



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Átomo de Hélio*: Estados de Spin de Dois Elétrons†

*Referência Principal:

D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*

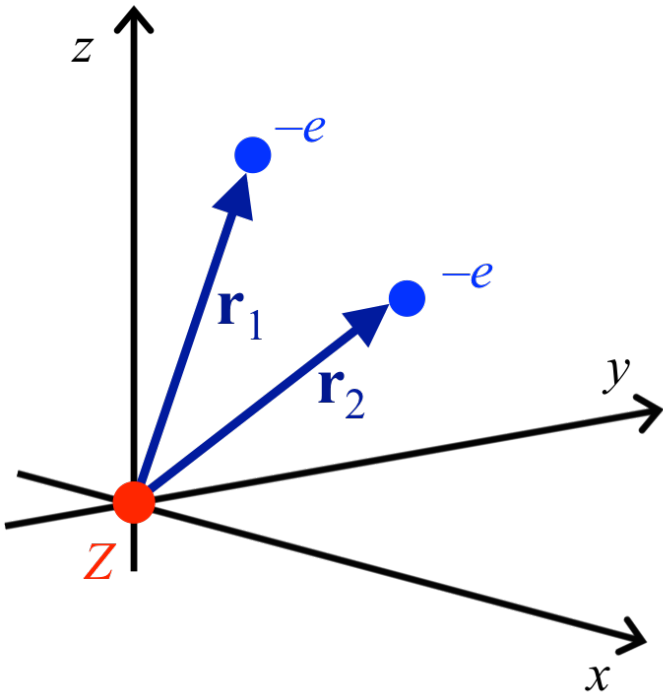
†Referência Principal:

Texto de Mecânica Quântica de sua preferência. (Sugestão: Cohen-Tannoudji, cap. IV)

Átomo de Hélio

1) **Hamiltoniana:** Embora $Z=2$, vamos utilizar a notação mais geral:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{Ze^2}{r_1}}_{h_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{h_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \equiv h_1 + h_2 + V_{12}$$
$$e^2 = \frac{q_{\text{ele}}^2}{4\pi\epsilon_0}$$



A Hamiltoniana do átomo de hélio pode ser decomposta em Hamiltonianas hidrogenoides ($h_1 + h_2$) e na *repulsão eletrônica*, V_{12} .

Átomo de Hélio

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{Ze^2}{r_1}}_{h_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{h_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \equiv h_1 + h_2 + V_{12}$$

2) Aproximação Orbital: A solução de $H_0=(h_1 + h_2)$ é separável (exatamente):

$$|\Psi(1, 2)\rangle = |\psi_{n_1 l_1 m_1}(1)\rangle \otimes |\psi_{n_2 l_2 m_2}(2)\rangle \equiv |\psi_{n_1 l_1 m_1}(1)\rangle |\psi_{n_2 l_2 m_2}(2)\rangle$$

$$H_0|\Psi(1, 2)\rangle = (\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2})|\Psi(1, 2)\rangle$$

2.a) Acima, $|\Psi(1,2)\rangle$ denota o estado de dois elétrons, indicados por “1” e “2”. O espaço dos vetores de estado de 2 elétrons consiste do *produto tensorial* (\otimes) entre os espaços dos vetores de estado das partículas 1 e 2:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$$

$$\hat{1} = \hat{1}_1 \otimes \hat{1}_2$$

Átomo de Hélio

2.b) Estados e operadores de uma partícula (define-se notação simplificada):

$$|\psi(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle \equiv |\psi(1)\rangle |\chi(2)\rangle \equiv |\psi(1)\chi(2)\rangle$$

$$\hat{h}_1 \otimes \hat{1}_2 \equiv \hat{h}_1 \equiv h_1$$

– Operação e elemento de matriz:

$$\hat{h}_1 \otimes \hat{1}_2 |\psi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle = [\hat{h}_1 |\psi(1)\rangle] \otimes [\hat{1}_2 |\chi(2)\rangle] \equiv |\chi(2)\rangle h_1 |\psi(1)\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \psi(1) | \otimes \langle \chi(2) | \hat{h}_1 \otimes \hat{1}_2 |\psi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle &= \\ &= \langle \chi(2) | \hat{1}_2 |\chi(2)\rangle \otimes \langle \psi(1) | \hat{h}_1 |\psi(1)\rangle \equiv \langle \chi(2) | \chi(2)\rangle \langle \psi(1) | h_1 |\psi(1)\rangle \end{aligned}$$

Átomo de Hélio

2.c) *Aproximação Orbital* ou *Aproximação de Partícula independente*: consiste em escrever um estado de N partículas como produto de N estados de 1 partícula.

$$|\Psi(1, 2)\rangle = |\psi_{n_1 l_1 m_1}(1)\rangle \otimes |\psi_{n_2 l_2 m_2}(2)\rangle \equiv |\psi_{n_1 l_1 m_1}\rangle |\psi_{n_2 l_2 m_2}\rangle$$

3) Para descrever os estados eletrônicos do átomo de Hélio, faltam ainda dois ingredientes essenciais: o **spin** e o **Princípio de Pauli**.

Spin

Até aqui, o estado do elétron no átomo de hidrogênio foi caracterizado pelos números quânticos (n, l, m) , isto é, pela energia e momento angular orbital. O estado de qualquer elétron deve também levar em consideração o seu momento angular intrínseco – o *spin*.

1) Em princípio, o spin tem as mesmas propriedades do momento angular orbital, sendo que o elétron se caracteriza pelo número quântico principal de spin $s = 1/2$, havendo, portanto, duas projeções possíveis sobre o eixo de quantização: $m_s = -1/2$, $+1/2$. Utilizando a notação $|s = 1/2, m_s = +1/2\rangle = |+\rangle$ e $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle = |-\rangle$, teremos:

$$S^2 |+\rangle = \hbar^2 s(s+1) |+\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |+\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |+\rangle$$

$$S^2 |-\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |-\rangle$$

$$S_z |+\rangle = \hbar m_s |+\rangle = \frac{1}{2} \hbar |+\rangle$$

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

2) No entanto, o operador de spin não pode ser obtido pelo procedimento de quantização usual, *pois não tem análogo clássico*. Na formulação não relativística da Mecânica Quântica, o spin é introduzido de maneira *ad hoc*. Além disso, $s = 1/2$ é uma *propriedade intrínseca do elétron*, independente de qualquer interação.

Spin

3) Usualmente, escrevemos a Hamiltoniana de uma partícula no *espaço orbital*, pela quantização das coordenadas e momentos conjugados clássicos. O estado de uma partícula com spin é o produto tensorial entre os espaços vetorial e de spin (*espaço spin-orbital*):

$$\mathcal{E}_{SO} = \mathcal{E}_S \otimes \mathcal{E}_O$$

$$H \equiv \hat{1}_S \otimes H \quad S \equiv \hat{S} \otimes \hat{1}_O$$

$$[H, S] \equiv [\hat{1}_S \otimes \hat{H}, \hat{S} \otimes \hat{1}_O] = 0$$

4) Estado spin-orbital de 1 elétron:

$$|nlm; +\rangle = |nlm\rangle \otimes |+\rangle \equiv |nlm\rangle|+\rangle \quad |nlm; -\rangle = |nlm\rangle \otimes |-\rangle \equiv |nlm\rangle|-\rangle$$

Estado de Spin de Dois Elétrons

O momento angular de um sistema de partículas é dado pela soma dos momentos angulares individuais, $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 + \dots$. A soma (vetorial) de momentos angulares em Mecânica Quântica é um assunto fora do escopo da disciplina, mas será importante entendermos a soma dos spins de dois elétrons.

1) Sejam $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ três operadores de momento angular (orbitais ou de spin) quaisquer. Demonstra-se que os números quânticos principais j , j_1 e j_2 satisfazem a relação triangular

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

2) Ainda em relação ao exemplo $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$, demonstra-se que os números quânticos magnéticos (projeções sobre o eixo de quantização) somam-se algebricamente, como componentes vetoriais:

$$m_j = m_1 + m_2$$

3) Vamos considerar, agora, apenas o estado de spin de dois elétrons não interagentes. O estado global será o produto dos estados de spin individuais. A notação utilizada será:

$$\begin{array}{ccc} |1 : m_s\rangle \otimes |2 : m'_s\rangle & \equiv & |m_s m'_s\rangle \\ \text{estado} & \text{estado} & \text{estado do sistema} \\ \text{elétron 1} & \text{elétron 2} & \text{(2 elétrons)} \end{array}$$

Estado de Spin de Dois Elétrons

4) Os quatro estados de spin possíveis para o sistema de dois elétrons serão:

$$\begin{aligned} |1 : +\rangle \otimes |2 : +\rangle &\equiv |++\rangle \\ |1 : +\rangle \otimes |2 : -\rangle &\equiv |+-\rangle \\ |1 : -\rangle \otimes |2 : +\rangle &\equiv |-+\rangle \\ |1 : -\rangle \otimes |2 : -\rangle &\equiv |--\rangle \end{aligned}$$

5) Há um problema grave com dois dos estados acima, $|+-\rangle$ e $|-+\rangle$. O *Postulado de Simetrização* da Mecânica Quântica exige que não se possa distinguir partículas idênticas (ou indistinguíveis) por meio de um experimento. No estado $|+-\rangle$, o elétron 1 tem projeção $m_s = +\frac{1}{2}$ e o elétron 2 tem projeção $m_s = -\frac{1}{2}$. Portanto, se realizarmos uma medida do observável S_z , saberemos ter “encontrado” o elétron 1 se o resultado da medida for $+\hbar/2$, ou o elétron 2 se o resultado for $-\hbar/2$. Para respeitar o Postulado de Simetrização, tomaremos combinações lineares:

$$\begin{array}{l} |1 : +\rangle \otimes |2 : +\rangle \equiv |++\rangle \\ |1 : +\rangle \otimes |2 : -\rangle \equiv |+-\rangle \\ |1 : -\rangle \otimes |2 : +\rangle \equiv |-+\rangle \\ |1 : -\rangle \otimes |2 : -\rangle \equiv |--\rangle \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} |++\rangle \\ 2^{-1/2} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ 2^{-1/2} (|+-\rangle - |-+\rangle) \\ |--\rangle \end{array}$$

Estado de Spin de Dois Elétrons

6) Os estados anteriores podem ser agrupados de acordo com o spin total (soma dos spins individuais), $s = 0$ (singleto) e $s = 1$ (triplete):

$$\begin{array}{l}
 |++\rangle = |s = 1, m_s = +1\rangle \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) = |s = 1, m_s = 0\rangle \\
 |--\rangle = |s = 1, m_s = -1\rangle
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} |++\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |--\rangle \end{array}} \right\} \text{Tripleto } (s = 1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) = |s = 0, m_s = 0\rangle \quad \text{Singleto } (s = 0)$$

Nota: É fácil identificar os estados $|--\rangle$ e $++\rangle$ como componentes do tripleto, pois $m_s = m_{s1} + m_{s2}$. Assim, $m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$ para $|--\rangle$, e $m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ para $++\rangle$ (como $|m_s| \leq s$, esses estados não podem ser componentes do singleto, $s = 0$). Sabemos que os outros dois estados, $(|+-\rangle \pm |-+\rangle)$, ambos com $m_s = 0$, podem ser, em princípio, componentes do singleto ou do tripleto. Essa distinção pode ser realizada por uma propriedade de simetria (não demonstrada aqui): o estado do tripleto é *simétrico* (preserva o sinal) frente à permutação dos elétrons; o estado singleto é *antissimétrico* (troca o sinal) frente à permutação dos elétrons.

Princípio de Exclusão de Pauli

Como mencionado anteriormente, o *Postulado de Simetrização* exige que duas partículas “idênticas” não possam ser distinguidas por meio de uma observação experimental. Essa exigência se faz de maneira distinta para *bósons* (partículas com número quântico de spin inteiro, $s = 0, 1, 2, \dots$) e *férmions* (partículas com número quântico de spin semi-inteiro, $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$). Seja P_{ij} o operador que permuta as partículas i e j . O Postulado determina que a ação desse operador sobre um estado de N bósons preserve seu sinal, enquanto sua ação sobre um estado de N férmions troque seu sinal. Diz-se, portanto, que o estado bosônico é *simétrico* frente à operação de permutação, enquanto o estado fermiônico é *antissimétrico*:

$$P_{ij}|N \text{ bosons idênticos}\rangle = |N \text{ bosons idênticos}\rangle$$

$$P_{ij}|N \text{ fermions idênticos}\rangle = -|N \text{ fermions idênticos}\rangle$$

1) Produtos simétricos e antissimétricos frente à operação de permutação:

$$|\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_m(1)\rangle|\psi_n(2)\rangle + |\psi_m(2)\rangle|\psi_n(1)\rangle) \quad (\text{bosons})$$

$$|\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_m(1)\rangle|\psi_n(2)\rangle - |\psi_m(2)\rangle|\psi_n(1)\rangle) \quad (\text{fermions})$$

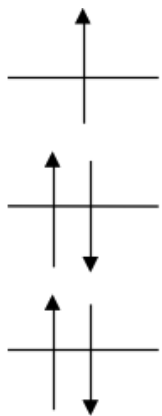
Princípio de Exclusão de Pauli

2) Do ponto de vista físico, a diferença mais importante entre férmions e bósons pode ser evidenciada pelo caso particular em que as partículas estão no mesmo estado individual, isto é, $|\psi_m\rangle = |\psi_n\rangle = |\psi\rangle$:

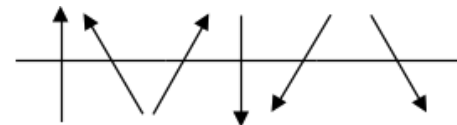
$$|\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi(1)\rangle|\psi(2)\rangle + |\psi(2)\rangle|\psi(1)\rangle) \equiv |\psi(1)\rangle|\psi(2)\rangle \quad (\text{bosons})$$

$$|\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi(1)\rangle|\psi(2)\rangle - |\psi(2)\rangle|\psi(1)\rangle) = 0 \quad (\text{fermions})$$

3) Assim, em um sistema físico de *férmions indistinguíveis*, duas partículas não podem encontrar-se no mesmo estado individual, resultado conhecido como *Princípio de Exclusão de Pauli*. Essa restrição não existe no caso de um sistema de bósons indistinguíveis, fazendo com que o estado fundamental de sistemas de férmions e bósons indistinguíveis sejam construídos de maneiras distintas, como indicado abaixo (a direção das setas denota projeções de spin m_s das partículas):



Estado fundamental de
 N férmions



Estado fundamental de
 N bósons

Átomo de Hélio: Estado Fundamental

Para construir o estado fundamental do átomo de He na aproximação orbital, vamos assumir que ambos os elétrons estejam no orbital 1s ($n = 1, l = 0, m = 0$) da hamiltoniana hidrogenóide. Desprezando o spin (por hora), teremos:

$$|\psi_{1s}(1)\rangle|\psi_{1s}(2)\rangle$$

É evidente que o estado orbital acima é simétrico frente à permutação dos elétrons, não satisfazendo o Princípio de Pauli. Porém, se multiplicarmos esse estado orbital simétrico por um estado de spin antissimétrico, obteremos um *estado global (orbital+spin) antissimétrico*. Como discutido anteriormente, o estado singleto ($s = 0$) tem essa propriedade. Utilizaremos a notação α e β para indicar os estados de spin individuais $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (| + - \rangle - | - + \rangle) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha(1)\beta(2)\rangle - |\beta(1)\alpha(2)\rangle) \quad [\text{singleto}]$$

Estado global (configuração eletrônica $1s^2$):

$$\begin{aligned} |\Psi(1, 2)\rangle &= |\psi_{1s}(1)\rangle|\psi_{1s}(2)\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha(1)\beta(2)\rangle - |\beta(1)\alpha(2)\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2)\rangle - |\psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2)\rangle) \end{aligned}$$

Átomo de Hélio: Estado Fundamental

Notação: será importante utilizar uma notação compacta. Assim, poderemos indicar o estado individual de spin β ($m_s = -1/2$) por uma barra, convencionando que a ausência da barra indica o estado individual α ($m_s = +1/2$). Explicitamente:

$$\begin{aligned} |\Psi(1, 2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_{1s}(1) \alpha(1) \psi_{1s}(2) \beta(2)\rangle - |\psi_{1s}(1) \beta(1) \psi_{1s}(2) \alpha(2)\rangle) \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2)\rangle - |\bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2)\rangle) \end{aligned}$$

Funcional da Energia: Obtivemos, acima, uma aproximação para o estado fundamental do átomo de He, cuja configuração eletrônica é $1s^2$ (dois elétrons, com spins opostos, no estado orbital individual $1s$). Assumindo que o estado global seja normalizado, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, poderemos escrever o funcional da energia na forma:

$$\begin{aligned} E_{1s^2} &= \langle \Psi(1, 2) | H | \Psi(1, 2) \rangle \\ &= \langle \Psi(1, 2) | h_1 | \Psi(1, 2) \rangle + \langle \Psi(1, 2) | h_2 | \Psi(1, 2) \rangle + \langle \Psi(1, 2) | V_{12} | \Psi(1, 2) \rangle \end{aligned}$$