

4300315 – Primeira Lista de Exercícios: Átomos

Q1) (a) Os orbitais atômicos dos átomos hidrogenoides são caracterizados por três números quânticos, usualmente denotados por n, l, m . Qual o significado físico desses números quânticos (a quais operadores se relacionam)? (b) Defina camadas e subcamadas atômicas, a partir da solução do átomo hidrogenoide.

Q2) (a) Que característica fundamental distingue as funções de onda de férmions e bósons indistinguíveis? (b) Qual a consequência desse fato para o estado fundamental de sistemas fermiônicos e bosônicos? (c) Por que o estado de spin tripleto não é fisicamente aceitável para a configuração eletrônica $1s^2$ do átomo de hélio, embora seja aceitável para a configuração $1s^1 2s^1$ do mesmo átomo?

Q3) (a) Defina a aproximação orbital (partículas independentes). (b) Defina blindagem e penetração em átomos multieletrônicos. (c) Explique como se constroem determinantes de Slater e sua relação com o Princípio de Pauli.

Q4) (a) Defina buraco de Fermi e correlação de spin. (b) Explique porque o estado $1s^1 n l^1$ tripleto do átomo de He é mais estável do que o singleto.

P1) Para uma partícula confinada na região $-L/2 < x < +L/2$, o estado fundamental tem a forma:

$$\psi(x) = (2/L)^{1/2} \cos(\pi x/L), \quad |x| \leq L/2$$
$$\psi(x) = 0, \quad |x| > L/2$$

Empregue o método variacional para obter uma aproximação para o estado fundamental (energia e função de onda) do oscilador harmônico simples, $H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} x^2$, utilizando a função tentativa dada acima. Considere que L é um parâmetro variacional. (Não deixe de perceber que estará determinando o tamanho da caixa cuja solução melhor aproxima a energia do estado fundamental do oscilador harmônico).

P2) (a) Repita o problema anterior para uma função tentativa Lorentziana,

$$\psi(x) = N \frac{a}{x^2 + a^2}$$

onde N é a constante de normalização, enquanto a é o parâmetro variacional (que controla a largura da Lorentziana). (b) Lance em um gráfico as três soluções para o estado fundamental do oscilador harmônico simples: as aproximações obtidas no **P1** e no **P2**, e a solução exata,

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right). \quad \text{Sugestão: No gráfico, utilize coordenadas ponderadas pela massa, } x' = \sqrt{m} x \text{ e } p' = i\hbar \frac{d}{dx'} = \left(\frac{1}{\sqrt{m}}\right) p.$$

P3) Considere o oscilador harmônico forçado,

$$H = H_0 - fx,$$

onde H_0 é a hamiltoniana do oscilador harmônico simples, e $f > 0$ é uma constante. (a) Mostre que é possível obter o espectro desse oscilador forçado exatamente (Dica: Complete o quadrado na expressão do potencial do oscilador forçado). (b) Obtenha uma aproximação variacional para o estado fundamental de H , utilizando a função tentativa

$$|\psi\rangle = N(|0\rangle + c|1\rangle)$$

onde $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são os estados $n = 0$ e $n = 1$ do oscilador harmônico simples (H_0), respectivamente, N é a constante de normalização e c um parâmetro variacional. Sendo $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ a constante

característica do oscilador não perturbado, admita ($x_0 f \ll 1$). (c) Obtenha uma aproximação para a energia do estado fundamental de H utilizando teoria de perturbação de primeira ordem.

P4) (a) O espectro de um cátion hidrogenoide é tal que as energias de excitação de seus estados nl , para $n = 2, 3, 4$, são dadas por: 2057972 cm^{-1} , 2439156 cm^{-1} e 2572563 cm^{-1} . Identifique o elemento em questão e sua energia de ionização. (Dica: em espectroscopia, é comum denominar energias de excitação pelo número de onda do fóton que induz a transição, em unidades de cm^{-1} . O fator de conversão para elétron-volts é: $1 \text{ eV} = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$.) (b) Os estados S do átomo de hélio têm energias de excitação: $1s^1 2s^1$ (1S): 166272 cm^{-1} ; $1s^1 2s^1$ (3S): 159850 cm^{-1} ; $1s^1 3s^1$ (1S): 184859 cm^{-1} ; $1s^1 3s^1$ (3S): 183231 cm^{-1} . Qual o valor da integral de troca K para as configurações $1s^1 2s^1$ e $1s^1 3s^1$ (em eV)?

P5) Considere a função tentativa $\psi_{1s}(\vec{r}) = \left(\frac{\xi^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\xi r}{a_0}\right)$, onde ξ é a carga nuclear efetiva e a_0 o raio de Bohr, como aproximação para o orbital $1s$ de um átomo com 2 elétrons e número atômico Z . Sendo a energia do átomo $E_{1s^2} = 2h_{1s} + J_{1s}$, calcule as integrais $h_{1s} = \langle \psi_{1s} | h | \psi_{1s} \rangle$ e $J_{1s} = \langle \psi_{1s} | V_{12} | \psi_{1s} \rangle$, onde h é a hamiltoniana hidrogenoide (carga Z), e V_{12} é a repulsão eletrônica.

P6) (a) Mostre que a energia do estado excitado do átomo de He $1s^1 n l^1$ é a mesma para as três componentes do estado tripleto, $S = 1$, $M = -1, 0, 1$. Não é necessário resolver integrais, basta expressar o funcional em termos dos orbitais atômicos, calculando os produtos escalares de spin analiticamente. (b) Construa o determinante de Slater para o estado fundamental do átomo de lítio e obtenha a energia do estado fundamental, também em termos das integrais no espaço orbital.

P7) (a) Obtenha os termos de multipletto da configuração $2p^1 3p^1$. (b) Faça o mesmo para a configuração $2p^5$. Neste caso, qual o estado de menor energia, segundo as regras de Hund?

P8) Acoplamento spin-órbita: O elétron é uma partícula carregada que se move no campo elétrico do núcleo estacionário (\vec{E}), estando portanto sujeito ao campo magnético $\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2}$ (admitindo regime fracamente relativístico, $v/c \approx 0$, e referencial eletrônico inercial). O acoplamento spin-órbita (SO) consiste na interação entre esse campo magnético, associado ao movimento orbital do elétron, e seu momento magnético de spin, $V_{SO} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}$. Sendo o campo elétrico do núcleo é radial, podemos escreve-lo na forma $\vec{E} = -\hat{r} \frac{d\phi}{dr}$, onde $\phi = \frac{Ze^2}{r}$ é o potencial elétrico. Dessa forma, a interação spin-órbita pode ser expressa em termos do momento angular orbital,

$$V_{SO} = \vec{S} \cdot \xi(r) \vec{r} \times \vec{p} = \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L}$$

com $\xi(r) = -\frac{Ze^2}{2m^2 r^3 c^2}$, onde m é a massa do elétron.

Ao levarmos o acoplamento SO em consideração, a hamiltoniana do átomo hidrogenoide se torna $H = H_0 + V_{SO}$, onde H_0 é a Hamiltoniana usual (interação eletrostática). Nesse caso, o momento angular do elétron é dado pela soma $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, onde $J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, de modo que $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (J^2 - L^2 - S^2)/2$. Assim, será vantajoso trabalhar na base dos auto-estados simultâneos de H_0 , L^2 , S^2 , J^2 , e J_z :

$$H_0 |n, l, s, j, m_j\rangle = -(Z^2 E_I / n^2) |n, l, s, j, m_j\rangle$$

$$L^2 |n, l, s, j, m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1) |n, l, s, j, m_j\rangle$$

$$S^2 |n, l, s, j, m_j\rangle = \hbar^2 s(s+1) |n, l, s, j, m_j\rangle$$

$$J^2 |n, l, s, j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |n, l, s, j, m_j\rangle$$

$$J_z |n, l, s, j, m_j\rangle = \hbar m_j |n, l, s, j, m_j\rangle$$

(a) Utilizando o resultado

$$\langle n, l, s, j, m_j | r^{-3} | n, l, s, j, m_j \rangle = Z^{-3} / [n^3 a_0^3 l(l + 1/2)(l + 1)],$$

e teoria de perturbação de primeira ordem, obtenha a correção em energia proveniente do acoplamento spin-órbita, $E_{so} = \langle n, l, s, j, m_j | V_{so} | n, l, s, j, m_j \rangle$. Compare com a energia do n -

ésimo nível do átomo hidrogenoide. (b) Lembrando que $j = |l - s|, \dots, (l + s)$, o único valor permitido para o momento angular do elétron no estado ns (isto é, $1s, 2s, 3s$, etc.) será $j = 1/2$. Obtenha a correção E_{so} para o estado ns . (c) Faça o mesmo para o estado np (lembre-se que, nesse caso, $j = 1/2, 3/2$). (d) Calcule a separação spin-órbita entre os níveis $j = 1/2$ e $j = 3/2$ do nível atômico np .

Respostas:

$$\mathbf{P1)} \bar{L}^2 = 2 \sqrt{\frac{3}{(\pi^2 - 6)}} \frac{\hbar \pi^2}{m\omega} \Rightarrow E(\bar{L}) = 0.568 \hbar \omega$$

$$\mathbf{P2)} \bar{a} = \frac{1}{2^{1/4}} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \Rightarrow E(\bar{a}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hbar \omega \text{ (ver notas de aula)}$$

$$\mathbf{P3)} \text{ (a) } E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{f^2}{m\omega^2} \quad \text{(b) } \bar{c} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \frac{f}{\hbar\omega} \Rightarrow E(\bar{c}) = \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{f^2}{m\omega^2} + \frac{1}{8\hbar\omega} \left(\frac{f^4}{m^2\omega^4} \right)$$

$$\mathbf{P4)} \text{ (a) } B^{4+}, IP = 12.5 \text{ Hartree} \quad \text{(b) } 1s^1 2s^1: K = 0.39811 \text{ eV}; \quad 1s^1 3s^1: K = 0.10092 \text{ eV}$$

P5) Ver notas de aula.

P6) (b) $E = 2\langle 1s|h|1s\rangle + \langle 2s|h|2s\rangle + 2J - K$, onde se indicam elementos de matriz no espaço orbital, com:

$$J = \langle 1s(1)1s(2)|V|1s(1)1s(2)\rangle + \langle 1s(1)2s(2)|V|1s(1)2s(2)\rangle$$

$$K = \langle 1s(1)1s(2)|V|1s(2)1s(1)\rangle + \langle 1s(1)2s(2)|V|1s(2)2s(1)\rangle$$

Nas expressões acima, $V = \frac{e^2}{r_{12}}$.

P7) (a) ${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1, {}^1D_2, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1P_1, {}^3S_1, {}^1S_0$. (b) ${}^2P_{3/2}$ e ${}^2P_{1/2}$. O estado fundamental é ${}^2P_{3/2}$.

P8) Esse problema é discutido em vários livros-textos (e sítios na internet). Pesquise...