bar{r}_i) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

Reescrevendo Eq. H-F.

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\bar{r}_i}^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right] U_\lambda(\bar{r}_i) + \\ & + \left[\sum_{\mu} \int U_\mu(\bar{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\mu(\bar{r}_j) d\bar{r}_j \right] U_\lambda(\bar{r}_i) \\ & - \sum_{\mu} \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[\int U_\mu(\bar{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\lambda(\bar{r}_j) d\bar{r}_j \right] U_\mu(\bar{r}_i) \\ & = E_\lambda U_\lambda(\bar{r}_i) \end{aligned}$$

Chamando:

$$V_\mu^d(q_j) = \int U_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\mu(q_j) dq_j$$

operador direto

$$V_\mu^{ex}(q_i) f(q_i) = \left[\int U_\mu(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} f(q_j) dq_j \right] U_\mu(q_i)$$



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\bar{r}_i}^2 - \frac{ze^2}{r_i} + V^d(\bar{r}_i) - V^{ex}(q_i) \right] U_\lambda(q_i) = E_\lambda U_\lambda(q_i)$$

chamando $V(q_i) = \frac{-Ze^2}{r_i} + V^d(\bar{r}_i) - V^{ex}(q_i)$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V(q_i) \right] U_\lambda(q_i) = E_\lambda U_\lambda(q_i)$$

U_λ é solução de uma equação do autovalor onde o autovalor é E_λ - multipl. Lagrange.

Solução eq. H-F \Rightarrow iterativa (auto-consistente)

Inicia $\{ U_\lambda^{(0)} \}$

↓
Calcula V_λ^d e $V_\lambda^{ex} \rightarrow V^{(1)}(q_i)$

↓

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V^{(1)}(q_i) \right] U_\lambda^{(1)}(q_i) = E_\lambda U_\lambda^{(1)}(q_i)$$

↓
Solução $\{ U_\lambda^{(1)}(q_i) \}$

↓
 $V^{(2)}(q_i)$

↓
 $\{ U_\lambda^{(2)}(q_i) \}$

⋮
até que $V^{(n)}(q_i)$ e $V^{(n-1)}(q_i)$
coincidam dentro
de certa aprox.

Interpretação Física

$$h_{HF} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_{\lambda}^d(r_i) - V_{\lambda}^{ex}(q_i)$$

energia potencial
média devido a $N-1$
elétrons

Inter-troca de λ
com demais orbitais

$\sum E_{\lambda} \rightarrow$ não é a energia do estado

$$E_{\lambda} = I_{\lambda} + \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$\sum E_{\lambda} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$= \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} + K_{\lambda\mu})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$= E + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$\boxed{E = \sum E_{\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})}$$

Mostra-se que $E_N - E_{N-1} = E_{\lambda}$

\therefore Energia ionização do sistema

Ex: Átomo Be

25

Be, 4 elétrons $1s^2 2s^2$

\Rightarrow 4 orbitais S

$\{ U_{1s\uparrow}(q_1); U_{1s\downarrow}(q_2), U_{2s\uparrow}(q_3); U_{2s\downarrow}(q_4) \}$

Potencial de H-F

$$V_i = -\frac{4e^2}{r_i} + V_{1s\uparrow}^d + V_{1s\downarrow}^d + V_{2s\uparrow}^d + V_{2s\downarrow}^d - V_{1s\uparrow}^{ex} - V_{1s\downarrow}^{ex} - V_{2s\uparrow}^{ex} - V_{2s\downarrow}^{ex}$$

$$U_{1s\uparrow}(q) = U_{1s}(\vec{r}) \chi_+$$

$$U_{1s\downarrow}(q) = U_{1s}(\vec{r}) \chi_-$$

$$U_{2s\uparrow}(q) = U_{2s}(\vec{r}) \chi_+$$

$$U_{2s\downarrow}(q) = U_{2s}(\vec{r}) \chi_-$$

Calculando potenciais:

$$V_{1s}^d(r) = \int U_{1s}^*(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U_{1s}(r') d^3r'$$

$$V_{1s}^{ex}(r) f(r) = \left[\int U_{1s}^*(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} f(r') d^3r' \right] U_{1s}(r)$$

o mesmo p/ V_{2s}^d e V_{2s}^{ex}

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{-\hbar^2}{2m} - \frac{4e^2}{r} V_{1s}^d(r) + 2 V_{2s}^d(r) - V_{2s}^{ex}(r) \right] U_{1s} \\ & = E_{1s} U_{1s} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{-\hbar^2}{2m} - \frac{4e^2}{r} + V_{2s}^d(r) + 2 V_{1s}^d(r) - V_{1s}^{ex}(r) \right] U_{2s} \\ & = E_{2s} U_{2s} \end{aligned} \right.$$

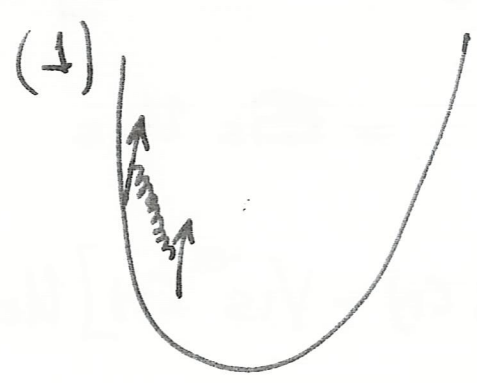
⇓
conjunto de 2 eq. integro-diferenciales

⇓

$$E_{HF}(\text{Be}) = -14.573 \text{ a.u.}$$

$$E_{\text{exact}} = -14.667 \text{ a.u.}$$

Exemplos H-F - exatamente solúveis

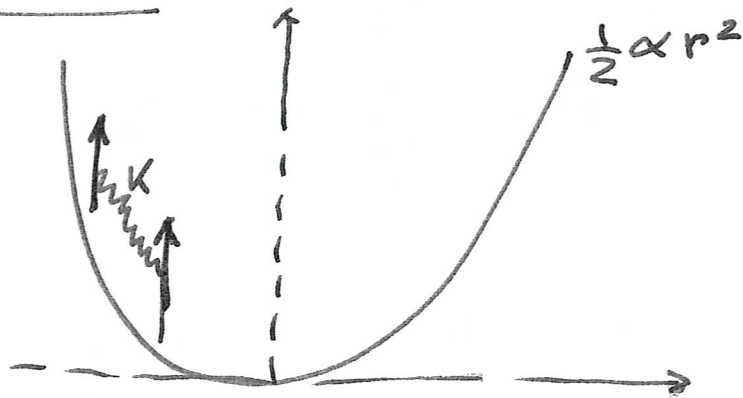


(2) Gas eletrons

Exemplos do
Método de Hartree-
- Fock

Exemplo de H-F exatamente solúvel

"Dois spins interagindo por uma força harmônica num potencial harmônico"



Potencial externo tem constante α
 " entre partículas tem constante K

• A Hamiltoniana do sistema é

$$H = \frac{1}{2} (p_1^2 + \alpha r_1^2) + \frac{1}{2} (p_2^2 + \alpha r_2^2) + \frac{1}{2} K (r_1 - r_2)^2$$

Estamos usando unidades atômicas

$$\begin{cases} m = 1 \\ \hbar = 1 \end{cases} \quad \text{p/ simplificar.}$$

1ª Solução exata

2ª Solução por H.F.

Soluçao sem H.F.

* Queremos calcular estado fundamental
: energia e função onda (E_0, ψ_0)

* Definir:
$$\begin{cases} \vec{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) & \text{centro Massa} \\ \vec{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) & \text{relativa} \end{cases}$$

→ em termos das novas variáveis

$$\vec{r}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} (\vec{R} + \vec{r}) \quad \vec{r}_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (\vec{R} - \vec{r})$$



Substituindo em H

$$H = \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_R^2 + \frac{\alpha}{2} R^2 \right)}_{\text{C.M. sente apenas pot. externo}} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \frac{(\alpha + k)}{2} r^2 \right)}_{\frac{1}{2}(\alpha + 2k)}$$

* Coordenadas são desacopladas

$$H = H_{\text{em}} + H_{\text{relat.}}$$

oscilador $\omega_1 = \sqrt{\alpha}$

oscilador $\sqrt{\frac{\alpha + 2k}{2}} = \omega_2$

$$P/CM \quad E^{(1)} = \left(M_1 + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\alpha'}$$

$$P/relat. \quad E^{(2)} = \left(M_2 + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\alpha + 2K}$$



$$E_0 = E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = \frac{3}{2} (\sqrt{\alpha'} + \sqrt{\alpha + 2K})$$

Lebraudo função onda do O.H.

$$\phi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi^2 \hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (1D)$$



$$\Psi_0(\bar{R}, \bar{r}) = \phi_0^{(1)}(R) \phi_0^{(2)}(r)$$

$$\Psi_0(\bar{R}, \bar{r}) = \left(\frac{\sqrt{\alpha'} \cdot \sqrt{\alpha + 2K}}{\pi^2}\right)^{3/4} e^{-\sqrt{\alpha'} R^2} e^{-\sqrt{\alpha + 2K} r^2}$$

$$\Psi_0(r_1, r_2) = \left(\frac{\sqrt{\alpha'} \cdot \sqrt{\alpha + 2K}}{\pi^2}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\sqrt{\alpha'} |r_1 + r_2|^2}{4} - \frac{\sqrt{\alpha + 2K} |r_1 - r_2|^2}{4}\right]$$

Vamos agora utilizar H.F. e ver o quão perto chegamos da solução exata.

$$\text{part. 1} \rightarrow \phi_1 \chi^{(1)}(1)$$

$$\text{part. 2} \rightarrow \phi_2 \chi^{(2)}(2)$$

$\phi \rightarrow$ parte espacial

$\chi \rightarrow$ spin

Função inicial:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) \chi^{(1)}(1) & \phi_1(r_2) \chi^{(1)}(2) \\ \phi_2(r_1) \chi^{(2)}(1) & \phi_2(r_2) \chi^{(2)}(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1) \chi^{(1)}(1) \phi_2(r_2) \chi^{(2)}(2) - \phi_1(r_2) \chi^{(1)}(2) \phi_2(r_1) \chi^{(2)}(1) \right]$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \chi^{(1)}(1) \chi^{(2)}(2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \chi^{(1)}(2) \chi^{(2)}(1) \right]$$

A hamiltoniana

$$H = f_1 + f_2 + g_{12}$$

$$f_i = \frac{1}{2} (\vec{p}_i^2 + \alpha r_i^2)$$

$$g_{12} = \frac{1}{2} \kappa (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2$$

Calculo $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$

Lembrando

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | f_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | f_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | g_{12} | \Psi \rangle$$

$$\langle f_1 \rangle = \frac{1}{2} \int d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{cond + spin} \\ \uparrow \\ (\phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \chi_1^{\uparrow}(1) \chi_2^{\uparrow}(2) - \\ \phi_1^*(r_2) \phi_2^*(r_1) \chi_1^{\downarrow}(2) \chi_2^{\downarrow}(1)) f_1 (\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \chi_1^{\uparrow}(1) \chi_2^{\uparrow}(2) - \\ \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \chi_1^{\downarrow}(2) \chi_2^{\downarrow}(1)) \end{array} \right\} =$$

$$= \frac{1}{2} \left[\int d\vec{\sigma}_1 \phi_1^*(r_1) \chi_1^{\uparrow}(1) f_1 \phi_1(r_1) \chi_1^{\uparrow}(1) \right.$$

$$\left. + \int d\vec{\sigma}_2 \phi_2^*(r_2) \chi_2^{\uparrow}(2) f_1 \phi_2(r_2) \chi_2^{\uparrow}(2) \right]$$

Já que as integrais em $\vec{\sigma}_2$ (quais que forem) são zero \downarrow ou zero $\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$

Semelhauteamente

$$\langle f_2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\int d\delta_2 \phi_2^*(r_2) \chi_2^*(z) f_2 \phi_2(r_2) \chi^2(z) + \int d\delta_2 \phi_1^*(r_2) \chi_1^*(z) f_2 \phi_1(r_2) \chi^1(z) \right]$$

→ A integração no spin é trivial já que f_1 e f_2 não dependem do spin

$$\langle f_1 + f_2 \rangle = \sum_{i=1}^2 \int d\delta_i \phi_i^* f_i \phi_i$$

$$\langle g_{12} \rangle = \frac{1}{2} \int d\delta_1 d\delta_2 \left\{ [\phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \chi_1^*(z) \chi_2^*(z) - \phi_1^*(r_2) \phi_2^*(r_1) \chi_1^*(z) \chi_2^*(z)] g_{12} [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \chi^1(z) \chi^2(z) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \chi^1(z) \chi^2(z)] \right.$$

Como $g_{21} = g_{12}$, podemos trocar as coordenadas nos últimos dois termos e integrado nas coordenadas de spin:

$$\langle g_{12} \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) g_{12} \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) g_{12} \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)$$

$$\langle \chi^1(z) | \chi^2(z) \rangle = \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}}$$

Assim:

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^2 \int d\bar{r} \phi_i^*(r) f \phi_i(r)$$

$$+ \sum_{i < j=2}^2 \left\{ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_{ij} |\phi_i(r_1)|^2 |\phi_j(r_2)|^2 - \right.$$

$$\left. - \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_{ij} \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \phi_j(r_1) \phi_i(r_2) \right\}$$

Queremos extremo

$$\underline{\delta \langle H \rangle = 0}$$

$$\text{com } \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d^3r = \delta_{ij}$$

* Introduzindo multiplicadores de Lagrange:

$$\delta \left(\langle H \rangle + \sum_{i=1}^2 \lambda_{ii} \int |\phi_i|^2 d\bar{r} + \sum_{i < j=1}^2 \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \left[\lambda_{ij} \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d^3r + \lambda_{ji} \int \phi_j^*(r) \phi_i(r) d^3r \right] \right) = 0$$

Queremos $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$

→ Temos que calcular cada variável.

$$\delta \langle H \rangle = \sum_{i=1}^2 \int \delta \phi_i^*(r_1) \left\{ p \phi_i(r_1) + \sum_{j < i} \int \phi_j^*(r_2) g_{12} [\phi_i(r_1) \phi_j(r_2) - \delta_{m_s i, m_s j} \phi_i(r_2) \phi_j(r_1)] d\bar{r}_2 \right\} dr_1 + \int \delta \phi_i(r_1) \left\{ \dots \right\}^* dr_1$$

Fazendo variações nas outras expressões e igualando soma a zero:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} (\vec{p}_i^2 + \alpha \vec{r}_i^2) \phi_i(r_1) + \left(\int d\bar{r} \frac{1}{2} \kappa (r_1 - r)^2 |\phi_j(r)|^2 \right) \phi_i(r_1) \\ & - \delta_{m_s i, m_s j} \left(\int d\bar{r} \frac{1}{2} \kappa (\bar{r}_1 - \bar{r})^2 \phi_j^*(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}) \right) \phi_j(r_1) \\ & = \epsilon_i \phi_i(\bar{r}_1) \end{aligned} \right.$$

λ_{ii} eq. Hartree-Fock

Se $\left. \begin{array}{l} i=1 \rightarrow j=2 \\ i=2 \rightarrow j=1 \end{array} \right\}$ (Poderia ter sido direta da eq. obtida)

Escolhemos $m_{s_1} \neq m_{s_2}$ p/ estado fundamental (singlete)

→ último termo desaparece

$$\psi = \underbrace{\phi_1}_{\phi(r_1)} \underbrace{\phi_2}_{\phi(r_2)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{iguais}$$

e ϕ uma função esfericamente simétrica

$$\left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{2} \alpha r^2 \right) \phi(r) + \int d\vec{r}_1 \phi^*(r_1) \phi(r_1) \frac{1}{2} K (\vec{r} - \vec{r}_1)^2 \phi(r) = \epsilon \phi(r) \right]$$

$$\Downarrow$$

$$\phi = A e^{-ar^2}$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad \rightarrow \quad A = \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{3/4}$$

→ Substitui na equação

$$\left(3a - 2a^2 r \right) + \frac{1}{2} \alpha r^2 + \frac{1}{2} K \left(r^2 + \frac{3}{4a} \right) = \epsilon$$

Como ϵ deve ser independente de r

$$-2a^2 + \frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{2} K = 0$$

$$3a + \frac{3K}{8a} = \epsilon$$

$$a = \frac{1}{2} (\alpha + k)^{1/2}$$

$$e = \frac{3(2\alpha + 3k)}{4(\alpha + k)^{1/2}}$$



$$\Psi_{\text{H.F.}} = \frac{(\alpha + k)^{3/4}}{\pi^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha + k)^{1/2}(r_1^2 + r_2^2)\right]$$

$$E_{\text{H.F.}} = \langle \Psi_{\text{H.F.}} | H | \Psi_{\text{H.F.}} \rangle$$



Cálculo

$$E_{\text{H.F.}} = \frac{3}{2} \frac{(2\alpha + 3k)}{(\alpha + k)^{1/2}}$$

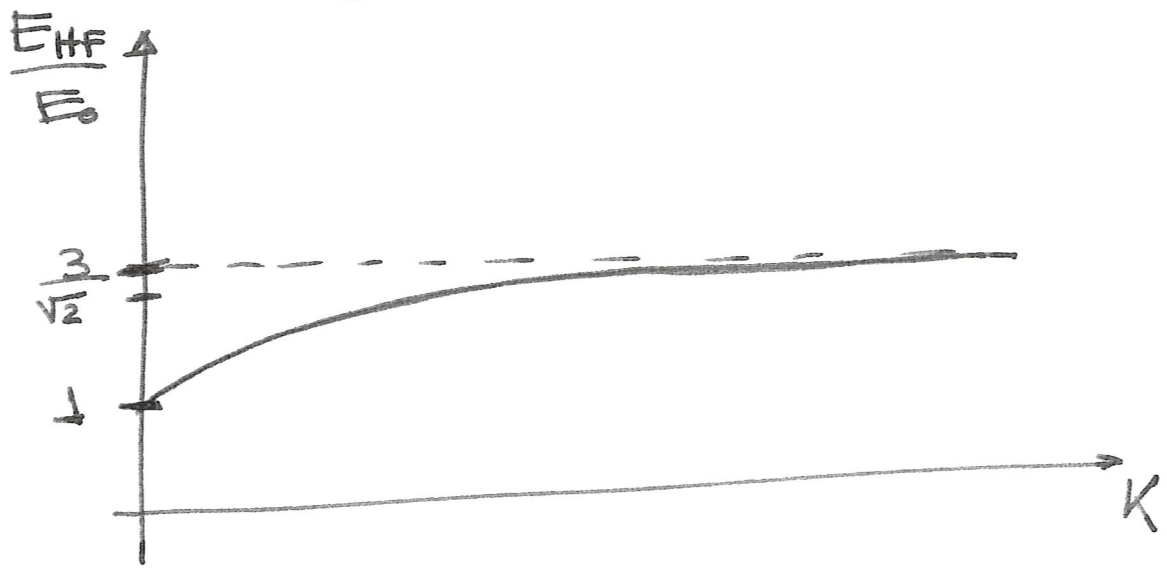
Vamos calcular $\frac{E_{HF}}{E_0}$

$$\frac{E_{HF}}{E_0} = \frac{2\alpha + 3K}{(\alpha + K)^{1/2} [\sqrt{\alpha} + (\alpha + 2K)^{1/2}]}$$

$$K \rightarrow 0 \rightarrow \frac{E_{HF}}{E_0} \rightarrow \frac{2\sqrt{\alpha}}{2\sqrt{\alpha}} = 1$$

Neste caso resultado é exato
 (removente interações entre partículas)

$$K \rightarrow \infty \rightarrow \frac{E_{HF}}{E_0} \rightarrow \frac{3}{\sqrt{2}}$$

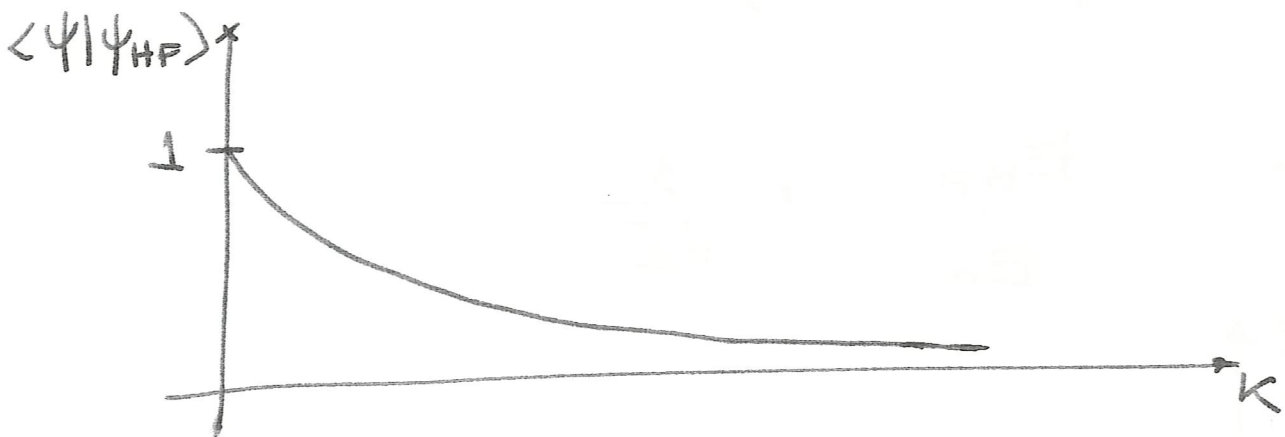


$$\Psi = \left(\frac{\sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{\alpha+2K}}{\pi^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ -\sqrt{\alpha} \frac{|r_1+r_2|^2}{4} - \sqrt{\alpha+2K} \frac{|r_1-r_2|^2}{4} \right\}$$

$$\Psi_{HF} = \frac{(\alpha+K)^{3/4}}{\pi^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\alpha+K)^{1/2} (r_1^2+r_2^2) \right\}$$

Calulemos $\langle \Psi | \Psi_{HF} \rangle$

$$\langle \Psi | \Psi_{HF} \rangle = \frac{8 [\alpha^{1/2} (\alpha+K) (\alpha+2K)^{1/2}]^{3/4}}{[(\sqrt{\alpha} + \sqrt{\alpha+K})(\sqrt{\alpha+K} + \sqrt{\alpha+2K})]^{3/2}}$$

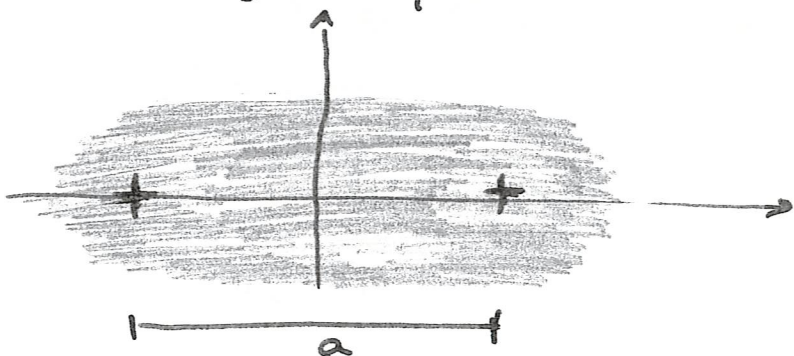


Ψ_{HF} é exata p/ $K=0$ e completamente errada para $K \neq 0$ piorando à medida que K cresce.

Moléculas

"Moléculas"

* Estamos interessados em determinar as estruturas eletrônicas das configurações contendo mais do que um núcleo



$$\Delta x \text{ eltron} \sim a$$

$$\Delta p \sim p \rightarrow p \cdot a \sim \hbar \rightarrow$$

$$E_0 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

$$m \sim 10^{-27} \text{ kg}$$

$$a \sim 10^{-8} \text{ au}$$

$$\hbar \sim 10^{-27}$$

$$\rightarrow E_0 \sim \frac{10^{-54}}{10^{-27} 10^{-16}} \sim 10^{-11} \text{ ergs} \sim \underline{\underline{10 \text{ eV}}}$$

* Vários graus de liberdade: vibrações e rotações

Força eletr.-núcleo \sim Força nucl.-nucl $\sim kx$

$$\omega_{\text{elet}} \sim \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\omega_{\text{vib}} \sim \sqrt{\frac{k}{M}}$$

$$\frac{\omega_{\text{elet}}}{\omega_{\text{vib}}} \sim \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \sim 10^2$$

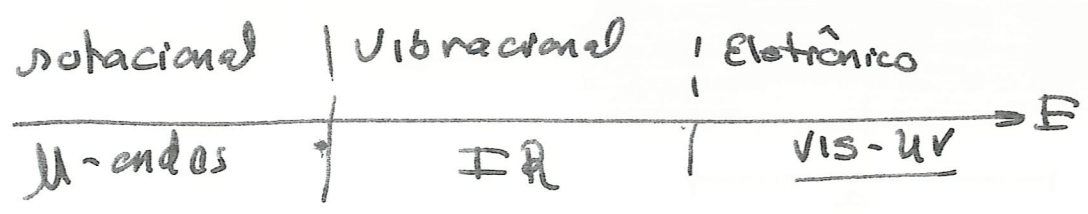
$$\rightarrow \underline{\underline{E_{\text{vib}} \sim 0,1 \text{ eV}}}$$

Para rotaçoes $\rightarrow I \approx \frac{Ma^2}{2}$

$$\hbar \omega_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2I} \rightsquigarrow E_r \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2}$$

$$\therefore \frac{W_{elet}}{\omega_{rot}} \sim \frac{\hbar^2/ma^2}{\hbar^2/ma^2} \sim \frac{M}{m}$$

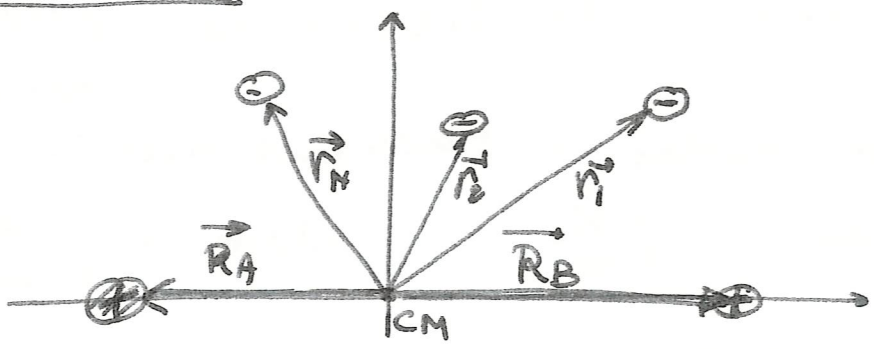
$$E_{rot} \sim 10^{-3} \text{ eV}$$



Moléculas diatômicas: aprox. Born-Oppenheimer

\rightarrow Problema vários corpos fica ~~red~~ facilitado com algumas aproximaçes.

Molécula AB : CM como centro coord.



$\vec{R}_A, \vec{R}_B \Rightarrow$ coord. dos núcleos
 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \Rightarrow$ coord. de cada um dos N-elétrons.

Eq. Schrödinger

$$\left[\sum_{j=A,B} \frac{-\hbar^2}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 + \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V(R_A, R_B, r_1, r_2, \dots, r_N) \right] \psi = E \psi$$

* Variações nucleares → traduzidos pela coord.

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$



$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{R^2} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right\} \psi = E \psi$$

com $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

↳ Aproximação núcleos estacionários (R-fixo)

⇓ p/ parte eletrônica

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V \right] \phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda$$

→ E_λ → dependem R
 ϕ_λ

V é o potencial acima

* Para a solução geral podemos escrever: (lembrando que $\{\phi_\lambda\}$ é conjunto completo)

$$\Psi = \sum_{\lambda} D_{\lambda}(\bar{R}) \phi_{\lambda}(\bar{R}, \bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3 \dots \bar{r}_N)$$

$D_{\lambda}(\bar{R})$ representa funções de onda nucleares para elétrons no estado λ . (produto funções)

* Substituir na eq.

$$\sum_{\lambda} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 D_{\lambda} \right) \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda} D_{\lambda} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \phi_{\lambda} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{\lambda} \left[2 \nabla_R D_{\lambda} \cdot \nabla_R \phi_{\lambda} \right] + V D_{\lambda} \phi_{\lambda} \right) = E \sum_{\lambda} D_{\lambda} \phi_{\lambda}$$

Mas:

$$\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \phi_{\lambda} + V \phi_{\lambda} = E_{\lambda} \phi_{\lambda}$$



$$\sum_{\lambda} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 D_{\lambda} \right) \phi_{\lambda} + D_{\lambda} E_{\lambda} \phi_{\lambda} - \frac{\hbar^2}{\mu} \left[\nabla_R D_{\lambda} \cdot \nabla_R \phi_{\lambda} \right] - E D_{\lambda} \phi_{\lambda} \right\} = 0$$

Aproximação de Born-Oppenheimer:

$$\Rightarrow \nabla_R \phi_\lambda \approx 0$$

"Função eletrônica não é sensível à variação de coordenada nuclear"

Assim, multiplicando eq. acima por ϕ_λ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_\lambda(\vec{R}) \right] D_\lambda = E D_\lambda \quad \lambda = 1, 2, 3, \dots, F$$

"Auto-valores dos estados eletrônicos são potenciais para os estados nucleares"

- * Distribuição de carga \rightarrow determinam a interação entre núcleos
- * Quando E_λ tem dependência com momento angular \rightarrow haverá dependência angular em $E_\lambda(\vec{R})$

$D_\lambda(\vec{R}) =$ Parte radial . Parte angular

$l=0$ no estado eletrônico \rightarrow força central

Moment. angular: \vec{F}^2 e \vec{F}_z são constantes de movimento

$$D_{\lambda}(\vec{R}) = D_{v,F}^{\lambda}(R) \cdot Y_{F,M_F}(\theta, \varphi)$$



autovalores da parte angular

$$F(F+1)\hbar^2 \quad \text{e} \quad M_F\hbar$$

Estados rotacionais

* Dependência em $|\vec{R}| = R$

→ Estados vibracionais

* Há portanto 3 n.º quânticos:

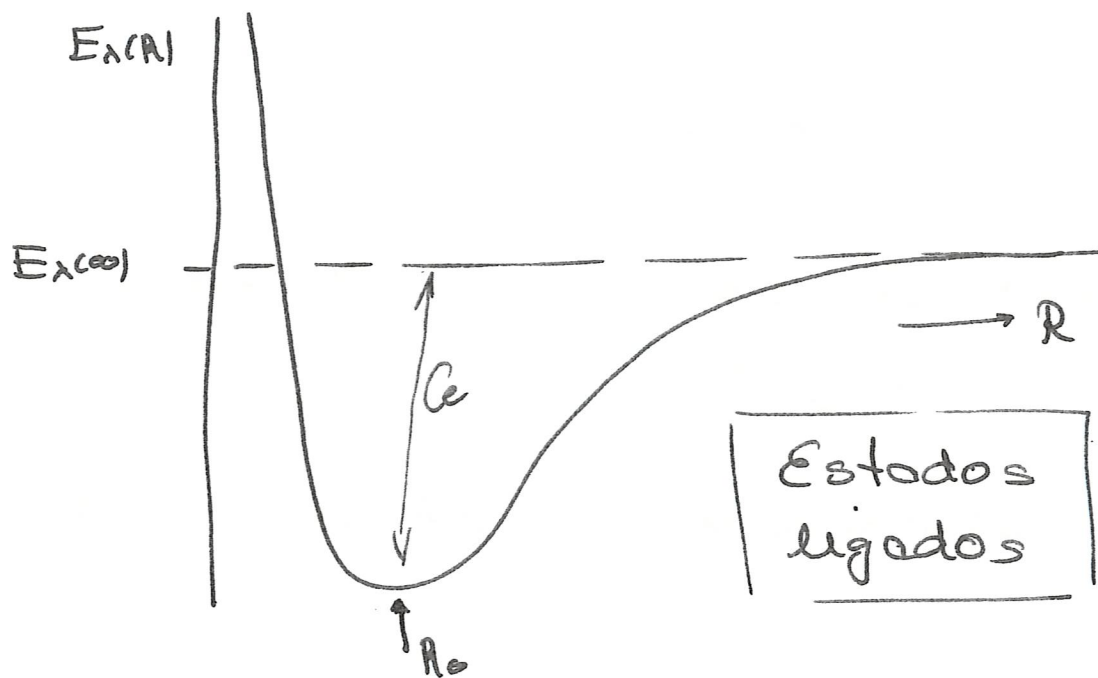


Não havendo dependência angular → $D_{v,F}^{\lambda}(R)$

$$\left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{F(F+1)\hbar^2}{2R^2\mu} \right) + E_{\lambda}(R) \right\} D_{v,F}^{\lambda}(R) = E_{\lambda,v,F} D_{v,F}^{\lambda}(R)$$

$$R \rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad E_{\lambda} = E_{\lambda}^A + E_{\lambda}^B$$

$R \rightarrow 0 \quad \rightarrow \quad E_{\lambda}$ diverge (repulsão entre núcleos)



Equilíbrio \rightarrow movimento nuclear ao redor R_0

Vibrações

$$E_\lambda(R) = E_\lambda(R_0) + (R-R_0) \left. \frac{dE_\lambda}{dR} \right|_{R_0} + \frac{1}{2} (R-R_0)^2 \left. \frac{d^2E_\lambda}{dR^2} \right|_{R_0} + \dots$$

Como $\left. \frac{dE_\lambda}{dR} \right|_{R_0} = 0$ (mínimo)

$$E_\lambda(R) \approx E_\lambda(R_0) + \frac{1}{2} K (R-R_0)^2$$

$$\therefore E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$c/ \omega_0 = \left(\frac{K}{\mu} \right)^{1/2}$$

\rightarrow Melhor aproximação \Rightarrow potencial Morse

$$E_\lambda(R) = E_\lambda(0) + G_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$$

$$E_v = \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$\beta \equiv$ constante de anarmonicidade

$$\beta = \frac{\hbar \omega_0}{4 C_e}$$

$C_e \equiv$ profundidade do potencial em $R = R_0$

Rotacões

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} F(F+1)$$

$$= B F(F+1)$$

\hookrightarrow constante rotacional

* Rotor não é rígido \rightarrow distorções centrífugas

$$V_{eff}^{(R)} = V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{F(F+1)}{R^2}$$

\hookrightarrow Morse

\hookrightarrow distorções centrífugas

Novo mínimo (até quarta ordem)

$$\underline{\underline{R_1 \approx R_0 + \frac{\hbar^2 F(F+1)}{2\mu \omega^2 R_0^3 C_e}}}$$

$$E_{\lambda, \nu, F} \approx -C_e + \hbar \omega_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \beta \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0} F(F+1) - a \left(\nu + \frac{1}{2}\right) F(F+1) - b F^2(F+1)^2$$

com

$$a = \frac{3\hbar^3 \omega_0}{4\mu \alpha R_0^3 C_e} \left(1 - \frac{1}{\alpha R_0} \right)$$

$$b = \frac{\hbar^2}{4\mu^2 \alpha^2 R_0^6 C_e}$$

$$C_e = E_1(\infty) - E_1(R_0)$$

Acoplamentos de rotações com vibrações

Estrutura Eletrônica das Moléculas Diatômicas

- há naturalmente uma direção preferencial — eixo que une núcleos (eixo-z)
- invariância por rotações ao redor do eixo z → L_z é cte de movimento (L_x e L_y e ∴ L² não são constantes de movimento)

Autofunções eletrônicas $\rightarrow \phi_x$
autofunções de He Lz.

$$\left\{ \begin{array}{l} H\phi_x = E_n \phi_x \\ L_z \phi_x = M_L \hbar \phi_x = \underline{\underline{\pm \Lambda \hbar \phi_x}} \end{array} \right.$$

$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$\Downarrow$$

$$\phi_x \propto e^{\pm i \Lambda \varphi}$$

$$\Downarrow$$

Notação espectroscópica

Λ	0	1	2	3	...
Notação	Σ	Π	Δ	Φ	...

(Isto para soma todos eletrons e avaliados na molecula)

Para um eletron individual (letras minusculas)

$\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

* Molecula tem invariância a $y_i \rightarrow +y_i$
 $x_i \rightarrow -x_i$

\rightarrow estados $+ \Lambda$ ou $- \Lambda$

\rightarrow degenerados (duplete Λ)
($\Lambda=0$ não são degenerados)

11

* Simetria por reflexão p/ estados $\Lambda=0$

Σ^+ (Não mudam sinal p/ $y \rightarrow -y$)

Σ^- (mudam sinal p/ $y \rightarrow -y$)



apresentam energias diferentes

Caso homonuclear (H_2, Cl_2, \dots)

(invariância p/ $z_i \rightarrow -z_i$)

→ CM é centro de inversão

⇒ cria dois grupos de estados

(1) Não mudam de sinal por inversão

$\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i \Rightarrow$ ~~estados~~

estados "gerade" g

(Σ_g, Π_g, \dots)

(2) Estados que mudam sinal por inversão

⇒ "ungerade" (u)

(Σ_u, Π_u, \dots)

Estado, $P/\Lambda=0$

$$\rightarrow \underline{\underline{\Sigma_u^+, \Sigma_g^+, \Sigma_u^-, \Sigma_g^-}}$$

(quatro estados, e/ energias diferentes)

Ainda notação entre o spin total dos eletrões Λ

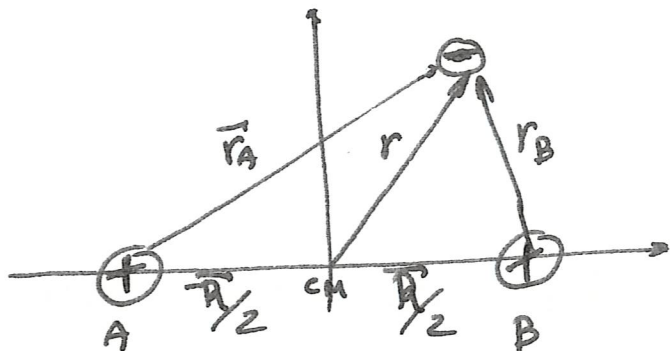
$$\downarrow \Sigma_u^+$$

Estado fundamental: coloque letra X na frente:

$$\boxed{X^3 \Sigma_g^-}$$

↳ denote que trata-se de estado fundamental.

Molécula H_2^+



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right] \phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda$$

$$\vec{r}_A = \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}$$

$$\vec{r}_B = \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}$$

→ No limite R grande → elétron pertence a apenas um dos núcleos

∴ R grande $\phi_\lambda \rightarrow$ hidrogenoide

→ Estado fundamental $\psi_{1s}(r_A)$
ou $\psi_{1s}(r_B)$

→ Deve obedecer requisitos de simetria quando se aproximarem:

$$R \text{ grande : } \begin{cases} \phi_g(R, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)] \\ \phi_u(R, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)] \end{cases}$$

$$\phi_g \rightarrow \sigma_g$$

$$\phi_u \rightarrow \sigma_u$$

→ Apesar de válida apenas para grandes distâncias internucleares, é tomada como primeira aproximação

$$E_{g,u} = \frac{\langle \phi_{g(u)} | H | \phi_{g(u)} \rangle}{\langle \phi_{g(u)} | \phi_{g(u)} \rangle}$$

→ Usar $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{zr}{a_0}\right)$

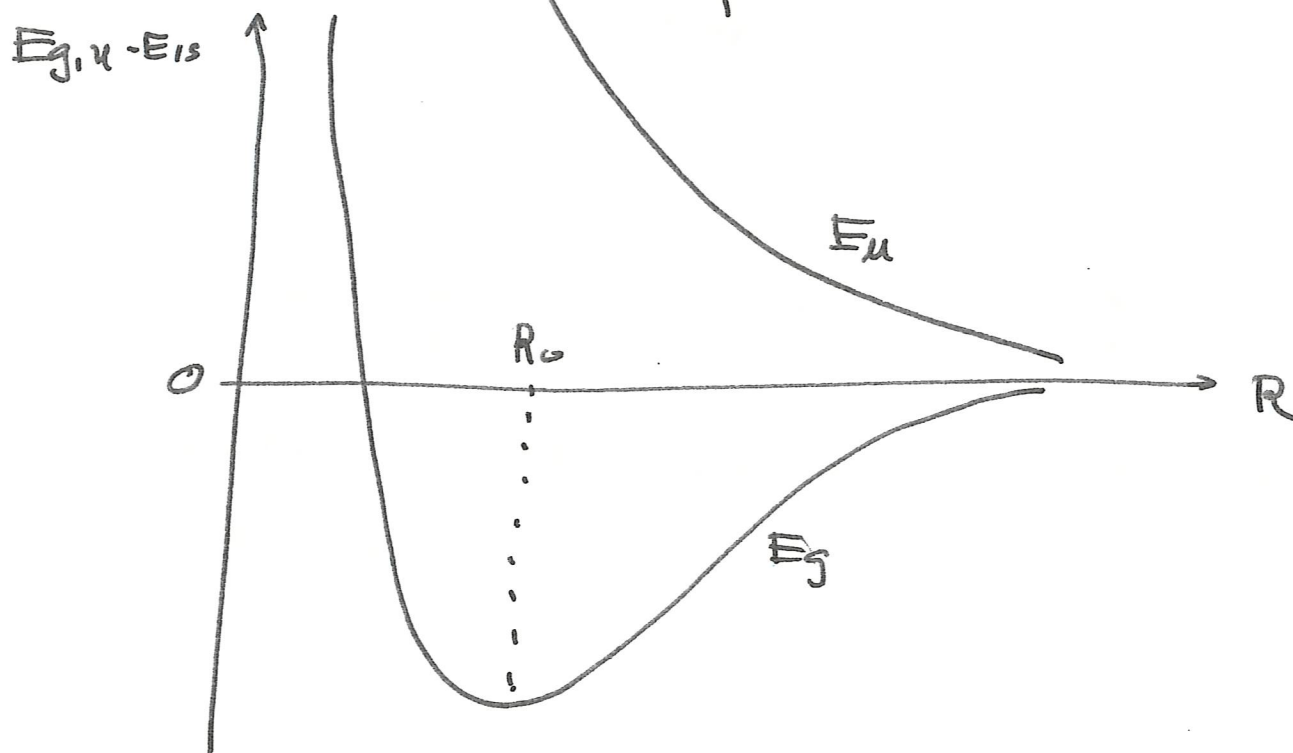
$$E_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} \pm (1-\frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{\downarrow \pm (\downarrow + R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}}$$

(expressa em unidades atômicas)

$$+ \rightarrow g$$

$$- \rightarrow u$$

$E_{g,u} - E_{1s} =$ expressao do potencial

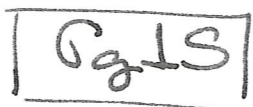


"gerade"

$$E_g(R_0) - E_{1s} = -1.77 \text{ eV}$$

$$R_0 \sim 1.32 \text{ \AA}$$

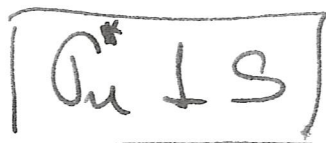
* potencial atrativo $\rightarrow \phi_g$ forma um orbital ligante



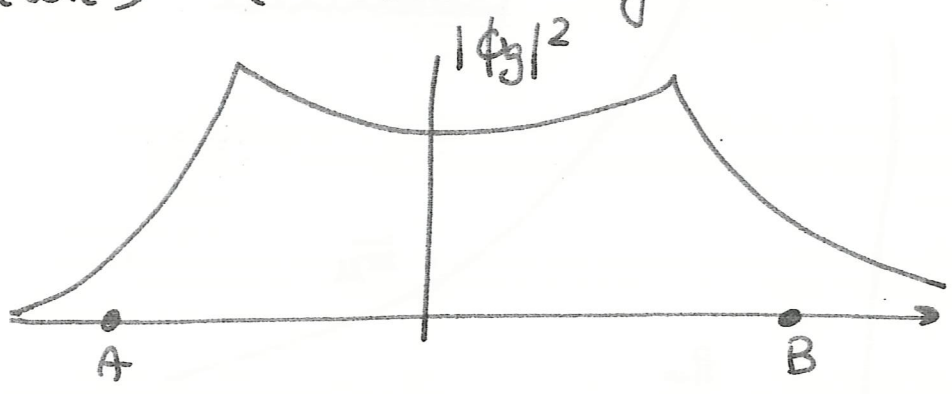
"ungerade"

$\phi_u(R) \rightarrow$ estado dissociado

ϕ_u forma um orbital anti-ligante

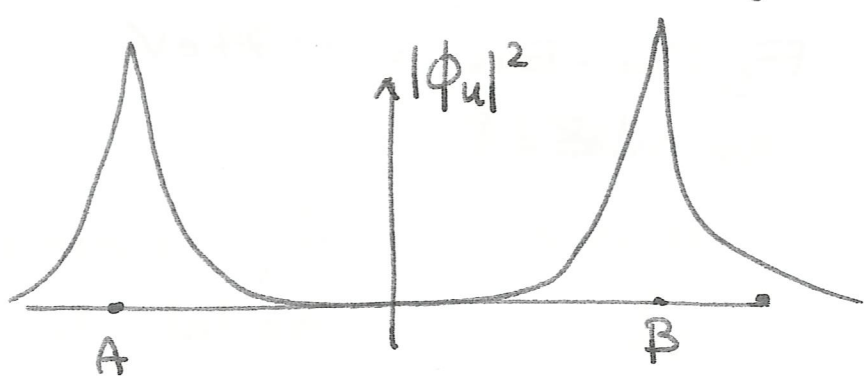


Densidades carga para orbitais ligantes e anti-ligantes



* Cargas concentradas entre nucleos \rightarrow ligacao dos nucleos

\Rightarrow orbital ligante



* Cargas concentradas nos nucleos

* ausencia cargas entre nucleos \rightarrow dissociao devido

a repulsoo nucleo-nucleo

\rightarrow dissociao