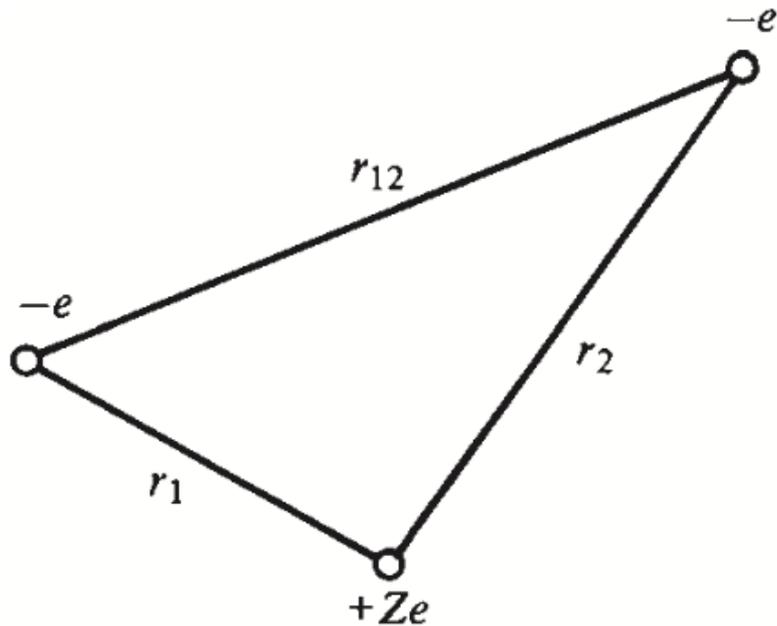


5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Átomo de hélio



- Núcleo
 - Carga $+2e$
 - Massa m_N
- 2 elétrons
 - Carga $-e$
 - Massa m_e

Átomo de hélio

Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Considerando que $m_N \gg m_e$, podemos considerar núcleo fixo ($K_N = 0$) para o movimento interno (elétrons) do átomo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Átomo de hélio

Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad r_1^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \quad r_2^2 = x_2^2 + y_2^2 + z_2^2$$

$$r_{12}^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$$

6 variáveis:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad \text{ou} \quad \psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Átomo de hélio

Por causa da repulsão intereletrônica, a equação de Schrödinger para o átomo de hélio não pode ser resolvida exatamente.

Não é possível separar o Hamiltoniano

$$\hat{H} \neq \hat{H}_1(x_1, y_1, z_1) + \hat{H}_2(x_2, y_2, z_2)$$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_1(x_1, y_1, z_1) + \hat{H}_2(x_2, y_2, z_2) + \hat{H}_{12}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \\ &= \hat{H}_1(x_1, y_1, z_1) + \hat{H}_2(x_2, y_2, z_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\end{aligned}$$

Átomo de hélio

1ª aproximação: ignorar a repulsão intereletrônica.

$$\hat{H}_{\text{aprox}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \\ \hat{H}_2 &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \end{aligned} \right\} \text{Hamiltonianos hidrogenoides}$$

$$E \approx E_1 + E_2 \quad \psi \approx \psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1)\psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Átomo de hélio

$$\hat{H}_{\text{aprox}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\hat{H}_1 = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad \hat{H}_2 = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

$$\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1$$

$$\hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2$$

$$E \approx E_1 + E_2$$

$$\psi \approx \psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1)\psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

$$E_1 = -\left(\frac{Z^2}{n_1^2}\right)\left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\right) = -\left(\frac{Z^2}{n_1^2}\right)(13,6 \text{ eV})$$

$$E_2 = -\left(\frac{Z^2}{n_2^2}\right)\left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\right) = -\left(\frac{Z^2}{n_2^2}\right)(13,6 \text{ eV})$$

Átomo de hélio

$$\hat{H}_{\text{aprox}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1 \quad \hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2$$

$$E \approx E_1 + E_2 \quad \psi \approx \psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1)\psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Se $Z = 2$ e $n_1 = n_2 = 1$ (menor energia possível):

$$E_1 = -\left(\frac{Z^2}{n_1^2}\right)(13,6\text{eV}) = -\left(\frac{2^2}{1^2}\right)(13,6\text{eV}) = -54,4\text{ eV}$$

$$E \approx E_1 + E_2 = -54,4\text{ eV} - 54,4\text{ eV} = -108,8\text{ eV}$$

Valor experimental: $E_{\text{He}} = -79,0\text{ eV}$

$$\psi \approx (Z/a_0)^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-Zr_1/a_0} \cdot (Z/a_0)^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-Zr_2/a_0}$$

Átomo de hélio

$$E \approx -108,8 \text{ eV}$$

Valor experimental: $E_{\text{He}} = -79,0 \text{ eV}$

$$\psi \approx (Z/a_0)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-Zr_1/a_0} \cdot (Z/a_0)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-Zr_2/a_0}$$

$$\psi \approx 1s(r_1, \theta_1, \phi_1) 1s(r_2, \theta_2, \phi_2) = 1s(1)1s(2)$$

A contribuição da repulsão intereletrônica não é pequena: 38% ou 29,8 eV.

Partículas indistinguíveis

As partículas se diferenciam por suas propriedades:

- massa
- carga
- ...

Partículas indistinguíveis

Dois elétrons são indistinguíveis!

- Se duas partículas são idênticas, os nomes/símbolos que utilizamos para identificá-las são arbitrários e não devem influenciar as propriedades.

$$\left. \begin{aligned} \psi(1, 2) &= f_a(1)f_b(2) \\ \psi(2, 1) &= f_a(2)f_b(1) \end{aligned} \right\}$$

Devem levar as mesmas propriedades!

Partículas indistinguíveis

A densidade de probabilidade não pode depender da identificação arbitrária (índices 1 e 2) dos elétrons:

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2$$

Duas possibilidades:

$$\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$$

Função simétrica em relação a permutação de duas partículas idênticas.

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$$

Função antissimétrica em relação a permutação de duas partículas idênticas.

Partículas indistinguíveis

Para partículas com **spin semi-inteiro** ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$), a função de onda é **antissimétrica** em relação a troca (permutação) de todas as coordenadas (espaciais e spin) de duas partículas idênticas.

- Essas partículas são chamadas de **férmions**
- Exemplos: elétron, próton, nêutron, pósitron, neutrino

Partículas indistinguíveis

Para partículas com **spin inteiro** ($s = 0, 1, 2, \dots$), a função de onda é **simétrica** em relação a troca (permutação) de todas as coordenadas (espaciais e spin) de duas partículas idênticas.

- Essas partículas são chamadas de **bósons**
 - Exemplos: fóton ($s = 1$), bóson de Higgs ($s = 0$)

Teorema da estatística do spin

- $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \rightarrow \psi$ antissimétrica: férmion
- $s = 0, 1, 2, \dots \rightarrow \psi$ simétrica: bóson
- Regra fundamental da natureza, sem exceções.
 - Provada por Pauli (1940) usando Teoria Quântica de Campos.
 - Em mecânica quântica não-relativística é um postulado adicional.

Teorema da estatística do spin

Para elétrons, a permutação de todas as coordenadas de duas partículas deve trocar o sinal da função de onda.

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$$

$$f_a(1)f_b(2) = -f_a(2)f_b(1)$$

As funções de onda eletrônicas devem satisfazer esta condição.

Determinante de Slater

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

- linhas: elétrons
- colunas: spin-orbitais

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned}$$

Determinante de Slater

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

Trocando as coordenadas dos elétrons 1 e 2:

$$\begin{aligned} \psi(2, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(2)1s(1)(\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) = -\psi(1, 2) \end{aligned}$$

Determinante de Slater

Se trocamos as linhas de um determinante, ele muda de sinal:

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \equiv ad - bc = - \begin{vmatrix} c & d \\ a & b \end{vmatrix}$$

Os determinantes são formas bastante convenientes de incluir antissimetria.

Determinante de Slater

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & \cdots \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ 1s(N)\alpha(N) & 1s(N)\beta(2) & \cdots \end{vmatrix}$$

- N elétrons.
- $1/\sqrt{N}$: constante de normalização.
- Dimensão $N \times N$.

Teorema da estatística do spin

O que acontece se associarmos dois elétrons a um mesmo spin-orbital (mesmo estado, mesmos números quânticos)?

$$\begin{aligned}\psi(1, 2) &= \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2) - 1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2)) \\ &= 0\end{aligned}$$

Teorema da estatística do spin

O que acontece se associarmos dois elétrons a um mesmo spin-orbital (mesmo estado, mesmos números quânticos)?

De maneira mais geral, se duas linhas de um determinante são iguais (dois elétrons associados aos mesmos spin-orbitais [mesmos números quânticos]), o determinante é zero.

Princípio de exclusão de Pauli

Dois elétrons não podem ter os mesmos valores para todos os quatro números quânticos: n , l , m_l e m_s .

Energia do estado fundamental do He

$$1s^2 \rightarrow 1s\alpha \ 1s\beta$$

$$\begin{aligned}\psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)\}\end{aligned}$$

$$\psi(1, 2) = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

Energia do estado fundamental do He

$$\psi(1, 2) = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

Coordenadas

Elétron 1 $r_1, \theta_1, \phi_1, \omega_1$

Elétron 2 $r_2, \theta_2, \phi_2, \omega_2$

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \\ &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr_1/a_0} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr_2/a_0} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \} \end{aligned}$$

Energia do estado fundamental do He

Calcular energia usando o método variacional.

$$E_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

$$\varphi = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr_1/a_0} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr_2/a_0} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \{ \alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) - \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) \}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Unidades atômicas

Propriedade	Unidade atômica	Equivalente SI
massa	massa do elétron, m_e	$9,109\,383\,701\,5 \times 10^{-31}$ kg
carga	carga do próton, e	$1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C
momento angular	constante de Planck dividida por 2π , \hbar	$1,054\,571\,817 \times 10^{-34}$ J s
distância	raio de Bohr, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$5,291\,772\,109\,03 \times 10^{-11}$ m
energia	$\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = E_h$	$4,359\,744\,722\,207\,1 \times 10^{-18}$ J
permissividade	$4\pi\epsilon_0$	$1.112\,650\,055\,4 \times 10^{-10}$ C ² J ⁻¹ m ⁻¹

$$E_h = a_0 = 4\pi\epsilon_0 = e = m_e = \hbar = 1$$

Unidades atômicas

$$E_h = a_0 = 4\pi\epsilon_0 = e = m_e = \hbar = 1$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$



$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

Energia do estado fundamental do He

Calcular energia usando o método variacional.

$$E_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

$$\varphi = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr_1} \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr_2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

Energia do estado fundamental do He

Denominador

$$\int \varphi^* \varphi d\tau =$$

$$\iint \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)[\alpha^*(1)\beta^*(2) - \beta^*(1)\alpha^*(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2$$

$$d\tau = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 = r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d\omega_1 d\omega_2$$

$$\int \varphi^* \varphi d\tau =$$

$$= \frac{1}{2} \int |1s(1)|^2 d\mathbf{r}_1 \int |1s(2)|^2 d\mathbf{r}_2 \int [\alpha^*(1)\beta^*(2) - \beta^*(1)\alpha^*(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] d\omega_1 d\omega_2$$

Energia do estado fundamental do He

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \frac{1}{2} \int [\alpha^*(1)\beta^*(2) - \beta^*(1)\alpha^*(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] d\omega_1 d\omega_2$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \int |\alpha(\omega_1)|^2 d\omega_1 \int |\beta(\omega_2)|^2 d\omega_2 - \int \alpha^*(\omega_1)\beta(\omega_1) d\omega_1 \int \beta^*(\omega_2)\alpha(\omega_2) d\omega_2 \right. \\ \left. - \int \beta^*(\omega_1)\alpha(\omega_1) d\omega_1 \int \alpha^*(\omega_2)\beta(\omega_2) d\omega_2 + \int |\beta(\omega_1)|^2 d\omega_1 \int |\alpha(\omega_2)|^2 d\omega_2 \right\}$$

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

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = 1$$

Função de onda normalizada.

Energia do estado fundamental do He

A integral $\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau$ é complicada.

$$E_\varphi = Z^2 - \frac{27}{8} Z \quad (\text{Em unidades atômicas})$$

Para $Z = 2$:

$$1E_h = 27,211386 \text{ eV}$$

$$\begin{aligned} E_\phi &= -2,75 E_h \\ &= -74,8 \text{ eV} \end{aligned}$$

5% de erro (4,2 eV) em relação à medida experimental.

Energia do estado fundamental do He

Como melhorar o resultado? Parâmetros variacionais.

$$E_{\varphi}(Z) = Z^2 - \frac{27}{8}Z$$

$$\frac{dE_{\varphi}}{dZ} = 2Z - \frac{27}{8}$$

$$2Z_{\min} - \frac{27}{8} = 0 \quad Z_{\min} = \frac{27}{16}$$

$$E_{\varphi}(Z_{\min}) = \frac{27^2}{16} - \frac{27}{8} \frac{27}{16} = -2,8477$$
$$= -77,5 \text{ eV}$$

$Z_{\min} = 1,688$ é interpretado como uma carga nuclear efetiva (blindagem).

1,9% de erro (1,5 eV) em relação à medida experimental.

Energia do estado fundamental do He

Method	Energy/ E_h	Ionization energy/ E_h	Ionization energy/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>Variational calculations</i>			
$(1s)^2$ with $\zeta = 1.6875$	-2.8477	0.8477	2226
$(ns)^2$ with $\zeta = 1.61162$ and $n = 0.995$	-2.8542	0.8542	2242
Hartree-Fock ^c	-2.8617	0.8617	2262
Hylleras ^d , 10 parameters	-2.903 63	0.903 63	2372
Pekeris ^e , 1078 parameters	-2.903 724 375	0.903 724 375	2373
<i>Experimental value</i>	-2.9033	0.9033	2373

^a These are nonrelativistic, fixed nucleus-approximation energies. Corrections for nuclear motion and relativistic corrections are estimated to be $10^{-4} E_h$.

^b C.W. Scheer and R.E. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 426 (1963)

^c E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)

^d E.A. Hylleras, *Z. Physik* **54**, 347 (1929)

^e C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **115**, 1216 (1959)

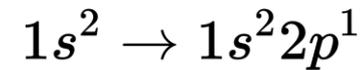
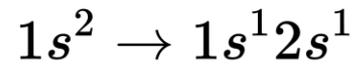
Aznabaev, Bekbaev, Korobov, *Phys. Rev. A* **98**, 012510 (2018).

-2,903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 43

22000 parâmetros

Estados excitados do He

Estados excitados:



No átomo de hidrogênio, 2s e 2p são degenerados.

Qual é a energia desses orbitais hidrogenoides quando há repulsão intereletrônica?

Estados excitados do He

$$E_k \approx \int \psi_{k, \text{aprox}}^* \hat{H} \psi_{k, \text{aprox}} d\tau$$

Construir funções de onda aproximadas:

- Antissimétricas com relação a permutação de dois elétrons.
- Consistentes com o princípio de exclusão de Pauli.

O problema das configurações eletrônicas

$1s^1 2s^1$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\alpha(2) + \beta(1)\beta(2)]$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\alpha(2) - \beta(1)\beta(2)]$$

Configuração eletrônicas são ambíguas e não especificam completamente a função de onda.

Símbolos de termos Para estados atômicos

Os estados eletrônicos de átomos são representados pelo símbolo de termo ou termo espectroscópico, que indica os valores dos momentos angulares eletrônicos.

Símbolos de termos

Para estados atômicos

- Átomos são esfericamente simétricos.
 - Operador de momento angular orbital total (\hat{L}^2) comuta com o Hamiltoniano.
- Hamiltoniano envolve spin
 - Operador de momento angular de spin total (\hat{S}^2) comuta com o Hamiltoniano.
- Acoplamento Russell–Saunders entre \mathbf{L} e \mathbf{S} determina o momento angular total, \mathbf{J} .
- Autovalores de \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z , \hat{J}^2 e \hat{J}_z definem bons números quânticos.

Símbolos de termos Para estados atômicos

$$2S+1 L_J$$

Símbolos de termos

Para estados atômicos

- L : número quântico de momento angular orbital total (todos os elétrons)

$L =$	0	1	2	3	4	5	6	7	...	
	S	P	D	F	G	H	I	J	...	Letra maiúscula em estilo romano (vertical)

- S : número quântico de momento angular de spin total (todos os elétrons)

$$S = 0 \quad \frac{1}{2} \quad 1 \quad \frac{3}{2} \quad \dots$$

$$2S + 1 = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad \dots$$

Singlete, dubleto, tripleto, quarteto, ...

Símbolos de termos Para estados atômicos

Os vetores dos momentos angulares totais são obtidos pela soma dos momentos angulares de todos os elétrons do átomo:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$$

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$$

- Somas vetoriais devem levar em consideração a orientação dos vetores.

Símbolos de termos Para estados atômicos

A orientação dos vetores \mathbf{L} e \mathbf{S} é determinada pelas suas componente z , dadas por somas escalares sobre todos os elétrons do átomo:

$$L_z = \sum_i l_{zi} = \sum_i m_{li} = M_L$$

$$S_z = \sum_i s_{zi} = \sum_i m_{si} = M_S$$

Símbolos de termos

Para estados atômicos

- A componente z de \mathbf{l} pode assumir $2l + 1$ valores distintos ($m_l = l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l$).
- A componente z de \mathbf{L} pode assumir $2L + 1$ valores distintos ($M_L = L, L - 1, \dots, 0, \dots, -L$).

Símbolos de termos Para estados atômicos

Para dado valor de L :

$$2L + 1 \text{ valores de } M_L; M_L = L, L - 1, \dots, 0, \dots, -L$$

Para dado valor de S :

$$2S + 1 \text{ valores de } M_S; M_S = S, S - 1, \dots, 0, \dots, -S$$

Para dado valor de J :

$$2J + 1 \text{ valores de } M_J; M_J = J, J - 1, \dots, 0, \dots, -J$$

Símbolos de termos

Estado fundamental do He

$1s^2$

m_{l1}	m_{s1}	m_{l2}	m_{s2}	M_L	M_S
0	+1/2	0	-1/2	0	0

- Se $M_L = 0 \rightarrow L = 0$.
- Se $M_S = 0 \rightarrow S = 0 \rightarrow 2S + 1 = 1$
- $M_J = M_L + M_S = 0 \rightarrow J = 0$

$1S_0$

Como o número quântico principal, n , não aparece no termo espectroscópico:

$$ns^2 \rightarrow {}^1S_0$$

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$$ns^1n's^1 \quad (n \neq n')$$

$1s^12s^1$, por exemplo

Construir tabela com possíveis valores de M_L e M_S : Tabela de microestados.

$$\begin{array}{lll} m_{l1} = 0, & m_{l2} = 0 & \rightarrow M_L = 0 \\ m_{s1} = \pm 1/2, & m_{s2} = \pm 1/2 & \rightarrow M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \end{array}$$

Notação para a tabela: $m_l^{+/-}$

$$+ \rightarrow m_s = +1/2$$

$$- \rightarrow m_s = -1/2$$

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$$ns^1n's^1 \quad (n \neq n')$$

$$m_{l1} = 0,$$

$$m_{l2} = 0$$

$$\rightarrow M_L = 0$$

$$m_{s1} = \pm 1/2,$$

$$m_{s2} = \pm 1/2$$

$$\rightarrow M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

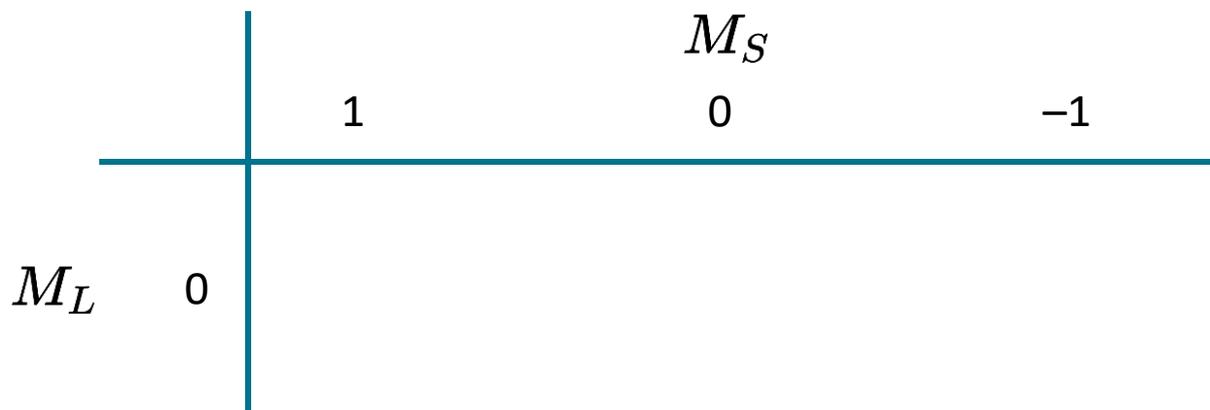


Tabela de microestados

Estados excitados do He

$$ns^1n's^1 \quad (n \neq n')$$

		M_S		
		1	0	-1
M_L	0	$0^+, 0^+$	$0^+, 0^-; 0^-, 0^+$	$0^-, 0^-$

- Microestados: conjuntos de valores de m_{li} e m_{si} consistentes com dada valor de M_L e M_S .
- Os 4 microestados resultam das duas orientações possíveis do spin em ns e em $n's$.
- $0^+, 0^-$ e $0^-, 0^+$ são incluídos porque os orbitais são não equivalentes: $n \neq n'$ (e.g., 1s e 2s).

Tabela de microestados

Estados excitados do He

$$ns^1n's^1 \quad (n \neq n')$$

		M_S		
		1	0	-1
M_L	0	$0^+, 0^+$	$0^+, 0^-; 0^-, 0^+$	$0^-, 0^-$

- $M_L = 0 \rightarrow L = 0 \rightarrow$ Termo S
- Valor máximo de $M_S = 1 \rightarrow S = 1 \rightarrow M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$
- Três componentes \rightarrow Termo 3S
- $M_L = 0, M_S = 1, 0, -1 \rightarrow M_J = 1, 0, -1 \rightarrow J = 1 \rightarrow$ Termo 3S_1

Tabela de microestados

Estados excitados do He

$$ns^1n's^1 \quad (n \neq n')$$

		M_S		
		1	0	-1
M_L	0	$0^+, 0^+$	$0^+, 0^-$; $0^-, 0^+$	$0^-, 0^-$

- Um termo 3S_1 . Considerar termos dos microestados restantes.
- $M_S = 0, M_L = 0, M_J = 0 \rightarrow S = 0, L = 0, J = 0 \rightarrow$ Termo 1S_0

Tabela de microestados

Estados excitados do He

$$ns^1n's^1 \quad (n \neq n')$$

Dois termos espectroscópicos: 3S_1 e 1S_0 .

		S	M_S
1s2s	$\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$	1S_0 ————— $2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$	0 0
	$\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$	3S_1 ————— $2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$	1 1 1 0 1 -1